

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬ-
НОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЮЖНО-РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ (НПИ) ИМЕНИ М.И. ПЛАТОВА»

На правах рукописи



Чумаков Андрей Алексеевич

ТЕХНОЛОГИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПРОПАНТОВ НА ОСНОВЕ
БУРОВОГО ШЛАМА ВОСТОЧНО-ЧУМАКОВСКОГО НЕФТЯНОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ

2.6.14 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Яценко Елена Альфредовна

Новочеркасск 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА РАСКЛИНИВАЮЩИХ АГЕНТОВ ДЛЯ НЕФТЕДОБЫЧИ	12
1.1 Виды и свойства синтезированных расклинивающих материалов	14
1.2 Обзор научных работ коллективов, занимающихся исследованиями в области пропантов.....	18
1.3 Особенности технологии алюмосиликатных пропантов	24
1.4 Выводы к главе 1, постановка цели и задач исследования.....	26
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	29
2.1 Объекты исследования	29
2.2 Методы исследований	31
2.2.1 Физико-химические и технологические методы исследования буровых шламов.....	31
2.2.4 Исследования свойств синтезированных алюмосиликатных пропантов	32
2.3 Выводы к главе 2	33
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ БУРОВЫХ ШЛАМОВ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПРОПАНТОВ НА ОСНОВЕ БУРОВОГО ШЛАМА	34
3.1 Исследования буровых шламов Морозовского и Восточно-Чумаковского месторождений	34
3.1.1 Физико-химические исследования буровых шламов (химический и фазовый и минералогический состав).....	34
3.1.2 Радиологические испытания буровых шламов Морозовского и Восточно- Чумаковского нефтяных месторождений и котельного шлака Новочеркасской ГРЭС	42
3.1.3 Исследования технологических свойств буровых шламов (влажность, плотность, пластичность)	45

3.2 Подбор оптимальных составов сырьевых смесей	54
3.2.1 Подготовка бурового шлама для синтеза модельных образцов.....	55
3.2.2 Подбор оптимального состава сырьевой смеси для синтеза качественных алюмосиликатных пропантов	58
3.2.3 Исследования влияния добавок-плавней на физико-механические характеристики синтезированных материалов	78
3.2.4 Исследование химического состава разработанной сырьевой смеси для синтеза алюмосиликатных пропантов	89
3.3 Применение способов математического моделирования для определения оптимального состава сырьевой смеси синтеза алюмосиликатных пропантов	90
3.4 Выводы к главе 3	93
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ОБЖИГЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПРОПАНТОВ НА ОСНОВЕ БУРОВОГО ШЛАМА	102
4.1 Исследование процессов, происходящих при обжиге алюмосиликатных пропантов, методом дериватографического анализа	102
4.2 Фазовые превращения, происходящие при обжиге алюмосиликатных пропантов на основе буровых шламов	114
4.3 Исследование микроструктуры синтезированных алюмосиликатных пропантов	122
4.4 Разработка лабораторной технологии синтеза алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама.....	133
4.4.1 Способы формования гранул алюмосиликатных пропантов	133
4.4.2 Выявление температурно-временных параметров обжига гранул алюмосиликатных пропантов	136
4.5 Изучение технических свойств гранул алюмосиликатных пропантов ...	140
4.5.1 Определение гранулометрического состава пропантов.....	140
4.5.2 Определение насыпной плотности пропантов.....	142

4.5.3 Определение сопротивления гранул алюмосиликатных пропантов при раздавливании.....	143
4.5.4 Определение растворимости пропантов в смеси кислот	145
4.5.5 Определение сферичности и округлости гранул алюмосиликатных пропантов	147
4.5.6 Определение растворимости алюмосиликатных пропантов в соляной кислоте.....	149
4.4 Выводы к Главе 4	151
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО ПРОПАНТА НА ОСНОВЕ БУРОВЫХ ШЛАМОВ	157
5.1 Разработка технологии алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама.....	157
5.2 Апробация разработанной технологии алюмосиликатных пропантов на основе буровых шламов	163
5.3 Экономические показатели производства и оценка конкурентноспособности алюмосиликатных материалов на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения	166
5.4 Выводы к Главе 5	168
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	170
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	172
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	203

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. В России добыча нефти производится горизонтальным бурением с применением гидравлического пласта. Бурение на глубину до 3000 м осуществляется вертикально, затем снаряд направляется параллельно горизонту и бурится нефте-носный пласт с последующим гидроразрывом. При выполнении горизонтального бурения под высоким давлением подаётся жидкость для гидроразрыва. При таком методе добычи образуется значительное количество техногенных отходов — буровых шламов (примерно 0,4 м³ на каждый метр пробуренной скважины). Их хранят в специально подготовленных шламбассейнах, которые занимают большие площади.

Использование бурового шлама для синтеза алюмосиликатных пропантов решает несколько проблем: переработка бурового шлама уменьшает загрязнение окружающей среды; сохраняются природные материалы, используемые в производстве пропантов; возможность установки синтеза пропантов непосредственно на месторождениях снижает логистические затраты и стоимость пропантов за счёт использования техногенных отходов в качестве сырья. Технология алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама актуальна для нефтедобывающей отрасли и производства керамических материалов.

В рамках тематики диссертационной работы были заключены и выполнены следующие контракты: соглашение с Российским научным фондом № 20-79-10142 «Разработка эффективной технологии синтеза алюмосиликатных пропантов с использованием отходов бурения нефтегазовых скважин Южного федерального округа» (2020-2023 гг.) и соглашение с Министерством образования и науки РФ № 075-15-2022-1111 (2022-2024 гг.).

Степень разработанности темы. Хотя существует много работ о расклинивающих материалах (пропантах) с использованием различных промышленных отходов, ресурсосберегающая технология алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама (более 80 мас. %) не реализована ни в России,

ни за рубежом. Доказана эффективность использования бурового шлама и модифицирующих добавок (порошок стекла, технический глинозём марки ГК и фторид натрия) для улучшения свойств синтезированного алюмосиликатного пропанта.

Решением, не применяемым ранее, является разработка алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения (более 80 мас. %), модифицированного порошком стекла, технических глиноземом марки ГК и фторидом натрия, и получение на их основе пропантов, обладающих повышенными качественными характеристиками.

Цель работы: разработка ресурсосберегающей технологии алюмосиликатных пропантов на основе буровых шламов нефтяных месторождений Южного федерального округа.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

- разработка состава и температурно-временного интервала синтеза алюмосиликатных пропантов на основе буровых шламов;
- установление влияния компонентов сырьевой смеси на формирование структуры и фазового состава алюмосиликатных пропантов;
- исследование влияния макро- и микроструктуры на свойства синтезированных алюмосиликатных пропантов;
- разработка технологии алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама и модифицирующих добавок, позволяющая синтезировать гранулы повышенных качественных характеристик.

Научная новизна работы.

Установлены основные закономерности синтеза алюмосиликатных пропантов на основе отхода добычи нефти – бурового шлама (не менее 80 мас. %), заключающиеся в совместном влиянии упрочняющей и легкоплавкой добавок (технического глинозема и стеклобоя) на температурно-временные параметры синтеза, структуру и прочность синтезируемых материалов. Показано, что введение оксида алюминия (1-6 мас. %) и стеклобоя (10-30 мас. %) приводит к снижению температуры синтеза с 1300 до 1100 °С, образованию кристаллов

первичного муллита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (12,0-15,0 мкм), формированию и росту кристаллов волластонита (13,0-15,0 мкм), появлению стеклофазы (до 31 %) и началу рекристаллизации вторичного муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (15,0-18,0 мкм) и повышению прочности пропантов до 43,5 МПа.

Выявлено влияние легкоплавкой добавки фторида натрия на процессы структурообразования алюмосиликатных пропантов, заключающиеся в том, что при ее введении в состав смеси (1-4 мас. %) происходит повышение количества расплава (до 44 %), интенсификация рекристаллизации и рост из него игольчатых кристаллов вторичного муллита (25,0-75,0 мкм), создающих совместно с кристаллами волластонита (20,0-80,0 мкм) армированный алюмосиликатный каркас. Сформировавшаяся муллитово-волластонитовая стеклокристаллическая структура материала с соотношением кристаллической и стекловидной фаз 56:44 и содержанием муллита 23,5 % способствует повышению прочности синтезируемого материала до 73,6 МПа.

Показано, что повышение количества добавки плавня NaF от 4,0 до 4,5 мас. % приводит при обжиге к повышению количества расплава, растворению в нем кристаллов волластонита, муллита, кварца и соответственному повышению содержания стеклофазы (до 51 %), при этом соотношение кристаллической и стекловидной фаз составляет 49:51, что приводит к формированию пор закрытого типа размером 20-70 мкм и вспениванию пропанта за счет невозможности улетучивания газов, образовавшихся в результате разложения органических, карбонатных и сульфатных примесей.

Теоретическая и практическая значимость работы: Сформулированы теоретические представления о принципах разработки технологии алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама, модифицированного добавками стеклобоя, технического глинозема и фторида натрия, заключающиеся в разработке стадий подготовки сырья (очистка, дробление, помол) и стадий синтеза гранул алюмосиликатных пропантов (смешение компонентов, грануляция, обжиг при заданном температурно-временном интервале, рассев по фракциям).

Дополнены теоретические представления о процессах структуро- и фазообразования алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама, модифицированного добавками стеклобоя, технического глинозема и фторида натрия, заключающихся в образовании кристаллов первичного муллита и волластонита при введении в состав сырьевой смеси технического глинозема и постепенной рекристаллизации из расплава кристаллов вторичного муллита с последующим их ростом и образованием прочного алюмосиликатного каркаса совместно с кристаллами волластонита.

Разработан оптимальный состав для синтеза алюмосиликатных пропантов, впервые содержащий более 80 мас. % бурового шлама, мас. %: буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 83, стеклобой марки БТ-1 – 17, технический глинозем марки ГК – 5 (сверх 100), порошок фторида натрия – 4 (сверх 100).

Разработана ресурсосберегающая технология алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама и стеклобоя марки БТ-1, модифицированные добавками технического глинозема и фторида натрия, включающая температурно-временные параметры обжига – 20 мин при 1100 °С и обеспечивающая получение пропантов с повышенными технико-эксплуатационными характеристиками: фракция – 12/18 (96,2 %), насыпная плотность – 1740 кг/м³, сопротивление при раздавливании – 20,2 %, растворимость в смеси соляной и фтороводородистой кислот – 2,6 %, растворимость в соляной кислоте – 0,4 %, округлость/сферичность – 0,8/0,9.

Показано положительное влияние барита (BaSO₄) на повышение в 2,5 раза химической стойкости синтезируемых пропантов к соляной кислоте, добавляемой в качестве ингибирующей добавки к буровым растворам (растворимость 0,4 % в сравнении с требованием по ГОСТ Р 51761-2013 «Пропанты алюмосиликатные. Технические условия» – 1,0 %).

Совместно с ООО НПП «Ростовская буровая компания» (г. Аксай, Ростовская область, Россия) разработан и утвержден технологический регламент на ресурсосберегающую технологию синтеза алюмосиликатных пропантов.

Технология основана на использовании бурового шлама и модифицирующих добавок и включает следующие стадии: сушка при 105 °С (буровой шлам и стеклобой); дробление до размера частиц 25–30 мм (буровой шлам) и 10–15 мм (стеклобой); тонкий помол до размера частиц 0,25 мм (буровой шлам и стеклобой); отвешивание компонентов в заданных пропорциях; смешение компонентов (буровой шлам, стеклобой, технический глинозём, фторид натрия); грануляция; рассев полученных гранул по фракциям; обсыпка гранул пропантов тонкодисперсным каолином; обжиг во вращающейся печи при температуре 1100 °С в течение 20 минут; итоговый рассев по фракциям.

Методология работы и методы исследований. Методологическую основу диссертации составляет комплексный анализ применения буровых шламов в производстве силикатных материалов. Идея работы основана на результатах анализа фундаментальных и прикладных исследований отечественных и зарубежных учёных, изучающих возможность использования бурового шлама в качестве модифицирующей добавки (5–20 мас. %) для улучшения технологических свойств синтезируемых пропантов (Т. В. Вакалова, А. Г. Адилов и др.).

Свойства алюмосиликатных пропантов исследованы с помощью рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (XRF), рентгенофазового анализа (РФА), дифференциально-термического анализа (ДТА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Технологические характеристики пропантов проверены по ГОСТ Р 51761-2013.

Положения, выносимые на защиту:

1. Оптимальный состав и температурно-временной интервал синтеза алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама, являющегося основным компонентом сырьевой смеси;
2. Закономерности формирования фазового состава, макро- и микро-структуры алюмосиликатных пропантов в зависимости от типа (упрочняющие и легкоплавкие) и вида (технический глинозём, стеклобой, фторид натрия) модифицированной добавки;

3. Ресурсосберегающая технология алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама и модифицирующих добавок (технический глинозем, стеклобой, фторид натрия).

Степень достоверности полученных результатов. Результаты работы достоверны, что подтверждается использованием современных методов исследования и высокотехнологичного оборудования на базе Центра коллективного пользования «Нанотехнологии» и лаборатории «Рециклинг отходов топливной энергетики» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М. И. Платова. Полученные результаты согласуются с традиционными научными представлениями, общепризнанными фактами и работами различных научных коллективов.

Апробация и публикации по теме работы. Основные положения и результаты работы были доложены на международных научно-технических конференциях: «Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении 2020» (ICMTMTE 2020) (г. Севастополь, 2020), International Conference on Intelligent Manufacturing and Materials 2021 (IMM 2021) (г. Ялта, 2021), «Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении 2021» (ICMTMTE 2021) (г. Севастополь, 2021), «Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении 2022» (ICMTMTE 2022) (г. Севастополь, 2022), XVIII Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2022), «Пром-Инжиниринг 2022» (International Conference on Industrial Engineering 2022) (г. Сочи, 2022), «Строительство, архитектура и техносферная безопасность» (The International Conference on Construction, Architecture and Technosphere Safety) (г. Сочи, 2022), III Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Актуальные вопросы современного строительства промышленных

регионов России» (г. Новокузнецк, 2022), XIX Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2023).

Внедрение результатов работы. Апробация технологии синтеза и разработанных алюмосиликатных пропантов осуществлялась ООО НПП «Ростовская буровая компания» на Леоновском газоконденсатном месторождении, о чем свидетельствует акт апробации и технологический регламент.

Публикации по теме диссертации. Результаты диссертации опубликованы в 19 научных работах, в том числе 4 – в российских журналах, входящих в перечни рецензируемых научных изданий и международных реферативных баз данных, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России; 4 – в иных изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science. Получен патент на изобретение РФ.

Личный вклад. Автор теоретически обосновал и экспериментально подтвердил возможность использования бурового шлама в качестве основного сырья (более 80 мас. %), модифицированного порошком стекла, техническим глинозёмом марки ГК и фторидом натрия, для получения алюмосиликатных пропантов с улучшенными технологическими характеристиками. Были разработаны технологические решения и состав алюмосиликатного пропанта на основе бурового шлама. Результаты работы были апробированы и внедрены, в том числе при участии автора.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, пять глав, список литературы и приложения. Диссертация изложена на 220 страницах машинописного текста, включающего 69 таблиц, 52 рисунка, список литературы из 240 источников, 6 приложений.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА РАСКЛИНИВАЮЩИХ АГЕНТОВ ДЛЯ НЕФТЕДОБЫЧИ

На сегодняшний день нефтегазодобывающая отрасль столкнулась с проблемой сохранения прежнего уровня добываемых углеводородов. До настоящего времени данная проблема решалась путем освоения новых месторождений с глубинным залеганием нефти (3500-4500 м). Такие месторождения в Российской Федерации расположены обычно на территории Западной Сибири. Однако, большинство месторождений уже практически опустошены или же находятся в поздней стадии разработки, требующей большого количества финансовых вложений.

Одним из способов поддержания уровня нефтедобычи и увеличения нефтеотдачи сложных скважин является применение инновационных технологий нефтяной отрасли. В связи с этим в Российской Федерации используется метод гидравлического разрыва нефтяного пласта (ГРП).

ГРП представляет собой процесс, при котором давление расклинивающей жидкости воздействует на породу пласта вплоть до ее разрушения с последующим возникновением трещины. Данный процесс увеличивает проницаемость призабойной зоны путем расчленения породы нефтяного пласта или дальнейшего расширения естественных трещин [1].

Метод ГРП заключается в создании и последующем расширении трещин в нефтеносном пласте. Для этого на забое скважины с помощью жидкости гидроразрыва создают высокое давление, которое значительно превышает горное давление и прочность породы пласта. Затем в образованные трещины под давлением подают расклинивающий агент, который удерживает трещину после снятия давления. На рисунке 1.1 представлена типовая схема проведения гидравлического разрыва пласта [2, 3].

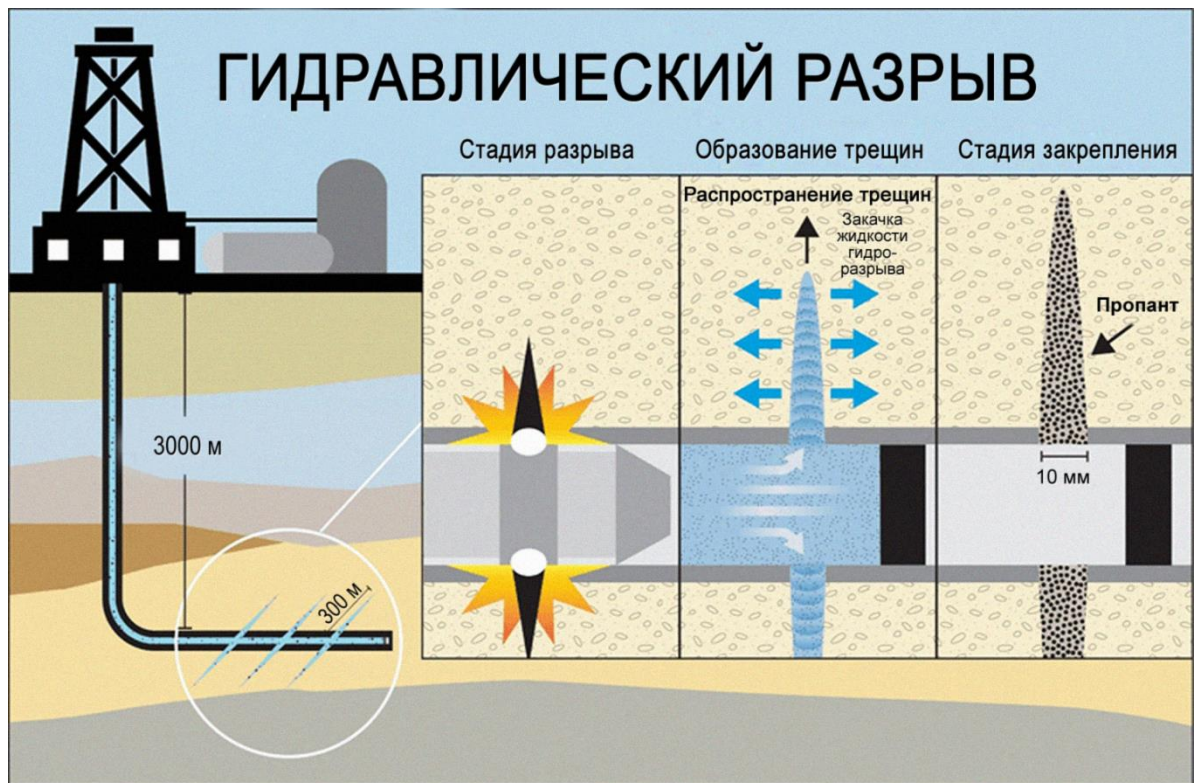


Рисунок 1.1 – Гидроразрыв пласта

Основываясь на условиях эксплуатации скважин, были определены основные требования к расклинивающим агентам: высокая механическая прочность (не менее 10000 psi или же 68,9 МПа); кислотостойкость; невысокая насыпная и истинная плотность (для предотвращения оседания расклинивающих агентов в процессе закачки их в пласт); высокая степень сферичности и округлости (для повышения нефтеотдачи разрабатываемой скважины) [4-11].

Выбор типа используемого пропанта является важным не только экономическим, но и техническим решением, от которого напрямую зависит дебит скважины и стоимость ее выработки. Основным результатом ГРП является максимальная производительность скважины, но с минимальными затратами на проведение самого гидравлического разрыва [5].

В настоящее время в качестве расклинивающих материалов при добыче нефти методом ГРП используются следующие материалы:

1. Природный кварцевый песок;
2. Пропанты с полимерными покрытиями;

3. Магнезиально-силикатные пропанты (на основе серпентинитов, оливинитов и дунитов);
4. Алюмосиликатные пропанты (на основе бокситов, высокоалюминатного сырья и каолинитов).

Широкое применение в качестве расклинивающего материала изначально получил кварцевый песок. Он пригоден для всех видов пластов, обладает большой доступностью и имеет невысокую стоимость. Однако песок имеет ряд недостатков: он разрушается при давлении 28 МПа, что ограничивает его применение на большой глубине; может проникать в рыхлые породы нефтяных пластов; при некачественной очистке и просеивании мелкие частицы могут попасть в состав, что ухудшает проводимость упаковки пропанта [12–16].

Эти недостатки кварцевого песка стимулировали поиск новых расклинивающих материалов с улучшенными технико-эксплуатационными характеристиками. Именно такими материалами и стали пропанты. Рассмотрим их виды и свойства подробнее [12–18].

1.1 Виды и свойства синтезированных расклинивающих материалов

Пропанты по внешнему виду представляют собой гранулы диаметром 0,5-1,2 мм, где каждая гранула – это элементарное изделие, полученное высокотемпературным обжигом смеси глинозема и кремнезема при температуре 1300-1600 °С. В связи с этим принят усредненный химический состав получаемых гранул, показанный в таблице 1.1 [19-29].

Таблица 1.1 – Усредненный химический состав пропантов

Среднее содержание оксидов в пропантах, мас. %			
Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
15,0-45,0	50,0-65,0	4,5-5,0	4,5-5,0

Важнейшими характеристиками пропантов, на которые делается упор при их выборе в нефтедобыче, традиционно считаются: прочность, размер зерен, сферичность и окатанность, плотность, пористость и кислотостойкость.

Нормы для различных фракций основных технологических характеристик представлены в таблице 1.2 [30, 31].

Таблица 1.2 – Характеристики фракций пропантов

Показатель	Норма для фракции					
	10/14	12/20	12/18	16/20	16/30	20/40
Насыпная плотность, кг/м ³ , не более	1900	1900	1900	1900	1900	1900
Сопротивление раздавливанию (массовая доля разрушенных гранул), %, не более	25	25	25	25	25	10
Прочность на сжатие, p.s.i. (МПа)	7500 (52)	10000 (69)	10000 (69)	10000 (69)	10000 (69)	10000 (69)
Растворимость в кислотах, %, не более	8	8	8	8	8	8
Сферичность, не менее	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Округлость, не менее	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7

Как было упомянуто ранее, при выборе пропанта основное внимание уделяется его механической прочности. Она определяется долей разрушенных гранул под воздействием давления, которое характеризует давление смыкания пластов в природе. При углублении в пласт давление обычно увеличивается на 10-19 МПа. В связи с этим для эффективной добычи на разных глубинах используются различные расклинивающие материалы: до 2500 м – кварцевый песок; 2500-3500 м – пропанты средней прочности; свыше 3500 м – высокопрочные пропанты [32–39].

На сегодняшний день в мире нефтедобывающими компаниями используются синтетические пропанты, поверхности которых покрываются смолой. Данная пленка повышает прочность гранул пропанта и препятствует выносу расклинивающего материала из образовавшейся трещины гидроразрыва [35-39].

Основные характеристики пропантов, применяемых на сегодняшний день в нефтедобывающей отрасли, представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Физико-механические характеристики пропантов

Параметр	Вид пропанта			
	Искусственные			Природные
	Сверхпрочные	Средней плотности	Легкие	
1	2	3	4	5
Сырьевые материалы	боксит	смесь боксита и каолина	каолин	песок
Химический состав, мас. %: Al ₂ O ₃	83,0	72,0	51,0-48,0	–

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3	4	5
SiO ₂	5,0	13,0	45,0-48,0	97,0
TiO ₂	3,5	4,0	2,0	–
Fe ₂ O ₃	7,0	10,0	1,0	–
Проч.	1,5	1,0	1,0	–
Прочность на сжатие, МПа, не более	100	85	52-70	28
Истинная плотность, кг/м ³	3560	2700-3270	2700	2700
Насыпная плотность, кг/м ³ , не более	1850-2000	1570-1850	1570	–
Сферичность	0,9	0,9	0,9	< 0,7
Растворимость в кислотах, %	3,5	4,5	1,7	–

В современной нефтедобывающей отрасли активно используют керамические и полимерные пропанты. Далее более подробно остановимся на каждом из видов [40-56].

Легковесные кремнеземистые пропанты. Для получения такого пропанта используют, как правило, кварцевый песок (90,0-99,5 мас. %) и портландцемент (0,5-10,0 мас. %). Насыпная плотность полученного материала составляет 1300 кг/м³, что относит их к ультралегковесным, а прочность составляет 68,95 МПа [47-50].

Легковесные магниисиликатные пропанты. При использовании метасиликата магния и оксида титана получается пропант с насыпной плотностью 1200 кг/м³ и прочностью 34,47 МПа. Однако данный продукт не рекомендуется использовать при ГРП, так как при обжиге происходит их частичное разрушение. В связи с этим необходимо в такую сырьевую смесь вводить различные модифицирующие добавки, которые способствуют удорожанию производства [51, 52].

Керамические пропанты, которые получают из метасиликата кальция или магния путем последовательного измельчения, грануляции и обжиге при температурах 1215-1290 °С. Измельченный силикат обычно смешивается с различными модифицирующими добавками (TiO₂, ZrSiO₄, Fe₂O₃, глиной и др.). У полученных пропантов наблюдается высокая насыпная плотность (до 1700 кг/м³) и малая прочность (38,61 МПа), что ограничивает их применение в нефтедобыче [51].

Пропанты на основе дунита (45,0-55,0 мас. %), состоящего из оливина (10,0-15,0 мас. %) и кварцевого песка (25,0-35,0 мас. %), и связующей добавки

(2,0-5,0 мас. %). Обжиг такой сырьевой смеси проводится при 1200-1300 °С. Синтезированные гранулы обладают средней насыпной плотностью (до 1400 кг/м³) с высокой прочностью до 58,61 МПа [53].

Магнийсодержащие керамические пропанты, так как они имеют высокую прочность около 61,36 МПа и низкую насыпную плотность – 1200 кг/м³. Основным сырьем для производства такого пропанта служат материалы носители MgO и кварцполевошпатные пески. Обжиг получаемых гранул необходимо проводить при 1300 °С [52, 53].

Пропанты на основе полимерных материалов и с дополнительной пленкой полимера на поверхности гранулы пропанта. Это связано с тем, что одной из основных проблем нефтедобычи является вынос расклинивающих материалов из трещины гидроразрыва в скважину. Проведенными практическими испытаниями было доказано, что вынос 20 % пропантов приводит к целому ряду негативных последствий: увеличение промывок скважины, удорожание ремонтных операций, износ и выход из строя электроцентробежных погружных насосов, сокращение нефтеотдачи скважины из-за уменьшения толщины трещины или прерывания продуктивной зоны скважины [54].

Полимерные пропанты. Способ их получения заключается в получении олигоциклопентадиенов нагревом до 150-220 °С дициклопентадиенов и выдержки при данных температурах в течение 15-360 мин с плавным охлаждением до 25-50 °С и введением в полученную смесь следующих компонентов: стабилизаторов (трис(4-трет-бутил-3-гидрокси-2,6-диметилбензил)изоцианурат), инициаторов (ди-трет-бутилпероксид) и катализатора. В процессе полимеризации получают пропанты, имеющие округлость и сферичность не менее 0,9 для 80 мас. %, средний размер гранул составляет 0,25-1,1 мм, насыпная плотность составляет до 1000 кг/м³ при достаточно высокой прочности – 52,40 МПа. Однако такие пропанты не рекомендуется применять для глубин свыше 3500 м [55].

Пропанты с затвердевающим полимерным покрытием. Оно наносится на поверхность методом газофазной поверхностной полимеризации из циклического ди-п-ксилилена. Суть этого метода заключается в том, что в вакууме молекулы п-цоклофана проходят через пиролизную зону при температуре 600 °С и превращаются в активный интермедиат, который конденсируется и полимеризуется на холодной поверхности пропанта. Прочность получаемых гранул составляет 62,05 МПа при насыпной плотности 1350 кг/м³ [56].

1.2 Обзор научных работ коллективов, занимающихся исследованиями в области пропантов

На сегодняшний день в мире достаточно много научных коллективов занимаются исследованиями в области получения пропантов. Далее приведен перечень научных коллективов, занимающихся разработкой пропантов на основе различных сырьевых материалов: Египетский научно-исследовательский институт нефти (EPRI), Каир, Египет (руководитель – М. Аб Эль-Кадер); Научно-исследовательский институт энергетической безопасности, Уэльс, Великобритания (руководитель – Кавадонга Корреас); Хьюстонский университет, Техас, США (руководитель – Кайи Чжан); Варшавский технологический университет, Варшава, Польша (руководитель – Джоанна Шиманска); Университет Гуанси, Гуанси, Китай (руководитель – Цин ТанГо-хуэй); Университет науки и техники, Сиань, Китай (руководитель – Сюлань Ву); Наньнинский университет, Китай (руководитель – Лепин Лю); Университет Луисвилла, Луисвилл, США (руководитель – Д. Ж. Смит); Томский политехнический университет, Томск, Россия (руководитель – Т.В. Валакалова); Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия (руководитель – Г.А. Адилов) [57-72].

Для получения полной картины мировых и отечественных исследований в данной области необходимо остановиться подробнее на исследованиях основных научных коллективов.

Научный коллектив *Египетский научно-исследовательский институт нефти (EPRI) (Каир, Египет)* под руководством М. Аб Эль-Кадера занимается получением пропантов на основе местных сырьевых материалов: низкосортный каолин из района Красного моря, кварцевый песок из Эль-Заафараны, доломит из Джабаль Атака, известняк из Эль-Минии и ильменит из Абу-Галки. Карьеры используемых материалов расположены к югу от Восточной пустыни, находящейся в Египте. Бентонит натрия был приобретен дополнительно Египетским научно-исследовательским институтом нефти (EPRI). В ходе исследований были получены гранулы диаметром 1,0-1,7 мм с прочностью 51,71 МПа при кажущейся плотности 2580 кг/м³ [57].

Коллектив *Научно-исследовательского института энергетической безопасности (Уэльс, Великобритания)* под руководством Ковадонга Корреас долгое время занимается получением пропантов на основе силикатно-кальцевого цемента. Основным сырьем для получения пропантов такого типа служит CaCO₃ марки ACS, Si(OH)₄ и коллоидальный SiO₂, приобретенные у SigmaAldrich и использующиеся без каких-либо изменений. Кроме этого, применялась деионизированная вода и CO₂ с чистотой 99,99 %. Для исследования пропант был получен CARBO Ceramics, Inc., состоящий из алюмосиликата. Диапазон размеров частиц составлял 60-700 мкм (средний размер – около 370 мкм) и плотностью 1570 кг/м³. В результате исследований были получены образцы прочностью 54,47 МПа и плотностью 2700 кг/м³ [58].

Научный коллектив *Варшавского технологического университета (Варшава, Польша)* под руководством Джоанны Шиманска занимается синтезом пропантов на основе суглинистых материалов. Для исследований использовалась смесь сырого боксита (60,0 мас. %), каолина (20,0 мас. %) и глины (20,0 мас. %). Такие пропорции обусловлены высокой механической прочностью боксита, соотносящейся с наибольшим содержанием глинозема. Каолин и глина уменьшают усадку пропанта в процессе спекания, тем самым предотвращая распространение напряжений внутри материала. Каолин также увеличивает диспергируемость порошка, что является важным для обработки

различных видов глин. Глины служили пластификаторами в процессе формирования гранул пропантов. В результате исследований были получены образцы прочностью 51,22 МПа и плотностью 2320 кг/м³ [59].

Коллектив ученых *Хьюстонского университета (Техас, США)* под руководством *Кайи Чжан* исследовал возможность использования цеолита в качестве расклинивающего материала. В качестве основного сырья был выбран силикалит-1, представляющий собой SiO₂ – изоморф цеолита (ZSM-5). В результате исследований были получены образцы прочностью 62,52 МПа и плотностью 2420 кг/м³ [60].

Коллектив ученых из *Университета Гуанси (Гуанси, Китай)* под руководством *Цин Тан Го-Хуэй* разрабатывает пропанты на основе неорганического полимера методом отверждения суспензий. Основным сырьем для получения таких пропантов были выбраны шлак и жидкое стекло. Шлак и кремнезем поставлялись компанией Chengde Company, расположенной в Китае. Объемная плотность полученных гранул составляла 1780 кг/м³, а насыпная – 1240 кг/м³, что существенно ниже объемной плотности кварцевого песка (2650 кг/м³) и керамического пропанта (2700-3600 кг/м³) [61].

В *Институте исследований энергетической безопасности (ESRI) (Великобритания)* под руководством *Александра Ширина* много лет проводятся исследования по получению полимерных пропантов. Основным сырьем для данных пропантов служат карбоновые кислоты: 1,1-метилимидазол, эпоксирезин марки DER-332, 2-пропанол, ацетон и карболит (размеры зерен ~ 1000 мкм). Все сырьевые материалы использовались в исходном виде.

Полученный покрытый смолой пропант не будет сшит или полностью отвержден перед закачкой в скважину. Используемым гранулам требуется повышенное давление и температура для сшивания по месту добычи. Полимерное покрытие также образует мостик между частицами пропанта, который разрушается при низких значениях кислотности жидкости гидроразрыва. В проведенных исследованиях предлагается новая концепция в разработке новых

расклинивающих материалов, которые возможно использовать при больших глубинах добычи нефти [62].

Коллектив *Наньнинского университета (Китай) под руководством Лепин Лю* на сегодняшний день является ведущим коллективом, исследующим возможность применения буровых отходов в качестве добавки в сырьевую смесь пропантов и исследовании реологических свойств получаемых расклинивающих материалов. В своем исследовании ученые применяли метакаолин марки МК и заполнитель марки Fuller-FS. МК получали лабораторным путем при прокаливании каолина, речной песок собрали в пойме реки Гуанси-Хуншуй.

В проводимых исследованиях было изучено влияние заполнителя Fuller-FS на получаемый пропант MGGM путем анализа их реологии, усадки при сушке, прочности и микроструктуры. В результате получено, что заполнитель Fuller-FS играет важную роль в получении пропантов на основе метакаолина, так как оказывает положительное влияние на реологические свойства, усадку при сушке и прочностные характеристики. Кроме этого снижается предел текучести при добавлении в состав мелких частиц заполнителя. Повышение содержания заполнителя увеличило содержание натрия в структуре используемых гелей, что привело к увеличению «химически связанной» воды, которая необходима для усадки. Кроме этого, постоянная величина концентрации активатора улучшила упаковку частиц и увеличила содержание кремния в образцах, тем самым повысила их прочность [63-65].

Коллектив *Университета науки и техники (Сиань, Китай) под руководством Сюлань Ву* занимается возможностью использования золы-уноса в получении керамических пропантов, обладающих низкой плотностью и высокой прочностью, на основе муллита. Используемая зола-уноса доставлялась из Внутренней Монголии, расположенной в Китае. Главной отличительной чертой золы было повышенное содержание глинозема. Кажущаяся плотность пропантов на основе летучей золы составляет 2610 кг/м^3 , что значительно меньше традиционных пропантов – $2800\text{-}3400 \text{ кг/м}^3$ [66, 67].

Коллектив ученых из *Национально-исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия)* под руководством Т.В. Валакаловой ведет исследования о возможности каолина в качестве основного сырья для получения алюмосиликатных пропантов. В качестве исходного алюмосиликатного сырья использовался каолиновый концентрат. В таблице 1.5 представлены свойства фракции пропанта 16/20 из прокаленного каолина без добавок.

Таблица 1.5 – Свойства фракции пропанта 16/20 из прокаленного каолина без добавок (давление разрушения гранул – 51,71 МПа или 7500 psi).

Фракция пропанта	Свойства пропанта в зависимости от температуры обжига гранул, °С				Фазовый состав пропантов при температуре обжига 1450 °С.		
	1400		1450				
	Объемная плотность, г/см³	Количество разрушенных гранул, %	Объемная плотность, г/см³	Количество разрушенных гранул, %	Муллит	Кристобалит	Аморфная фаза
Температура предварительного прокаливания каолина – 900 °С.							
16/20	–	–	1,38	39,9	50,4	3,2	46,4
Температура предварительного прокаливания каолина – 980 °С.							
16/20	1,55	23,5	1,62	10,0	54,3	23,0	22,7
Температура предварительного прокаливания каолина – 1000 °С.							
16/20	–	–	1,63	13,6	54,5	17,2	27,3

Обычно прочность пропантов существенно возрастает при повышении температуры предварительного прокаливания каолина с 900 °С до 980 °С (таблицу 1.5). Более того, если температура прокаливания каолина составляет 980 °С, а температура обжига гранул – 1450 °С, то можно получить расклинивающие наполнители, способные выдерживать разрушающее давление сжатия до 70 МПа [68].

Помимо этого, коллектив Т.В. Валакаловой ведет исследования по возможности использования отходов бурения для получения высокопрочных пропантов на основе композиций огнеупорного глинистого сырья с природными материалами (железная руда, боксит) и техногенными компонентами (технический глинозем, пиритные огарки). В результате полученные пропанты должны обладать повышенными требованиями. Также использование указанного сырья будет способствовать улучшению экологической ситуации, экономии природных ресурсов и снижению материальных затрат на хранение отходов [68-71].

Научный коллектив *Южно-Уральского государственного университета (Челябинск, Россия)* под руководством Г.А. Адилова долгое время ведет работы по изучению возможности синтеза магнезиально-кварцевых пропантов на основе шлаков доменного производства с добавками недефицитного сырья – кварцита и магнезита. Исходным сырьем служил отвальной доменный шлак.

Пропанты, прошедшие обжиг, в течение 10 минут просеивали на лабораторных виброситах через набор сит с размерами ячеек: 12 и 20, 16 и 20, 16 и 30, 20 и 40, 40 и 70. Пропанты, оставшиеся на верхнем сите или прошедшие через нижнее сито, отбрасывались, а остальные подвергались дальнейшим испытаниям. Всего было проведено восемь серий испытаний по две параллельные навески при разных удельных давлениях, МПа: 51,7, 68,9 и 86,1. Результаты испытаний прочности представлены в таблице 1.6 [72, 73].

Таблица 1.6 – Прочностные испытания полученных пропантов

Давление, МПа	Фракция, мм	Допустимое количество разрушенных гранул пропанта в соответствии с ГОСТ 51761-2013, %	Фактическое количество разрушенных гранул пропанта, %
34,5	0,63-1,0	10	3
	1,0-1,6	15	4
51,7	0,63-1,0	15	10
	1,0-1,6	20	11
68,9	0,63-1,0	20	9
	1,0-1,6	25	19
86,1	0,63-1,0	–	20

Полученные пропанты соответствуют требованиям ГОСТ 51761-2013 «Пропанты алюмосиликатные. Технические условия» и могут использоваться в нефтедобыче [72, 73].

Таким образом, в ходе анализа достижений научных коллективов было выяснено, что они рассматривают конкретные технологии применения отходов бурения для керамических пропантов, для улучшения их свойств, но не рассматривают применение таких отходов в качестве основного сырья для синтеза пропанта. Следовательно, разработка технологии алюмосиликатных пропантов на основе буровых шламов, предлагаемая в диссертационном исследовании, является уникальной.

1.3 Особенности технологии алюмосиликатных пропантов

Как было описано в пункте 1.1 Главы 1 стандартно в компонентный состав алюмосиликатных пропантов в различных заданных соотношениях входят глинозем и кремнезем. Они определяют конечные технико-эксплуатационные характеристики синтезированных пропантов, так глинозем придает прочность, а кремнезем – эластичность при формовании [6, 74-78].

Традиционно пропанты изготавливают из каолинов (поставщики каолинита и других глинистых минералов, которые играют важную связующую роль и служат источником образования муллита при обжиге) и бокситов (поставщики глинозема, упрочняющих алюмосиликатный каркас за счет синтеза корунда и вторичного муллита). В качестве же добавок используются отходы различного типа: буровые шламы, белитовый шлам, зола сжигания углей, шламовые отходы глиноземистого производства, шлаки металлургических производств [74-76, 79-84].

Кроме данных сырьевых материалов также в состав традиционных пропантов вводятся различные модифицирующие добавки для корректировки условий производства. Среди них наиболее популярными являются следующие: SiC и TiC , Si_3N_4 и TiN , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, соединения типа Sialon (высокотемпературный керамический материал на основе четырех фаз системы Si-Al-O-N), ферромарганец, силикомарганец и т.д. Однако, для пропантов на основе бокситов для упрочнения каркаса и повышения прочностных характеристик вводятся CaO и MnO_2 . При их добавлении образуется низкотемпературная жидкая фаза, что позволяет снизить температуру спекания бокситов с 1900°C до 1200°C . Кроме того, CaO и MnO_2 в количестве 2,0 мас. % уменьшают массовую долю разрушенных гранул пропантов за счёт упрочнения структуры благодаря модифицирующему переходу муллита в игольчатый габитус [85–87].

В настоящее время в мире ведутся исследования по расширению ассортимента сырьевой базы для получения пропантов с повышенными качествен-

ными характеристиками. Для этих целей в качестве сырья научные коллективы используют клиноэнстатит, форстерит, кордиерит, силлиманит и т.д. [88-92].

Традиционно технология алюмосиликатных пропантов состоит из следующих стадий:

1. Подготовка исходного сырья (дробление, предварительное прокаливание для удаления адсорбированной и химически связанной влаги, дробление и тонких помол до размера частиц не более 63 мкм);
2. Грануляция в грануляторах интенсивного или тарельчатого типа со связующим (раствор КМЦ, метилцеллюлозы, лингосульфатов, органическое связующее с соляной, плавиковой и серной кислотами и т.д.);
3. Сушка гранул пропантов и их дальнейший рассев на целевые фракции;
4. Обжиг гранул пропантов во вращающейся печи с последующим охлаждением;
5. Рассев полученных гранул на целевые фракции [6, 93-95].

Однако, на сегодняшний день предлагаются новые технологии с распылением шликера пропантов в башенных распылительных сушилках. Также существует технология пропантов в реакторе газоразрядной низкотемпературной плазмы из плавленного сырья [95, 96].

Как видно из всего перечисленного выше, все используемые и предлагаемые технологии алюмосиликатных пропантов являются крайне затратными. Подбор оборудования в них зависит от физико-химических особенностей использующего сырья. Кроме этого, в настоящий момент замечается снижение запасов природного сырья, которое используется для производства пропантов, что заметно повышает стоимость их производства. В связи с этим необходимо провести исследования по поиску альтернативной технологии алюмосиликатных пропантов с использованием более доступных сырьевых материалов. Таким образом, разрабатываемая технология алюмосиликатных пропантов с буровых шламом в качестве основного сырьевого материала является востребованной и актуальной.

1.4 Выводы к главе 1, постановка цели и задач исследования

На основании проведенных аналитических исследований можно сделать следующие выводы:

1. В качестве расклинивающих компонентов при гидроразрыве пласта при добыче нефти обычно применяют песок и различные пропанты. Пески используются при гидроразрыве пластов, в которых напряжение сжатия пластов не должна превышать 40 МПа и на глубинах более 1500 м, так как песок обладает малой прочностью (до 45 МПа). Для глубин более 1500 м необходимо применение пропантов (прочность не менее 60 МПа), которые большей частью приобретаются в США и Китае и имеют достаточно высокую стоимость, большей частью из-за логистических затрат;

2. Пропанты являются гранулообразным материалом с диаметром гранул 0,5-1,2 мм, полученный путем высокотемпературного обжига (до 1500 °С). Традиционным сырьем для производства пропантов являются глинозем и кремнезем. В среднем содержание Al_2O_3 в составе не должно превышать 15,0-45,0 мас. %, а SiO_2 – 50,0-65,0 мас. %;

3. Наиболее распространенным типом пропантов являются следующие: легковесные кремнеземистые, на основе метасиликатов кальция и магния, дунита и полимерные. Полимерные пропанты обладают прочностью 52,4-62,1 МПа при насыпной плотности до 1350 кг/м³, и могут быть использованы на глубинах до 3500 м, так как в процессе гидроразрыва наблюдаются реакции между полимерами и жидкостями гидроразрыва, что снижает нефтеотдачу скважины. Керамические пропанты обладают прочностью 58,61-68,95 МПа при насыпной плотности до 1400 кг/м³, что позволяет их использовать при глубинах более 3500 м. Но производство керамических пропантов требует наличия высококачественного каолина и бокситов, высокотемпературного обжига (указать температуру), что существенно повышает стоимость и требует расположение заводов-производителей в непосредственной близости к месторождениям сырья, что увеличивает логистические затраты на

доставку пропантов к местам добычи нефти, более того при гидроразрыве пласта пропанты остаются внутри почвы и повторное использование невозможно. Исходя из вышеизложенного, задача разработки технологии производства пропантов с использованием местного сырья или бурового шлама в непосредственной близости от месторождений нефти является чрезвычайно актуальной;

4. Ведущими научными коллективами в области синтеза пропантов с частичным использованием техногенных отходов являются: Египетский научно-исследовательский институт нефти (EPRI), Каир, Египет (руководитель – М. Аб Эль-Кадер); Научно-исследовательский институт энергетической безопасности, Уэльс, Великобритания (руководитель – Кавадонга Корреас); Хьюстонский университет, Техас, США (руководитель – Кайи Чжан); Варшавский технологический университет, Варшава, Польша (руководитель – Джоанна Шиманска); Университет Гуанси, Гуанси, Китай (руководитель – Цин ТанГо-хуэй); Университет науки и техники, Сиань, Китай (руководитель – Сюлань Ву); Наньнинский университет, Китай (руководитель – Лепин Лю); Университет Луисвилла, Луисвилл, США (руководитель – Д. Ж. Смит); Томский политехнический университет, Томск, Россия (руководитель – Т.В. Валакалова); Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия (руководитель – Г.А. Адилов) Использование буровых шламов в качестве добавки к сырьевой смеси рассматривалось только учеными только трех вузов: Наньнинский университет (Китай) и Университет науки и техники (Сиань, Китай), Национально-исследовательский Томский политехнический университет (Томск, Россия). Причем содержание вводимого шлама не превышало 20,0 мас. %.

В связи с вышеизложенным актуальной является проблема разработки технологии керамических пропантов (с прочностью не менее 68,9 МПа) с содержанием в сырьевой смеси не менее 80,0 мас. % бурового шлама, что позво-

ляет использовать буровой шлам в качестве основного компонента и локализовать производство в непосредственной близости от месторождений добычи нефти.

Таким образом, **целью данной работы** является разработка ресурсосберегающей технологии алюмосиликатных пропантов на основе буровых шламов нефтяных месторождений Южного федерального округа.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- разработка состава и температурно-временного интервала синтеза алюмосиликатных пропантов на основе буровых шламов;
- установление влияния компонентов сырьевой смеси на формирование структуры и фазового состава алюмосиликатных пропантов;
- исследование влияния макро- и микроструктуры на свойства синтезированных алюмосиликатных пропантов;
- разработка технологии алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама и модифицирующих добавок, позволяющая синтезировать гранулы повышенных качественных характеристик.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны буровые шламы Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений, расположенных на территории Краснодарского края в основном в пределах черноморского побережья (г. Славянск-на-Кубани, г. Темрюк, г. Абинск, г. Крымск и т.д.), то есть, где находятся богатые нефтью и газом пласты. Выбор буровых шламов с данных нефтяных месторождений обосновывается усредненным химическим составом шламов месторождений Краснодарского края, приведенным в таблице 2.1 [97-100].

Таблица 2.1 – Усредненный химический состав буровых шламов Краснодарского края

Материал	Содержание оксидов, мас. %											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BaO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	MgO	SrO	MnO	Другие
Буровой шлам	30,0-65,0	10,0-12,0	1,0-16,0	2,0-12,5	3,5-5,5	1,2-1,8	4,0-9,5	1,0-1,5	1,0-1,5	0,01-0,5	0,01-0,2	0,5-2,5
												5,5-10,0

Из наиболее важных оксидов, необходимых для синтеза алюмосиликатных пропантов, в выбранных буровых шламах стоит выделить SiO₂ и Al₂O₃, содержание которых находится в необходимых пределах (таблица 1.1, Глава 1 диссертации).

Кроме этого, на получение качественного пропанта влияют также виды глин, которые являются слагающими пластов в выбранном регионе. В Краснодарском крае слагающими являются каолиновые и монтмориллонитовые глины, а также содалит. В процессе обжига из глин удаляется связанная вода и образуется метакаолинит (3Al₂O₃·2SiO₂), который при разложении содалита на NaO·Al₂O₃·2SiO₂, будет образовывать с ним твердые растворы, уплотняю-

щие алюмосиликатный каркас. Содержание глинистой составляющей в буровых шламах нефтегазовых месторождений Краснодарского края обычно составляет 87,0-95,0 % [97, 98].

Помимо бурых шламов нефтяных месторождений Краснодарского края, при разработке оптимального состава для синтеза алюмосиликатных пропантов будут использоваться следующие дополнительные материалы: глина Губского месторождения (Краснодарский край), песок Киевского месторождения (Краснодарский край), металлургический шлак АО «Таганрогский металлургический завод» (Ростовская область), котельный шлак Филиала ОГК-2-Новочеркасская ГРЭС (Ростовская область). Также будут использованы технический глинозём марки ГК (для производства специальных видов керамических материалов с улучшенными характеристиками), стеклобой марки БТ-1 и фторид натрия. В таблице 2.2 представлен сводный химический состав используемого сырья [46, 100–111].

Таблица 2.2 – Химический состав дополнительных сырьевых материалов

Оксид	Содержание оксида в модифицирующей добавке, мас. %				
	Глина Губского месторождения (Краснодарский край)	Песок Киевского месторождения (Краснодарский край)	Металлургический шлак АО «Таганрогский металлургический завод» (Ростовская область)	Котельный шлак Филиала ОГК-2-Новочеркасская ГРЭС (Ростовская область)	Стеклобой марки БТ-1
SiO ₂	50,0-60,0	98,0-98,5	16,0-17,0	56,0-56,5	72,0-73,0
Al ₂ O ₃	16,0-17,0	0,7-1,0	6,0-6,5	21,5-22,0	2,5-3,0
Fe ₂ O ₃	7,0-7,5	0,1-0,2	14,5-15,0	10,5-11,0	–
CaO	0,5-1,0	0,25-0,35	44,5-45,0	2,5-3,0	6,5-7,0
MgO	1,5-2,0	0,1-0,2	9,5-10,0	1,0-2,0	3,5-4,0
Na ₂ O	0,5-1,0	–	–	1,0-1,5	13,0-14,0
K ₂ O	2,5-3,0	–	–	3,5-4,0	–
TiO ₂	0,5-1,0	–	–	0,5-1,0	–
P ₂ O ₅	–	–	0,5-0,7	0,1-0,5	–
S	–	–	0,3-0,5	0,01-0,05	–
MnO	–	–	7,0-7,5	0,1-0,2	–
П.П.П.*	10,0-11,0	–	–	0,3-0,7	–
Примечание: * – потери при прокаливании					

2.2 Методы исследований

2.2.1 Физико-химические и технологические методы исследования буровых шламов

Для оценки возможности использования выбранных буровых шламов нефтегазовых месторождений Южного федерального округа проводились определения следующих физико-механических характеристик:

1. Определение гранулометрического, фракционного и минералогического состава проводилось по методикам ГОСТ 12536-2014 «Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава» и ГОСТ 31436-2011 «Породы горные скальные для производства щебня для строительных работ. Технические требования и методы испытаний» в Южно-Российском государственном политехническом университете (НПИ) им. М. И. Платова.;

2. Химический состав выбранных буровых шламов определялся методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (XRF) на вакуумном спектрометре последовательного действия с дисперсией по длине волны, модель PW2400 производства компании Philips Analytical (Нидерланды), расположенным в Лаборатории анализа минерального ФГБУН «Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН)» г. Москва;

3. Фазовый состав исходного сырья и разработанных оптимальных составов алюмосиликатных пропантов исследовался с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific), входящего в ЦКП «Нанотехнологии» ФГБОУ ВО «Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М. И. Платова». Интерпретация полученных данных проводилась с использованием базы данных ICDD (The International Center for Diffraction Data);

4. Дериватографические исследования проводились в НИИ «Нанотехнологии и новые материалы», расположенном в ФГБОУ ВО «Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М. И. Платова», с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F5 Jupiter (Netzsch, Германия);

5. Радиологические испытания буровых шламов проводились с использованием спектрометрического комплекса «МУЛЬТИРАД» с программным обеспечением «ПРОГРЕСС» в Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Ростовской области» (г. Ростов-на-Дону).

Помимо вышеуказанных исследований проводились традиционные технологические исследования влажности, истинной плотности и числа пластичности буровых шламов по ГОСТ 21216-2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний» [112].

2.2.4 Исследования свойств синтезированных алюмосиликатных пропантов

Для оптимизации выбора наиболее подходящего состава пропантов основополагающим критерием была выбрана прочность на сжатие, так как для пропантов по ГОСТ Р 51761-2013 «Пропанты алюмосиликатные. Технические условия» должна составлять не менее 68,9 МПа. Для оперативных испытаний на прочность были изготовлены модельные образцы в форме кубиков с длиной грани 20 мм и массой 10 г, прочность на сжатие которых проводилось в соответствии с ГОСТ 530-2012 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия» [113].

Далее на основании определенных оптимальных составов разрабатывалась лабораторная технология синтеза алюмосиликатных пропантов и изготавливались лабораторные партии пропантов для исследований гранулометри-

ческий состав, насыпная плотность, сопротивление раздавливанию, кислотостойкость, сферичность и округлость по ГОСТ Р 51761-2013 «Пропанты алюмосиликатные. Технические условия» [33].

Микроструктура и элементный состав определялись на растровом электронном микроскопе VEGA II LMU (фирмы «Tescan»), расположенной на базе ЦКП «Нанотехнологии» ФГБОУ ВО «Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М. И. Платова».

2.3 Выводы к главе 2

1. Обоснован выбор объектов исследований и даны их основные характеристики;

2. В качестве основного объекта исследований были выбраны буровые шламы нефтяных месторождений Южного федерального округа. В процессе выполнения исследований предусмотрена модификация составов различными добавками.

3. На основе изучения научной литературы для модифицирования составов алюмосиликатных пропантов выбраны глина Губского месторождения (Краснодарский край), песок Киевского месторождения (Краснодарский край), гидроксид натрия, фторид натрия и технический глинозем.

4. В качестве техногенных отходов промышленности выбраны бой тарного белого стекла, металлургический шлак АО «Таганрогский металлургический завод» (Ростовская область) и котельный шлак Филиала ОГК-2-Новочеркасская ГРЭС (Ростовская область).

5. Изложена методология исследования, которая включает комплексное применение современных методов, таких как растровая электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентный, рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ, а также стандартных исследовательских методик.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ БУРОВЫХ ШЛАМОВ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПРОПАНТОВ НА ОСНОВЕ БУРОВОГО ШЛАМА

Перед разработкой технологии алюмосиликатных пропантов на основе буровых шламов необходимо, основываясь на проведенных аналитических исследованиях разработать технологию переработки буровых шламов. Предварительно она состоит в следующих операциях: очистка и измельчение бурового шлама на нефтяных месторождениях, а также физико-химические исследования, которые необходимо проводить непосредственно перед применением бурового шлама.

3.1 Исследования буровых шламов Морозовского и Восточно-Чумаковского месторождений

Для оценки возможности использования буровых шламов для синтеза алюмосиликатных пропантов необходимо провести ряд исследований технологических и физико-химических свойств.

3.1.1 Физико-химические исследования буровых шламов (химический и фазовый и минералогический состав)

Химический состав выбранных буровых шламов определялся методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (XRF) на вакуумном спектрометре модели PW2400 в Лаборатории анализа минерального ФГБУН «Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН)» г. Москва. Результаты определения химического анализа представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Химический состав буровых шламов Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений

Компонент	Содержание компонентов в буровых шламах, мас. %, нефтяных месторождений	
	Морозовского	Восточно-Чумаковского
SiO ₂	61,0-62,0	35,0-35,5
Al ₂ O ₃	10,0-10,5	11,0-11,05
CaO	4,0-5,0	9,0-9,3
Fe ₂ O ₃	3,0-4,0	5,0-5,7
SO ₃	2,0-3,0	11,5-12,0
BaO	1,0-2,0	15,5-16,0
K ₂ O	1,3-1,7	1,5-1,7
MgO	1,0-1,2	1,3-1,5
Na ₂ O	1,0-1,3	1,3-1,4
MnO	0,01-0,06	0,1-0,2
SrO	0,01-0,05	0,2-0,4
П.П.П.*	11,0-12,0	7,0-7,5
Примечание: * – потери при прокаливании		

Как следует из таблицы 3.1, содержание оксида алюминия в буровых шламах не превышает 11,0 мас. %. В то же время, для сырьевых смесей, используемых при производстве пропантов, минимальное содержание оксида алюминия должно составлять 15,0 мас. % (таблица 1.1 в главе 1 диссертации) [21, 26, 28, 29]. Следовательно, необходимо будет производить дополнительную корректировку путем введения высокоалюминатного сырья – технического глинозема.

Фазовый состав выбранного сырья определялся методом рентгенофазового анализа. Ниже на рисунке 3.1 представлены рентгенограммы буровых шламов Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений.

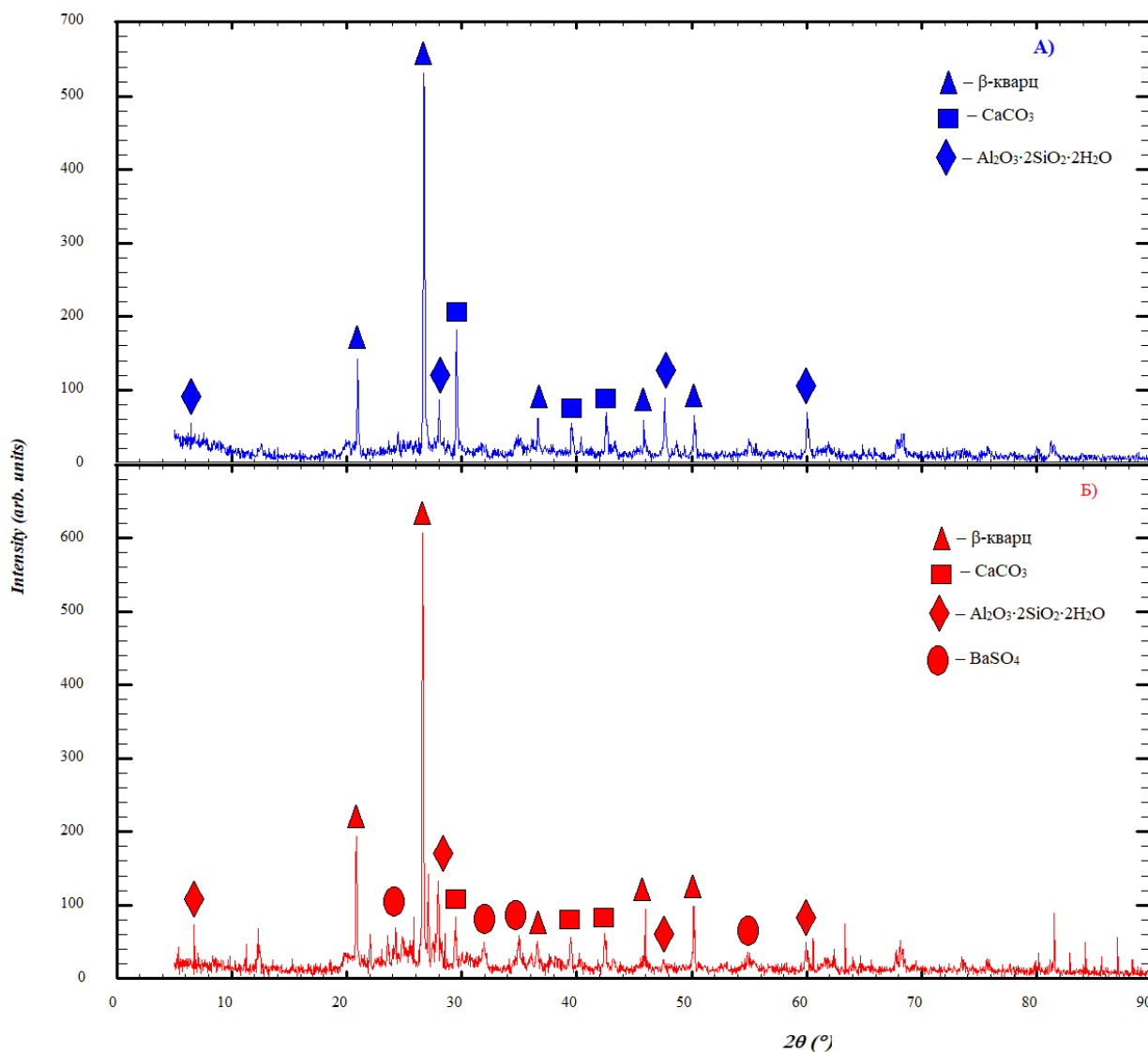


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы буровых шламов нефтяных месторождений:
А) Морозовского; Б) Восточно-Чумаковского

Ниже в таблице 3.2 представлены дифракционные характеристики каждой найденной фазы.

Таблица 3.2 – Дифракционные характеристики выявленных фаз

Фаза	Дифракционная характеристика, d, Å		
	Очень сильная	Сильная	Средняя
Буровой шлам Морозовского нефтяного месторождения			
β-кварц	5,38 4,89	1,28	0,001
CaCO ₃	17,02	4,95	1,23
Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	104,5 90,21	7,68	3,23
Буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения			
β-кварц	5,46 4,86	1,54	–
CaCO ₃	16,97	4,98	1,03
Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	104,49 90,55	8,94 5,16	–
BaSO ₄	8,90 7,45	5,49	1,07

Из сводной рентгенограммы (рисунок 3.1) видно, что неизменно, как в буровом шламе Морозовского нефтяного месторождения, так и в буровом шламе Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения присутствует низкотемпературный кварц (β -кварц), карбонат кальция (CaCO_3) и каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Наличие данных фаз говорит о том, что основные слагающие пласты на данных месторождениях, находящихся друг от друга на расстоянии 200 км, представлены песчаными, глинистыми и карбонатными породами.

Однако, в пробе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения был также обнаружен сульфат бария (BaSO_4), который обычно в породах представлен минералом баритом. Наличие данной фазы при дальнейшей разработке составов и технологии позволит получить прочный материал, так как барит является плавнем 2-го рода, который при температуре обжига свыше 1300°C способен образовывать силикаты. Также, наличие среди фаз сульфата бария подтверждается наличием BaO в химическом составе шлама в количестве 15,5-16,0 мас. % и SO_3 – 11,5-12,0 мас. % (таблица 3.1). Таким образом фазовый состав выбранных буровых шламов соответствует их химическому составу [97, 114, 115]

Для подтверждения проведенных выше исследований химического и фазового составов необходимо провести фракционный минералогический анализ буровых шламов Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений. Ниже в таблице 3.3 приведены результаты фракционного анализа буровых шламов.

Таблица 3.3 – Результаты фракционного анализа выбранных буровых шламов

Проба, фракция	Масса, г	Частный остаток, a_i , мас. %	Масса отмученного остатка (алевритовая фракция), г	Пылевидная и глинистая фракция, (П), г	Алевритовая, мас. %	Глинистая, мас. %
Буровой шлам Морозовского нефтяного месторождения						
№ 1	200,0	–	–	–	3,39	96,61
> 1	2,16	1,08	1,10	1,32	3,87	96,13
1-0,5	18,39	9,19	10,22	3,09	3,68	96,32
0,5-0,25	24,19	12,09	12,03	5,82	3,51	96,49
0,25-0,1	47,32	23,66	18,51	10,11	2,99	97,01
0,1-0,05	78,19	39,09	22,13	18,31	3,07	96,93
< 0,05	29,75	14,89	8,11	6,15	3,20	96,80
Буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения						
№ 2	200,0	–	–	–	2,72	97,28
> 1	2,13	1,07	1,08	1,30	2,87	97,13
1-0,5	19,08	9,54	10,19	3,07	2,76	97,24
0,5-0,25	25,16	12,58	11,96	5,79	2,55	97,45
0,25-0,1	46,98	23,49	18,59	10,14	2,80	97,20
0,1-0,05	79,07	39,54	22,41	18,43	2,41	97,59
< 0,05	27,58	13,78	8,08	6,11	2,92	97,08

Основываясь на результатах таблицы 3.3, видно, что в выбранных буровых шламах преобладающей является глинистая фракция, которая составляет для бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения 96,61 мас. %, а для бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 97,28 мас. %. Глинистая фракция представлена в основном каолинитом и в малых долях монтмориллонитом, которые являются слагающими в пластах выбранных нефтяных месторождений.

Кроме глинистой в буровых шламах присутствует алевритовая составляющая. В нее в основном входят сцементированные между собой тонкообломочной горной породы размером 0,05-0,001 мм. По внешнему виду представляют собой среднее между песчаником и глиной. Может также быть представлен в слагающих породах в виде полевого шпата.

Распределение по размерам частиц фракций в процентах (мас. %) представлено на рисунке 3.2.

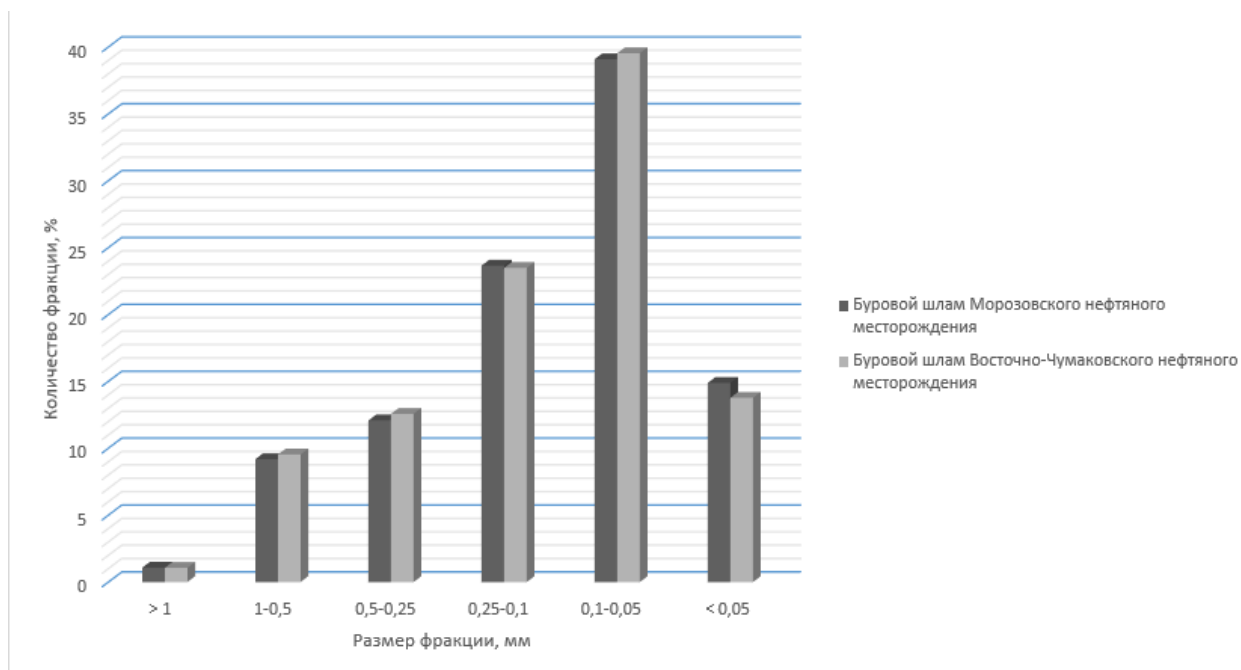


Рисунок 3.2 – Гистограмма распределения фракций в буровых шламах Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений

В выбранных буровых шламах заметно преобладание фракции 0,1-0,05 и менее 0,05 мм. Это в дальнейшем позволит заметно сократить энергозатраты на его измельчение для дальнейшего использования в технологии алюмосиликатных пропантов.

Количественное определение содержания полезных минералов и их спутников производилось отмывкой с последующим взвешиванием и подсчетом зерен минералов под биноклем, что позволяет рассчитать баланс распределения между минералами. Баланс находится приведением суммы произведений содержаний к 100 %. В результате проведенных оптических исследований с помощью микроскопов бинокулярной лупы МБС-10 и поляризационного микроскопа МИН-6 были изучены различные фракции аналитических проб [98, 116-119].

Ниже на рисунке 3.3 показаны микрофотографии минералов, обнаруженных в буровом шламе Морозовского нефтяного месторождения.

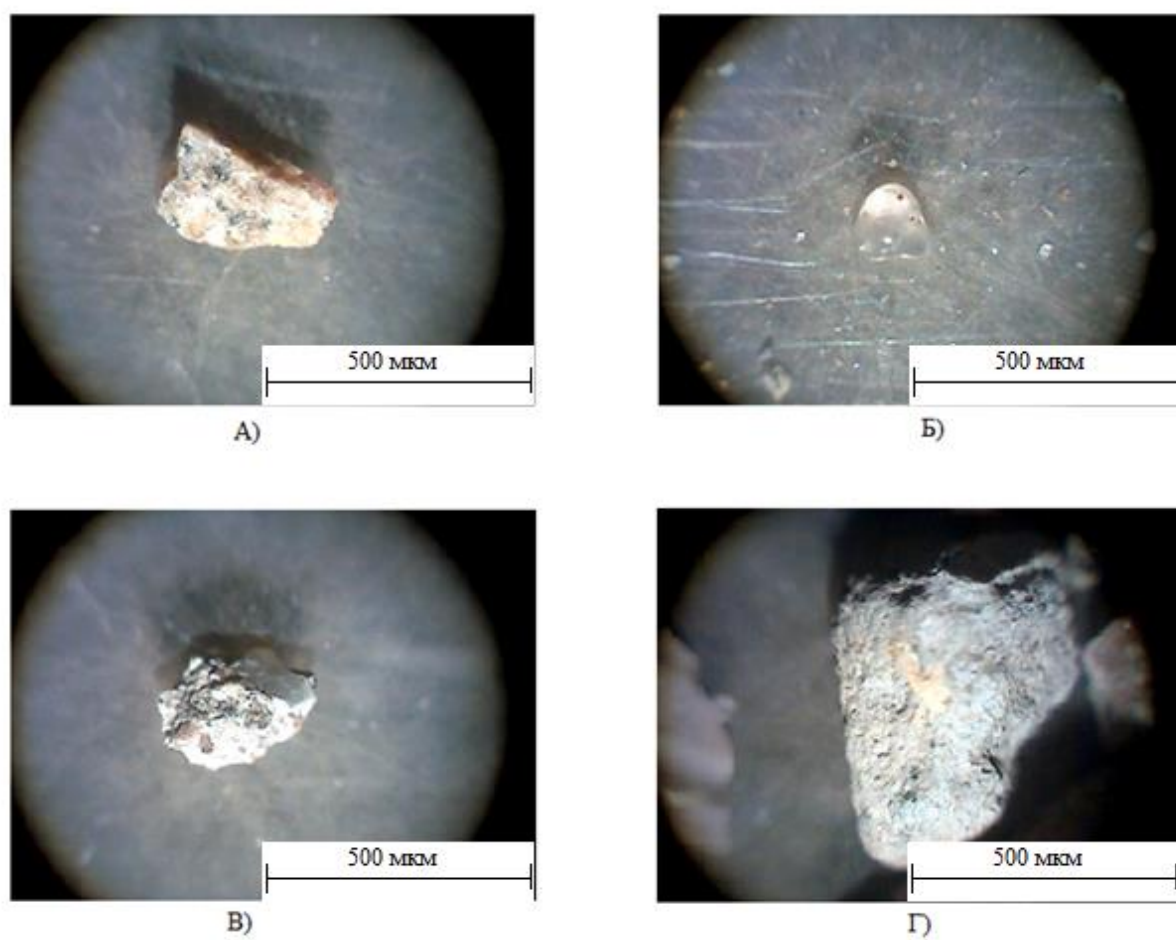


Рисунок 3.3 – Минералы бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения: а) осколок гранита; б) округлое зерно кварца, в) песчаник кварцевый с карбонатным цементом, г) алевролит с глинисто-карбонатным цементом

Как видно из рисунка 3.3, в буровом шламе Морозовского нефтяного месторождения был обнаружен гранит, кварц, песчаник и алевролит. Каждый из минералов оказывает прямое влияние на химический и фазовый состав бурового шлама. Количественный анализ бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения следующий, мас. %: глинистая составляющая (каолинит) – 70,8, терригенный кварц – 22,3, полевой шпат – 3,9, гранит – 3,0. Результаты определения минералогического и количественного анализов полностью коррелируются с ранее определенными ранее химическим и фазовым составами бурового шлама Морозовского месторождения [116, 117].

По аналогии проводились микросъемки минералов, которые обнаружены в буровом шламе Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения. Микрофотографии показаны ниже на рисунке 3.4.

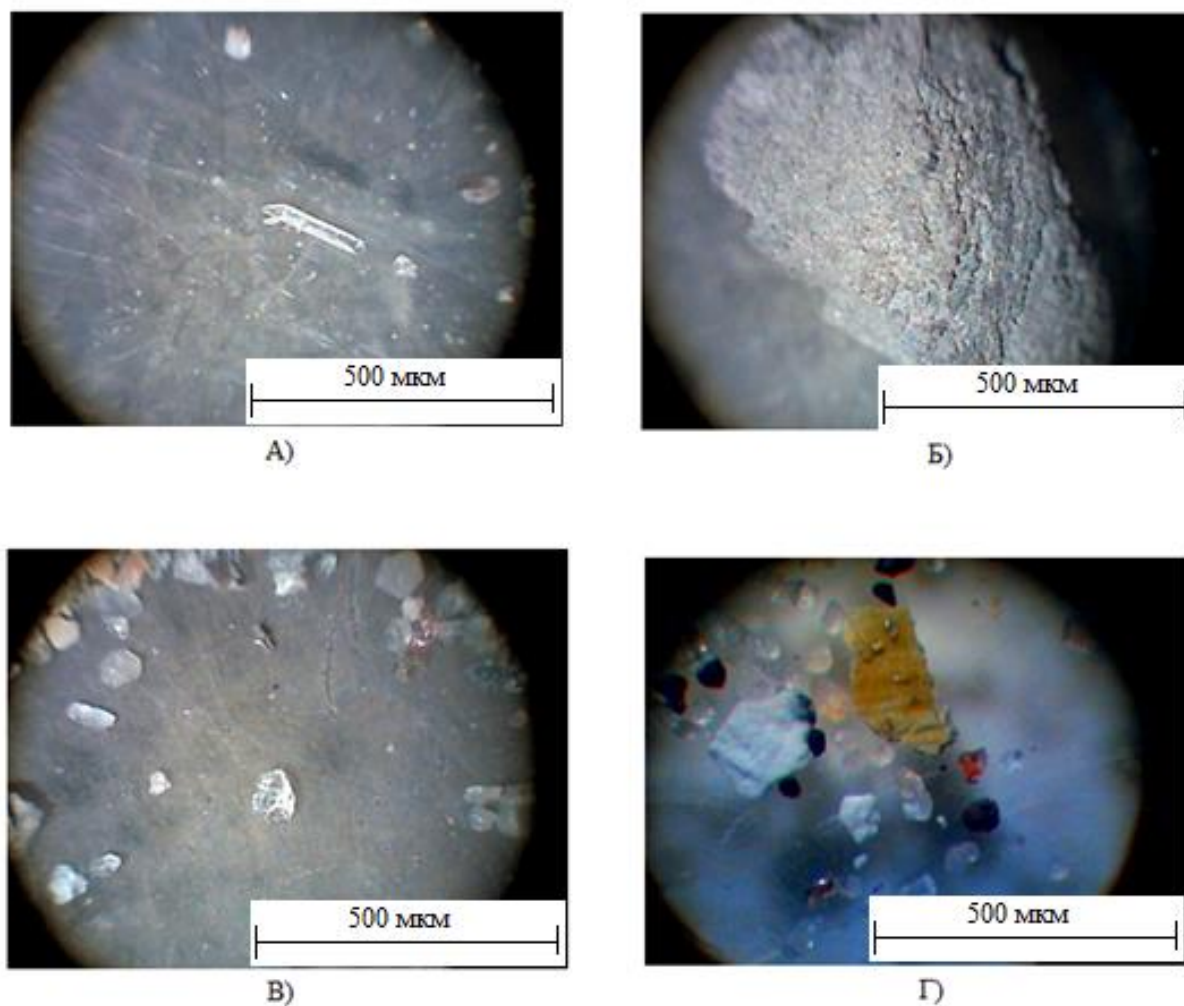


Рисунок 3.4 – Минералы бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения: а) пластинчатый кристалл барита; б) тонкослоистый алевролит, в) угловатый осколок кварца, г) пигментированный красноватый кварц

Из рисунка 3.4 видно, что в буровом шламе Восточно-Чумаковского месторождения присутствует барит, что объясняется наличием в химическом составе 15,53 мас. % ВаО. Кроме этого в выбранном буровом шламе обнаружен тонкослоистый алевролит, чистый и пигментированный красным кварц. Также был проведен количественный анализ бурового шлама Восточно-Чума-

ковского нефтяного месторождения, мас. %: глинистая составляющая (каолинит) – 60,0, кварц – 20,2, барит – 17,1, полевого шпат – 2,7. Результаты определения минералогического и количественного анализов полностью коррелируются с ранее определенными ранее химическим и фазовым составами бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения [116-119].

3.1.2 Радиологические испытания буровых шламов Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений и котельного шлака Новочеркасской ГРЭС

В выбранных отходах, как и в любом другом материале присутствуют оксиды «тяжелых» металлов (Mn, Ba, Zr, Sr, Cr, V, Zn и др.), которые в различной степени оказывают воздействие на человеческий организм. В связи с этим определение радиологической безопасности играет важную роль в разработке какой-либо технологии.

В соответствие с требованиями СанПиН 2.6.1.2523 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)» и ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов» проводились радиологические исследования на наличие природных радионуклидов Ra-226, Th-232, K-40 выбранных отходов с целью определения класса материала [120, 121].

Радиологические испытания буровых шламов проводились с использованием спектрометрического комплекса «МУЛЬТИРАД» с программным обеспечением «ПРОГРЕСС» в Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Ростовской области» (г. Ростов-на-Дону).

Проверка радиологической безопасности сырьевых материалов заключается в проведении дезактивации природных радионуклидов (Ra-226, Th-232, K-40). В настоящее время в природе насчитывается примерно 340 природных изотопов, из которых 70 являются радиоактивными и относятся к изотопам «тяжёлых» элементов. Традиционно все природные радионуклиды делятся на:

радионуклиды, входящие в природные радиоактивные семейства (U-238, U-235 и Th-232); природные радионуклиды, не входящие в радиоактивные семейства (K-40 и Rb-87); радионуклиды космогенного происхождения (C-14 и H-3) [122-125].

Так как в природе самые распространенные радионуклиды это Ra-226, Th-232, K-40, то выбранные для исследований техногенные отходы проверялись на их наличие. Основными нормативными документами, на которые стоит опираться при заключении исследований, являются: СанПиН 2.6.1.2523 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)» и ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов» [120, 121].

Традиционно буровой шлам относят к IV классу отходов (малоопасные), а котельные шлаки к III классу (умеренно-опасные). В связи с этим необходимо провести радиологические исследования для подтверждения классов опасности. Ниже в таблице 3.4 представлены результаты данных исследований.

Таблица 3.4 – Результаты определения класса радиологической безопасности выбранных отходов

Вид отхода	Определяемые показатели	Результаты исследований; единицы измерения; доверительная вероятность	Величина допустимого уровня; единицы измерения	НД на метод исследования
Буровой шлам Морозовского нефтяного месторождения	Эффективная удельная активность радионуклидов ($A_{эфф}$) Ra-226, Th-232, K-40	(89 ± 14) Бк/кг; $P = 0,95$	Не более 740 Бк/кг (IV класс), «малоопасные отходы»	СанПиН 2.6.1.2523 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)» МИ ЦМИИ ГНМЦ «ВНИИФТРИ» «Методика измерения активности, радионуклидов с использованием сцинтилляционного гамма-спектрометра с программным обеспечением «ПРОГРЕСС» от 22.12.2003 г..
Буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения		(108 ± 14) Бк/кг; $P = 0,95$		
Котельный шлак Новочеркасской ГРЭС		(287 ± 29) Бк/кг; $P = 0,95$		

Из таблицы 3.4 видно, что в соответствии с СанПиН 2.6.1.2523 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)» все выбранные отходы относятся к малоопасным ($A_{эфф}$ не более 740 Бк/кг), Бк/кг: буровой шлам Морозовского нефтяного месторождения – 89 ± 14 , буровой шлам Восточно-Чумаковского

нефтяного месторождения – 108 ± 14 , котельный шлак Новочеркасской ГРЭС – 287 ± 29 .

Также для безопасного использования в разработке технологии пропантов необходимо провести исследования по ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов» на возможность безопасности получаемых пропантов [120]. Ниже в таблице 3.5 приведены результаты данных исследований.

Таблица 3.5 – Результаты радиологических исследований выбранных отходов

Вид отхода	Определяемые показатели	Результаты исследований; единицы измерения; доверительная вероятность	Величина допустимого уровня; единицы измерения	НД на метод исследования
Буровой шлам Морозовского нефтяного месторождения	Эффективная удельная активность радионуклидов ($A_{эфф}$) Ra-226, Th-232, K-40	(89 ± 14) Бк/кг; $P = 0,95$	Не более 370 Бк/кг (1 класс). Область применения – «все виды строительства»	ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов» МИ ЦМИИ ГНМЦ «ВНИИФТРИ» «Методика измерения активности, радионуклидов с использованием синтилляционного гамма-спектрометра с программным обеспечением «ПРО-ГРЕСС» от 22.12.2003 г..
Буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения		(108 ± 14) Бк/кг; $P = 0,95$		
Котельный шлак Новочеркасской ГРЭС		(287 ± 29) Бк/кг; $P = 0,95$		

По данным таблицы 3.5 видно, что значения $A_{эфф}$ для каждого вида отхода составляют, Бк/кг: буровой шлам Морозовского нефтяного месторождения – 89 ± 14 , буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 108 ± 14 , котельный шлак Новочеркасской ГРЭС – 287 ± 29 . Таким образом исследования по ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов», буровые шламы и котельный шлак относятся к 1 классу строительных материалов (до 370 Бк/кг) и могут использоваться при дальнейших исследованиях без вреда окружающей среде и здоровью человека. Протоколы испытаний буровых шламов Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений и котельного шлака Новочеркасской ГРЭС представлены в ПРИЛОЖЕНИЯХ А-В [120, 121].

3.1.3 Исследования технологических свойств буровых шламов (влажность, плотность, пластичность)

Для разработки технологии алюмосиликатных пропантов необходимо проводить исследования технологических свойств основных выбранных сырьевых материалов – буровых шламов Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений Краснодарского края. К технологическим свойствам стандартно относят влажность, истинную плотность и пластичность. Исследования технологических свойств буровых шламов проводилось по ГОСТ 21216-2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний» [112].

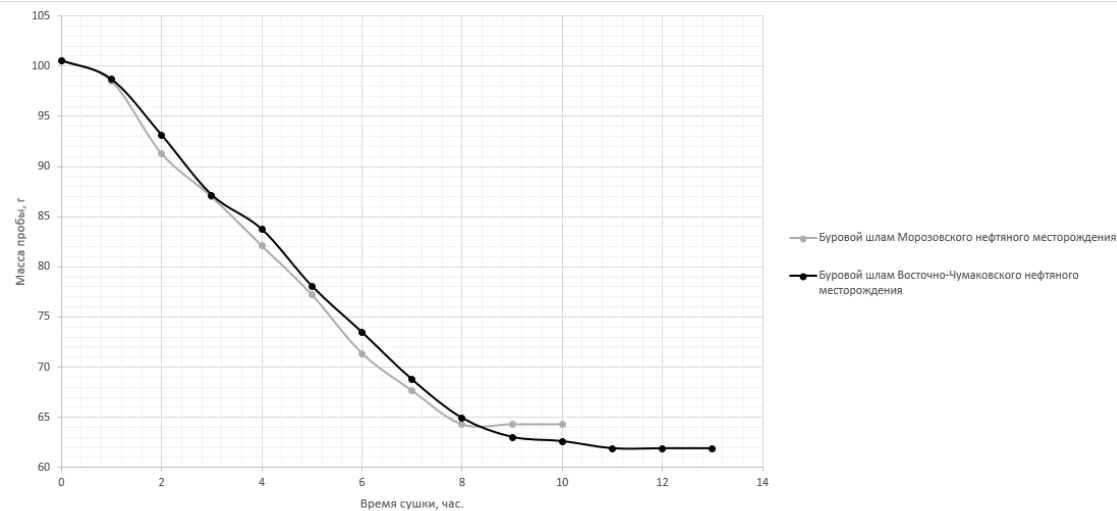
Влажность буровых шламов Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений определялась при сушке отобранных проб при 105 °С в сушильном шкафу марки ШС-30-300-1, находящемся на базе лаборатории «Рециклинга топливной энергетики» ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова». Взвешивание проб проводилось на аналитических весах марки ACZET CY-64. Ниже в таблицах 3.6, 3.7 и на рисунке 3.5 представлены результаты определения влажности буровых шлам.

Таблица 3.6 – Результаты испытаний бурового отхода Морозовского нефтяного месторождения на влажность

Материал	№ пробы	Время сушки, t, час										
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Буровой шлам Морозовского месторождения	1	100,51	98,35	91,52	86,98	82,04	77,23	71,19	67,52	64,18	64,18	64,18
	2	100,43	98,61	90,89	86,84	82,21	76,99	71,37	67,86	64,29	64,29	64,29
	3	100,71	98,52	91,36	87,05	81,99	77,39	71,55	67,55	64,31	64,31	64,31
	Средняя	100,55	98,49	91,26	86,96	82,08	77,2	71,37	67,64	64,26	64,26	64,26

Таблица 3.7 – Результаты испытаний бурового отхода Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения на влажность

Материал	№ пробы	Время сушки, t, час													
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Буровой шлам Восточно-Чумаковского месторождения	1	100,51	98,74	93,26	87,13	83,55	78,16	73,24	68,86	64,81	63,08	62,31	61,98	61,98	61,98
	2	100,43	98,61	92,98	87,25	83,62	77,98	73,59	68,81	64,99	63,01	62,46	61,86	61,86	61,86
	3	100,71	98,69	93,11	87,06	84,01	78,04	73,55	68,55	64,91	62,95	63,01	61,80	61,80	61,80
	Средняя	100,55	98,68	93,12	87,15	83,73	78,06	73,46	68,74	64,90	63,01	62,59	61,88	61,88	61,88

**Рисунок 3.5** – Зависимость изменения массы образцов буровых шламов от длительности сушки

Из рисунка 3.5 видно, что постоянную массу буровые шламы Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений приобретает после 8-11 часов сушки.

Влажность шламов определяется по формуле (3.1):

$$W = ((g_0 - g_1) / g_0) \times 100 \%, \quad (3.1)$$

где W –влажность шлама, %;

g_0 –масса влажного шлама, г;

g_1 – постоянная масса сухого шлама, г.

Ниже в таблице 3.8 приведены результаты расчета влажности буровых шламов Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений.

Таблица 3.8 – Расчет влажности буровых шламов

Проба шлама	g_0 , г	g_1 , г	W , %	$W_{\text{ср}}$, %
Буровой шлам Морозовского нефтяного месторождения	100,51	64,18	36,14	36,09
	100,43	64,29	35,99	
	100,71	64,31	36,14	
Буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения	100,51	61,98	38,33	38,46
	100,43	61,86	38,40	
	100,71	61,80	38,64	

Из таблицы 3.6 видно, что буровые шламы Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений имеют малую влажность (36,09 и 38,46 %), что позволяет их использовать в промышленном производстве пропантов при уменьшенных затратах на сушку по сравнению с традиционными шламами влажностью более 50 %. Однако, в зависимости от сезона влажность буровых шламов выбранных месторождений может меняться в интервале 35-40 %.

Истинная плотность буровых шламов определялась по ГОСТ 21216-2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний» по формуле (3.2) [112]:

$$\rho = ((g_2 - g_1) \cdot \rho_{\text{ж}}) / (g_4 + g_2 - g_1 - g_3), \quad (3.2)$$

где g_1 – масса сухого пикнометра, г;

g_2 – масса пикнометра с пробой (аккуратно в сухой пикнометр всыпают отвешенные на технических весах 5 г навески, не загрязняя его наружную поверхность), г;

g_3 – масса пикнометра с пробой и водой (пикнометр с пробой доливают водой до метки), г;

g_4 – масса пикнометра с водой (отмытый пустой пикнометр доливают водой до метки), г;

$\rho_{\text{ж}}$ – удельный вес воды, принимаемый равным 1 г/см^3 .

Ниже в таблице 3.9 представлены результаты замера масс для бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения [112].

Таблица 3.9 – Замеры масс для определения истинной плотности бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения

Масса, г	№ испытания		
	1	2	3
g_1	28,99	21,98	21,98
g_2	33,98	27,04	27,19
g_3	81,47	74,99	75,11
g_4	79,00	72,43	72,59

Истинная плотность, рассчитанная по формуле (3.2), для каждого испытания составляет:

$$\rho_1 = ((33,98 - 28,99) \cdot 1) / (79,00 + 33,98 - 28,99 - 81,47) = 1,9802 \text{ г/см}^3 = 1980 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho_2 = ((27,04 - 21,98) \cdot 1) / (72,43 + 27,04 - 21,98 - 74,99) = 2,0240 \text{ г/см}^3 = 2024 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho_3 = ((27,19 - 21,98) \cdot 1) / (72,59 + 27,19 - 21,98 - 75,11) = 1,9368 \text{ г/см}^3 = 1937 \text{ кг/м}^3.$$

Средняя истинная плотность бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения составляет:

$$\rho_{\text{ср}} = (1980 + 2024 + 1937) / 3 = 1980 \text{ кг/м}^3.$$

Аналогично проведены исследования истинной плотности бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения. Результаты исследований приведены ниже в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Замеры масс для определения истинной плотности бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения

Масса, г	№ испытания		
	1	2	3
g_1	16,13	15,48	14,25
g_2	21,18	20,50	19,38
g_3	48,14	66,05	47,11
g_4	45,2	63,08	43,98

Истинная плотность, рассчитанная по формуле (3.2), каждого испытания для бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения составляет:

$$\rho_1 = ((21,18 - 16,13) \cdot 1) / (45,2 + 21,18 - 16,13 - 48,14) = 2,3934 \text{ г/см}^3 = 2393 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho_2 = ((20,50 - 15,48) \cdot 1) / (63,08 + 20,50 - 15,48 - 66,05) = 2,4488 \text{ г/см}^3 = 2449 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho_3 = ((19,38 - 14,25) \cdot 1) / (43,98 + 19,38 - 14,25 - 47,11) = 2,5650 \text{ г/см}^3 = 2565 \text{ кг/м}^3;$$

Средняя истинная плотность бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения составляет:

$$\rho_{\text{ср}} = (2393 + 2449 + 2565) / 3 = 2469 \text{ кг/м}^3.$$

Истинная плотность бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения (2469 кг/м^3) выше, чем у бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения (1980 кг/м^3). Это объясняется глубиной залегания нефти на месторождениях и составом пород, в частности наличием сульфата бария в буровом шламе Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения.

Для определения количества вводимого пластификатора необходимо понять к каким типам пластичных материалов относятся выбранные буровые шламы, путем определения по ГОСТ [112] числа пластичности. Влажность на границе текучести (опыт № 1) и на границе раскатывания (опыт № 2) определяется по формуле (3.3):

$$W = ((m_1 - m_2) \cdot 100 \%) / m_1, \quad (3.3)$$

где m_1 – масса навески до сушки, г;

m_2 – масса навески после сушки, г.

Число пластичности (ЧП) буровых шламов рассчитывается по формуле (3.4):

$$\text{ЧП} = W_T - W_p, \quad (3.4)$$

где W_T – абсолютная влажность на границе текучести, %;

W_p – абсолютная влажность на границе раскатывания, %.

Ниже в таблице 3.11 приведены результаты проведенных исследований для бурового шлама Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений.

Таблица 3.11 – Определение числа пластичности буровых шламов

№ опыта	Значения			
	Масса навески до сушки, m ₁ , г	Масса навески после сушки, m ₂ , г	Абсолютная влажность на границе текучести, W _T , %	Абсолютная влажность на границе раскатывания, W _p , %
Буровой шлам Морозовского нефтяного месторождения				
1	11,08	7,45	32,76	
	10,90	7,52	31,01	
	11,04	7,41	32,88	
2	9,18	6,70		27,02
	9,15	6,64		27,43
	9,21	6,60		28,34
Буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения				
1	10,35	7,04	31,98	
	10,29	7,04	31,58	
	10,45	7,02	32,82	
2	8,73	6,60		24,40
	8,71	6,69		23,19
	8,53	6,32		25,91

На основании данных таблицы 3.10 по формуле (3.4) проводим расчеты числа пластичности бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения:

$$\text{ЧП}_1 = 32,76 - 27,02 = 5,7 \%,$$

$$\text{ЧП}_2 = 31,01 - 27,43 = 3,6 \%,$$

$$\text{ЧП}_3 = 32,88 - 28,34 = 4,5 \%,$$

$$\text{ЧП}_M = (5,7 + 3,6 + 4,5) / 3 = 4,6 \, \%.$$

Аналогично рассчитываем число пластичности для бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения:

$$\text{ЧП}_1 = 31,98 - 24,40 = 7,6 \%,$$

$$\text{ЧП}_2 = 31,58 - 23,19 = 8,4 \%,$$

$$\text{ЧП}_3 = 32,82 - 25,91 = 6,9 \%,$$

$$\text{ЧП}_{\text{вч}} = (7,6 + 8,4 + 6,9) / 3 = 7,6 \, \%.$$

По результатам расчетов были получены значения чисел пластичности, составляющие, %: для бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения – 4,6, а для бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 7,6. В связи с этим по классификации по ГОСТ 21216-2014 «Межгосударственный стандарт сырье глинистое. Методы испытаний» буровой шлам Морозовского нефтяного месторождения относится к малопластичным материалам ($\text{П} \leq 7 \, \%$), а буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – к умеренно-пластичным ($\text{П} = 7\text{-}15 \, \%$).

В качестве дополнительного сырья предположительно для увеличения пластичности сырьевой смеси будет использоваться глина Губского месторождения (Краснодарский край). Перед дальнейшим применением глины необходимо провести исследование ее числа пластичности по ГОСТ 21216-2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний». Ниже в таблице 3.12 приведены результаты проведения испытаний на определение числа пластичности, где опыт № 1 показывает определение влажности на границе текучести, а опыт № 2 – влажность на границе раскатывания [112].

Таблица 3.12 – Определение числа пластичности глины Губского месторождения

№ опыта	Значения			
	Масса навески до сушки, m_1 , г	Масса навески после сушки, m_2 , г	Абсолютная влажность на границе текучести, W_t , %	Абсолютная влажность на границе раскатывания, W_p , %
1	10,53	6,32	39,98	
	10,49	6,51	37,58	
	10,57	6,39	39,55	
2	9,02	7,05		21,84
	9,05	7,09		21,66
	9,04	7,07		21,79

По формуле (3.4), основываясь на результатах исследований, приведенных в таблице 3.11, проводим расчет числа пластичности для глины Губского месторождения:

$$\text{ЧП}_1 = 39,98 - 21,84 = 18,1 \%,$$

$$\text{ЧП}_2 = 37,58 - 21,66 = 15,9 \%,$$

$$\text{ЧП}_3 = 39,55 - 21,79 = 17,8 \%,$$

$$\text{ЧП}_Г = (18,1 + 15,9 + 17,8) / 3 = 17,3 \%.$$

В ходе определения числа пластичности глины Губского месторождения получили, что ее можно по классификации отнести к средне пластичным глинам ($\text{ЧП} = 15\text{-}25 \%$), так как значение ЧП составляет $17,3 \%$. Это в 2,26 раз (на 10%) выше, чем у бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения. В связи с этим выбранную глину Губского месторождения (Краснодарский край) возможно использовать для повышения пластичности сырьевой смеси для синтеза алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама.

По проведенным выше исследованиям физико-химических и технических свойств буровых шламов Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений можно сделать следующие выводы:

1. По результатам определения химического состава выбранных буровых шламов определено, что по содержанию SiO_2 в буровом шламе Морозовского нефтяного месторождения $61,0\text{-}62,0$ мас. % и буровом шламе Восточно-Чумаковского месторождения – $35,0\text{-}35,5$ мас. %, их возможно использовать в производстве алюмосиликатных пропантов. Однако, содержание Al_2O_3 в них недостаточно (в буровом шламе Морозовского нефтяного месторождения – $10,0\text{-}10,5$ мас. %, а в буровом шламе Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – $11,0\text{-}11,05$ мас. %), поэтому при разработке технологии алюмосиликатных необходимо будет использовать высокоалюминатное сырье, так как минимальное содержание Al_2O_3 в химическом составе пропанта должно составлять не менее $15,0$ мас. %. В связи в качестве дополнительного высокоалюминатным сырьем будет далее использован технический глинозем.

2. Фазовый состав буровых шламов Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений представлен низкотемпературным кварцем, карбонатом кальция и каолинитом. В буровом шламе Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения также был определен барит. Данные фазы являются важными в технологии силикатных материалов, так как в процессе обжига позволяют получить путем полиморфных превращений прочный алюмосиликатный каркас. Наличие данных фаз является преимуществом в разрабатываемой технологии, так как традиционные пропанты производят из бокситов, так как основной его фазой является корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), который в процессе обжига при высокой температуре обжига переходит в $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. По данным минералогического анализа состав шламов, мас. %: Морозовского месторождения: каолинит – 70,8, терригированный кварц – 22,3, полевой шпат – 3,9, гранит – 3,0; Восточно-Чумаковского месторождения: каолинит – 60,0, кварц – 20,2, барит – 17,1, полевой шпат – 2,7. По фракционному составу в шламах Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений заметно преобладает фракция 0,1-0,05 мм.

Таким образом, исследуемые буровые шламы по фазовому и минералогическому схожи с глинами, которые используются в синтезе пропантов, в которых основными фазами является низкотемпературный кварц и каолинит, и могут быть использованы в качестве основного сырья в технологии алюмосиликатных пропантов.

3. В соответствии с требованиями СанПиН 2.6.1.2523 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)» и ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов» проводились радиологические исследования выбранных буровых шламов и котельного шлака по определению их эффективной удельной активности ($A_{\text{эфф}}$) природных радионуклидов Ra-226, Th-232, K-40. В результате получены следующие значения $A_{\text{эфф}}$, Бк/кг: буровой шлам Морозовского нефтяного месторождения – 89 ± 14 , буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 108 ± 14 , котельный шлак Новочеркасской ГРЭС –

287±29. По данным значениям выбранных отходов их можно отнести к IV классу отходов ($A_{эфф} \leq 740$ Бк/кг), то есть малоопасные, а по классификации материалов к I классу ($A_{эфф} \leq 370$ Бк/кг), то есть возможно использовать во всех видах строительства. Таким образом использование буровых шламов Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений, а также котельного шлака Новочеркасской ГРЭС можно использовать в разработке технологии алюмосиликатных пропантов без вреда здоровью и окружающей среде;

4. В ходе определения технологических свойств (влажности, истинной плотности и числа пластичности) выбранных буровых шламов получены следующие данные: влажность бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения – 36,09 %, влажность бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 38,46 %, истинная плотность бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения – 1980 кг/м³, истинная плотность бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 2469 кг/м³. Выявлено, что число пластичности (ЧП) бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения составляет 4,6 %, что позволяет отнести к малопластичным материалам (ЧП меньше 7 %), а ЧП бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 7,6 %, что позволяет его отнести к умеренно-пластичным (ЧП 7-15 %).

3.2 Подбор оптимальных составов сырьевых смесей

Для выявления возможности использования буровых шламов в качестве основного сырья для синтеза гранул алюмосиликатных пропантов необходимо разработать лабораторную технологию их получения. Самой первой и важной стадией является подготовка основного сырья, в данном случае бурового шлама Восточно-Чумаковского месторождения.

3.2.1 Подготовка бурового шлама для синтеза модельных образцов

Первой стадией подготовки буровых шламов является их очистка. Данная стадия обычно проводится на местах добычи нефти. Для этого выкачиваемый буровой шлам предварительно перекачивается через металлическую сетку, на которой остаются крупные каменистые включения (более 250 мм). Очищенный от крупных включений буровой шлам поступает далее на места хранения, с которых он в дальнейшем поступает для транспортировки и использования в различных разрабатываемых технологиях.

Следующей стадией подготовки для буровых шламов, как и для любого материала в силикатной технологии, является сушка. Обычно буровые шламы в зависимости от глубины нефтедобычи обладают влажностью 20-50 %, а установленная влажность бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения составляет 38,46 %. Однако, при их дальнейшем использовании необходимо проводить сушку до максимальной влажности 5 %. Это необходимо для того, чтобы частицы высушенного бурового шлама лучше взаимодействовали друг с другом при формовании и в процессе усадки образовывалось меньшее количество воздушных пустот. Ниже на рисунке 3.6 приведен график сушки бурового шлама до влажности 5 % [125-128].

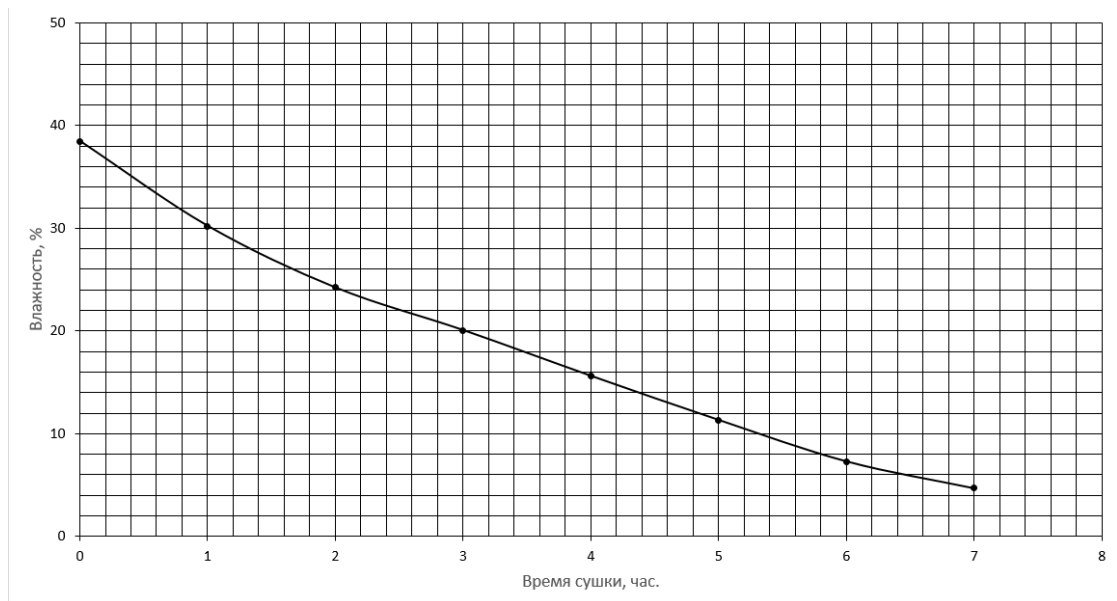


Рисунок 3.6 — Зависимость изменения массы образцов буровых шламов от длительности сушки до формовочной массы

Сушка проводилась при температуре 105 °С в лабораторном сушильном шкафу марки ШС-30-300-1. Время сушки до формовочной влажности составляет 7 час.

Высушенный буровой шлам перед тонким помолом необходимо подвергнуть дроблению. В исследовании использовалась молотковая дробилка марки МД 3×0,65 с конечным выходом продукта до 30 мм. Дробление бурового шлама в данной молотковой дробилки проводилось на протяжении 3,5 час.

Далее раздробленный буровой шлам измельчался до размера агломератов 25-30 мм. Измельчение проводилось на лабораторной шаровой мельнице марки МШЛ-1С в течение 3 часов до тонины помола не более 250 мкм. После измельчения буровой шлам просеивали с использованием ударного ситового анализатора марки АС-200У в течение 10 минут через набор сит: 1, 05, 0315, 025, 0125, 008 [128–135].

В результате отсева получаем следующие значения остатком на сите после помола, мас. %: сито 1 – 4,03, сито 05 – 3,18, сито 0,315 – 2,69, сито 025 – 85,85, сито 0125 – 1,67, сито 008 – 1,99, поддон – 0,59. Для дальнейших исследований отбираются частицы не более 250 мкм (сито 025), то есть 90,1 мас. % полученных размолотых частиц. Оставшаяся часть – 9,9 % отправляется на дополнительный помол.

Из дополнительных сырьевых материалов предварительной подготовке подвергается глина Губского месторождения, металлургический шлак АО «Таганрогский металлургический завод», стеклобой марки БТ-1 и котельный шлак Новочеркасской ГРЭС. Перед использованием глину, металлургический и котельный шлаки необходимо высушить при 105 °С до влажности 5 %, а затем подвергнуть, как буровой шлам, измельчению в лабораторной шаровой мельнице и дальнейшему просеву с использованием ударного ситового анализатора с таким же набором сит.

В результате получаем следующие значения остатков на сите для глины Губского месторождения, мас. %: сито 1 – 4,93, сито 05 – 3,56, сито 0,315 –

3,43, сито 025 – 82,68, сито 0125 – 2,04, сито 008 – 2,48, поддон – 0,88. Для дальнейших исследований отбираются частицы не более 250 мкм в количестве 88,08 мас. %, а оставшиеся 11,92 мас. % подвергаются дополнительному измельчению.

Остатки на сите для металлургического шлака АО «Таганрогский металлургический завод» следующие, мас. %: сито 1 – 0,66, сито 05 – 0,27, сито 0,315 – 0,22, сито 025 – 95,18, сито 0125 – 1,19, сито 008 – 0,29, поддон – 2,19. Для дальнейших исследований отбираются частицы не более 250 мкм в количестве 98,85 мас. %, а оставшиеся 1,15 мас. % подвергаются дополнительному измельчению.

Стеклобой марки БТ-1 сначала подвергается дроблению до частиц размером около 15 мм и только после этого тонкому измельчению в шаровой мельнице. Рассев проводится также с использованием ударного ситового анализатора. В результате получены следующие остатки на ситах, мас. %: сито 1 – 1,54, сито 05 – 1,28, сито 0,315 – 1,09, сито 025 – 94,94, сито 0125 – 0,68, сито 008 – 0,25, поддон – 0,22. Для дальнейших исследований отбираются частицы не более 250 мкм в количестве 96,09 мас. %, а оставшиеся 3,91 мас. % подвергаются дополнительному измельчению.

Котельный шлак Новочеркасской ГРЭС подготавливался по аналогии с буровым шлаком и металлургическим шлаком. В результате получены следующие значения остатков на сите, мас. %: сито 1 – 1,01, сито 05 – 0,68, сито 0,315 – 0,93, сито 025 – 92,49, сито 0125 – 2,18, сито 008 – 1,91, поддон – 0,80. Для дальнейших исследований отбираются частицы не более 250 мкм в количестве 97,38 мас. %, а оставшиеся 2,62 мас. % подвергаются дополнительному измельчению.

Технический глинозем марки ГК и порошок фторида натрия использовались типа ЧДА (чистый для анализов), таким образом для исследований их не подвергали дополнительной подготовке.

3.2.2 Подбор оптимального состава сырьевой смеси для синтеза качественных алюмосиликатных пропантов

В качестве дополнительных сырьевых материалов были выбраны: глина Губского месторождения (Краснодарский край), песок Киевского месторождения (Краснодарский край), металлургический шлак АО «Таганрогский металлургический завод» (Ростовская область), котельный шлак Филиала ОГК-2-Новочеркасская ГРЭС (Ростовская область) и технический глинозем марки ГК.

Предполагается, что введение глины Губского месторождения (Краснодарский край) будет способствовать повышению пластичности разрабатываемых сырьевых смесей с дальнейшим увеличением прочности готового материала. Песок Киевского месторождения (Краснодарский край) будет также способствовать повышению прочностных характеристик синтезированного материала, а также увеличивать химическую стойкость гранул алюмосиликатных пропантов.

В качестве перспективной алюминатной добавки выбирался металлургический шлак АО «Таганрогский металлургический завод» (Ростовская область). Планируется, что его введение в состав сырьевой смеси будет способствовать повышению плотности синтезированного материала и увеличению прочности путем образования силикатов кальция.

Котельный шлак Филиала ОГК-2-Новочеркасская ГРЭС (Ростовская область) в составе сырьевой смеси, как ожидается, будет повышать прочность синтезированного материала из-за содержания в нем оксида Al_2O_3 в количестве 21,5-22,0 мас. %.

Для повышения прочности и содержания оксида алюминия в составе сырьевой смеси выбирался технический глинозем марки ГК с содержанием Al_2O_3 85,0-95,0 мас. %. Данная марка технического глинозема традиционно используется в производстве керамических материалах и изделиях специального

назначения. Также технический глинозем марки ГК будет повышать химическую стойкость алюмосиликатного пропанта.

При разработке оптимального состава сырьевой смеси были составлены следующие серии образцов:

1. Серия А1 с добавлением глины Губского месторождения (Краснодарский край) при соотношении компонентов буровой шлам : глина в данной серии, мас. %: 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40;

2. Серия А2 с добавлением песка Киевского месторождения (Краснодарский край) при соотношении компонентов буровой шлам : песок в данной серии, мас. %: 95:5, 90:10, 85:15;

3. Серия А3 с добавлением металлургического шлака АО «Таганрогский металлургический завод» (Ростовская область) при соотношении компонентов буровой шлам : металлургический шлак в данной серии, мас. %: 95:5, 90:10, 85:15;

4. Серия А4 с добавлением котельного шлака Филиала ОГК-2-Новочеркасская ГРЭС (Ростовская область) при соотношении компонентов буровой шлам : котельный шлак в данной серии, мас. %: 95:5, 90:10, 85:15;

4. Серия А5 с добавлением технического глинозема марки ГК при соотношении компонентов буровой шлам : технический глинозем в данной серии, мас. %: 99:1, 98:2, 97:3, 96:4, 95:5, 94:6.

Для первоначальных испытаний и простоты определения плотности, прочности и других характеристик из разрабатываемых ниже составов изготавливались не гранулы алюмосиликатных пропантов, а модельные образцы-кубики с длиной грани 20 мм и массой 10 г, полученных путем одноосного прессования под давлением 5 МПа в пресс-форме с квадратным сечением. Для полноты испытаний в каждой серии образцов по каждой сырьевой смеси формировалось по три образца, где за итоговые брались средние арифметические значения каждой определяемой характеристики.

При подборе оптимального состава главными являются следующие характеристики: плотность и прочность. При этом согласно ГОСТ Р 51761-2013

«Пропанты алюмосиликатные. Технические условия» прочность разрабатываемых пропантов должна быть не менее 68,9 МПа, а плотностью не более 1900 кг/м³ [33].

Однако, первоначальной характеристикой для модельных образцов является их прочность. Поэтому в проведенных ниже исследованиях основной упор делается на ее значения.

Перед началом испытаний по определению оптимального состава сырьевой смеси необходимо было первоначально подобрать оптимальную температуру обжига модельных образцов из бурового шлама без добавок. Для полусухого формования в смесь вводилась вода в количестве 5,0 мас. %. Отформованные модельные образцы в этом эксперименте и последующих экспериментах серий А1-А6 подвергались оценке формовочной способности по Келлеру. Для этого визуально и по ощущениям оценивают возможность формоваться ту или иную массу. Оценка проводится путем условного обозначения в виде «+», где: +++ – образец формуется хорошо, ++ – образец формуется удовлетворительно, + – образец не формуется. Для предварительной серии бездобавочных образцов формовочная способность составила +++.

Перед проведением исследований по подбору оптимального состава необходимо выбрать температурно-временной интервал обжига модельных образцов. Для данных исследований формовались образцы-кубики, состоящие из чистого бурового шлама. Время выдержки определялось при первоначальной заданной температуре 1000 °С (скорость нагрева 14-15 °С/мин) по режимам, приведенным ниже в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Подбор времени выдержки

№ режима обжига	Температура загрузки в печь, °С	Время нагрева, мин	Скорость нагрева, °С/мин	Время выдержки, мин	Время остывания печи, мин
1	25	70	14-15	25	180
2				30	
3				35	

В процессе обжига по режимам таблицы 3.13 определено, что оптимальным временем нахождения образцов в печи при максимальной температуре

является 30 мин. При данном времени выдержки процессы силикатообразования протекают в полном объеме, что позволяет при дальнейших исследованиях использовать именно данное время выдержки.

Подбор оптимальной температуры (скорости нагрева печи) производился уже с фиксированным и выявленным выше временем выдержки (30 мин). Обжиг образцов проводился по режимам, приведенным ниже в таблице 3.14 [136-138].

Таблица 3.14 – Подбор оптимального режима обжига модельных образцов

№ режима обжига	Температура загрузки в печь, °С	Время нагрева, мин	Скорость нагрева, °С/мин	Время выдержки, мин	Время остывания печи, мин
1	25	70	13-14	30	180
2			14-15		
3			15-16		
4			16-17		

Ниже на рисунке 3.7 приведен внешний вид образцов на основе буровых шламов Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений, обожженных при выбранных режимах обжига.



Рисунок 3.7 – Внешний вид модельных образцов при каждом режиме обжига

Как видно из рисунка 3.7, все обожженные образцы сохранили свою первоначальную кубическую форму. Образцы на основе бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения при режиме № 1 (с малой скоростью нагрева) получаются неспеченными, как и образцы на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения. С увеличением скорости нагрева печи образцы из бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения начинают растрескиваться, на их поверхности образуется большое количество трещин.

Образцы на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения ведут себя иначе по сравнению с образцами на основе бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения. Они при повышении скорости нагрева лучше спекаются. Это обусловлено наличием в фазовом составе сульфата бария (барита), который является плавнем 2-го рода. С повышением скорости нагрева происходит плавление барита с образованием легкоплавких эвтектик. Однако, при максимальной скорости нагрева на поверхности заметны темные точки, характеризующие пережог материала, который оказывает прямое воздействие на значение качественных характеристик обожженного материала.

Для подтверждения этого предположения проводились испытания образцов по ГОСТ 530-2012 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия». В ходе исследований определялась плотность полученных образцов и их прочность [114].

Расчет плотности, ρ , кг/м³, до и после спекания проводилось по формуле (3.5):

$$\rho = (m / V) \cdot 1000, \quad (3.5)$$

где V – объем образца после обжига, см³;

m – масса образца после обжига, г;

1000 – коэффициент перевода из г/см³ в кг/м³.

Следующей важной характеристикой для подбора оптимального состава была прочность, R , МПа, которая определялась с использованием гидравлического пресса марки ТП-1-350 и рассчитывалась по формуле (3.6):

$$R = P \cdot 10^3 / S, \quad (3.6)$$

где P – максимальная нагрузка при раздавливании, кН;

S – площадь поперечного сечения, на которое действует нагрузка, м^2 .

Ниже в таблице 3.15 приведены результаты физико-механических испытаний образцов на основе буровых шламов Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений каждого режима обжига.

Таблица 3.15 – Характеристики обожженных образцов

Скорость нагрева, °С/мин	Средняя прочность, МПа	Средняя плотность, кг/м ³
На основе бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения		
13-14	9,5	1370
14-15	10,1	1391
15-16	9,9	1387
16-17	9,7	1374
На основе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения		
13-14	10,1	1398
14-15	10,3	1411
15-16	10,5	1425
16-17	9,8	1410

Из таблицы 3.15 видно, что образцы на основе бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения обладают максимальной прочностью (10,1 МПа) при скорости нагрева 14-15 °С/мин, далее происходит ее заметное снижение из-за пережога и образования на поверхности трещин (рисунок 3.7). Образцы на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения обладают максимальной прочностью (10,5 МПа) при скорости нагрева 15-16 °С/мин (1100 °С). Это обуславливается тем, что при данной температуре происходит плавление барита с образованием легкоплавких эвтектик, которые оказывают прямое воздействие на значения прочностных характеристик. Таким образом, для дальнейших исследований по подбору оптимального состава был выбран режим № 3 со скоростью нагрева 15-16 °С/мин (1100 °С) и буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения,

так как образцы на его основе обладают повышенными, по сравнению с образцами на основе бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения, значениями прочности.

Первой перспективной добавкой для синтеза качественных пропантов на основе бурового шлама была выбрана глина Губского месторождения (Краснодарский край). Предполагается, что добавление глины в сырьевую смесь будет способствовать повышению спекания сырьевой смеси, прочности образцов и повышению пластичности сырьевой смеси. Ниже в таблице 3.16 приведены компонентные составы серии А1 с глиной Губского месторождения.

Таблица 3.16 – Компонентные составы сырьевых смесей (серия А1)

Шифр состава	Содержание компонентов сырьевой смеси, мас. %		Формовочная способность
	Буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения	Глина Губского месторождения	
A1.1	90	10	+++
A1.2	80	20	+++
A1.3	70	30	+++
A1.4	60	40	+++

Добавка глины не оказывает существенного влияния на формовочную способность сырьевых смесей. В результате формования получают образцы без каких-либо дефектов.

Ниже на рисунке 3.8 показан внешний вид обожженных образцов серии А1.



Рисунок 3.8 – Внешний вид обожженных образцов серии А1

Образцы серии А1 после обжига сохранили свою прежнюю кубическую форму. Однако в процессе обжига их цвет поменялся от серого (свежеотформованный образец) до красно-коричневого. Такое изменение характеризуется наличием Fe_2O_3 в составе глины Губского месторождения в количестве

7,0-7,5 мас. %. При воздействии высоких температур данный оксид образует гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [139, 140].

Ниже в таблице 3.17 приведены характеристики обожженных модельных образцов-кубиков.

Таблица 3.17 – Характеристики модельных образцов серии А1

Шифр состава	Средние значения качественных характеристик	
	Плотность, кг/м ³	Прочность, МПа
A1.1	1485	11,0
A1.2	1498	11,6
A1.3	1512	12,1
A1.4	1520	12,7

Из таблицы 3.17 видно, что при добавлении 10,0 мас. % глины Губского месторождения (состав А1.1) прочность образцов повышается на 4,8 % (до 11,0 МПа) по сравнению с образцом из чистого бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения, которая составляет 10,5 МПа (таблица 3.14). Дальнейшее увеличение содержания глины в сырьевой смеси приводит к улучшению качественных характеристик и достигает максимального значения прочности (12,7 МПа) при содержании глины Губского месторождения в количестве 40 мас. % (состав А1.4). Однако разрабатываемая технология предполагает значительное преобладание бурового шлама Восточно-Чумаковского месторождения в составе сырьевой смеси. Поэтому в дальнейшей разработке технологии алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама не рекомендуется использовать глину Губского месторождения [139–144].

Второй перспективной добавкой в разрабатываемой технологии алюмосиликатных пропантов является кварцевый песок Киевского месторождения (Краснодарский край). Планируется, что его введение будет способствовать повышению прочности обожженного материала и увеличению его химической стойкости. Шаг добавления песка в состав сырьевой смеси составлял 5 мас. %, так как при большом введении кварцевого песка будет повышаться температура обжига сырьевой смеси. Компонентные составы сырьевых смесей серии А2 с кварцевым песком Киевского месторождения представлены ниже в таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Компонентные составы сырьевых смесей серии А2

Шифр состава	Содержание компонентов, мас. %		Формовочная способность
	Буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения	Кварцевый песок Киевского месторождения	
A2.1	95	5	++
A2.2	90	10	+
A2.3	85	15	+

Из таблицы 3.18 видно, что введение в состав сырьевой смеси кварцевого песка Киевского месторождения в минимальном количестве снижает формовочную способность. Это объясняется тем, что в технологии керамических материалов песок используется в качестве остоителя и повышение его содержания в сырьевой смеси способствует снижению формовочной способности путем образования на поверхности образцов различных дефектов.

Ниже на рисунке 3.9 показан внешний вид обожженных образцов серии А2.

**Рисунок 3.9** – Внешний вид обожженных образцов серии А2

В ходе обжига модельные образцы сохраняют свою кубическую форму. Однако, образцы состава А2.2 и А2.3 после обжига получаются довольно рыхлыми и плохо спеченными. Это происходит из-за большого содержания песка в данных сырьевых смесях (10,0 и 15,0 мас. %).

Ниже в таблице 3.19 приведены испытания по определению качественных характеристик модельных образцов серии А2.

Таблица 3.19 – Характеристики модельных образцов серии А2

Шифр состава	Средние значения качественных характеристик	
	Плотность, кг/м ³	Прочность, МПа
A2.1	1401	10,2
A2.2	1379	9,9
A2.3	1362	9,2

При добавлении минимального количества кварцевого песка в количестве 5 мас. % в состав сырьевой смеси (состав А2.1) прочности образцов падает на 2,9 % (до 10,2 МПа) по сравнению с бездобавочным образцом из бурового шлама (таблица 3.15). Дальнейшее увеличение содержания до 10,0 и 15,0 мас. % снижает прочность на 5,7 и 12,4 % соответственно (до 9,9 и 9,2 МПа). Такое понижение прочности можно объяснить тем, что температура плавления песка составляет 1728 °С, что соответственно повышает температуру обжига сырьевых смесей. В связи с этим использовать кварцевый песок Киевского месторождения для дальнейших исследований не рекомендуется [145, 146].

В результате определения химического состава буровых шламов было выявлено, что содержание в них упрочняющего оксида (Al_2O_3) находится в пределах до 11,0 мас. %. Это недостаточно для получения прочного пропанта, так как минимальное содержание Al_2O_3 должно составлять не менее 15,0 мас. %. Таким образом в дальнейших исследованиях необходимо подобрать высокоалюминатное сырье, в качестве которого был выбран металлургический шлак АО «Таганрогский металлургический завод» (Ростовская область), котельный шлак Филиала ОГК-2-Новочеркасская ГРЭС (Ростовская область) и технический глинозем марки ГК.

В качестве первой перспективной алюминатной добавки был выбран металлургический шлак АО «Таганрогский металлургический завод». В его химическом составе содержится 6,0-6,5 мас. % Al_2O_3 и 44,5-45,0 мас. % CaO. Введение металлургического шлака в состав сырьевой смеси будет способствовать образованию кристаллических фаз (анортита и волластонита), что заметно должно повысить прочность обожженного материала.

Ниже в таблице 3.19 приведены компонентные составы серии АЗ, содержащие в качестве добавки металлургический шлак АО «Таганрогский металлургический завод».

Таблица 3.19 – Компонентный состав сырьевых смесей серии АЗ

Шифр состава	Содержание компонентов, мас. %		Формовочная способность
	Буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения	Металлургический шлак АО «Таганрогский металлургический завод»	
АЗ.1	95	5	++
АЗ.2	90	10	++
АЗ.3	85	15	++

Из таблицы 3.19 видно, что образцы с металлургическим шлаком АО «Таганрогский металлургический завод» обладают удовлетворительной формовочной способностью. На поверхности свежесформованных образцов не обнаружено видимых дефектов.

Ниже на рисунке 3.10 представлен внешний вид обожженных образцов серии АЗ.



Рисунок 3.10 – Внешний вид обожженных образцов серии АЗ

Образцы после обжига (рисунок 3.10) сохранили свою кубическую форму. В ходе обжига образцы поменяли только свою окраску с серого до красно-коричневого в результате образования в ходе обжига гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Однако, образец состава АЗ.3 (15,0 мас. % металлургического шлака) после обжига получился рыхлым из-за повышения в составе Al_2O_3 .

Ниже в таблице 3.20 приведены результаты физико-механических исследований обожженных образцов серии АЗ.

Таблица 3.20 – Характеристики модельных образцов серии АЗ

Шифр состава	Средние значения качественных характеристик	
	Плотность, кг/м ³	Прочность, МПа
АЗ.1	1532	16,8
АЗ.2	1569	19,4
АЗ.3	1580	20,3

При добавлении 5 мас. % металлургического шлака АО «Таганрогский металлургический завод» (состав АЗ.1, таблица 3.20) прочность образцов повышается на 60 % до 16,8 МПа по сравнению с бездобавочным образцом серии А0 (таблица 3.15). Дальнейшее увеличение содержания металлургического шлака в сырьевой смеси до 10 и 15 мас. % (составы АЗ.2 и АЗ.3) способствует постепенному росту прочности на 84,7 и 93,3 %, то есть до 19,4 и 20,3 МПа [147].

Повышение прочности с увеличением количества вводимого металлургического шлака объясняется особенностями его фазового строения. Обычно металлургические шлаки представляют собой аморфное вещество, однако, в различных металлургических производствах образование шлаков происходит по-разному. Так, при дуговом сталеплавильном производстве шлак образуется без аморфной фазы, то есть без стеклофазы. Это обусловлено также тем, что на предприятиях используется металлический лом и низкосортный чугун, что показывает наличие большого количества оксида кальция в химическом составе (44,5-45,0 мас. %). Постепенное введение в состав сырьевой смеси металлургического шлака АО «Таганрогский металлургический завод» повышает также температуру обжига сырьевой смеси, так как увеличивается содержание тугоплавкого СаО с температурой плавления 2627 °С. Таким образом использование металлургического шлака в дальнейших исследованиях не рекомендуется [147-150].

Однако, также перспективным материалом в технологии силикатных материалов является отход углесжигания – котельный шлак Филиала ОГК-2-Новочеркасская ГРЭС (Ростовская область). В ряде работ коллектива ученых ЮРГПУ (НПИ) [107-111, 151-154] показано, что часто введение котельного

шлака в состав сырьевой смеси способствует образованию достаточного количества стеклофазы, которая при обжиге и дальнейшем охлаждении синтезируемого материала будет способствовать увеличению его степени спекания и получению повышенных качественных характеристик. Кроме этого, котельный шлак является доступным отходом, который снижает затраты на закупку сырьевых материалов, а по своему химическому составу (SiO_2 – 56,0-56,5 мас. % и Al_2O_3 – 21,5-22,0 мас. %) и плавильным свойствам может заменить часть дорогостоящих материалов

Ниже в таблице 3.21 приведены компонентные составы сырьевых смесей серии А4 с использованием котельного шлака Филиала ОГК-2-Новочеркасская ГРЭС в качестве алюминатной добавки.

Таблица 3.21 – Компонентные составы сырьевых смесей серии А4

Шифр состава	Содержание компонента, мас. %		Формовочная способность
	Буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения	Котельный шлак Филиала ОГК-2-Новочеркасская ГРЭС	
А4.1	95	5	++
А4.2	90	10	++
А4.3	85	15	++

Формовочная способность образцов постепенно ухудшается после увеличения содержания котельного шлака в составе сырьевой смеси. Однако, образцы получаются без видимых дефектов.

Ниже на рисунке 3.11 приведен внешний вид обожженных образцов серии А4.



Рисунок 3.11 – Внешний вид обожженных образцов серии А4

Все образцы после обжига сохранили свою кубическую форму. После обжига образцы получаются хорошо спеченными без наличия трещин или сколов на поверхности. Внешний вид может судить о том, что в процессе обжига

происходило образование расплава, который в малых количествах находится на поверхности модельных образцов и оказывает непосредственное влияние на значения качественных характеристик.

Результаты определения качественных характеристик представлены ниже в таблице 3.22.

Таблица 3.22 – Результаты исследования качественных характеристик образцов серии А4

Шифр состава	Средние значения качественных характеристик	
	Плотность, кг/м ³	Прочность, МПа
А4.1	1554	18,6
А4.2	1592	21,1
А4.3	1619	25,1

По данным таблицы 3.22 видно, что при 5,0 мас. % котельного шлака Филиала ОГК-2-Новочеркасская ГРЭС (состав А4.1) прочность повышается на 77,1 % (до 18,6 МПа) по сравнению с образцом из чистого бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения (таблица 3.14). Дальнейшее увеличение содержания котельного шлака Филиала ОГК-2-Новочеркасская ГРЭС до 10,0 и 15,0 мас. % (составы А4.2, А4.3) приводит к повышению значений прочности на 100,9 и 139,1 % до 21,1 и 25,1 МПа соответственно.

Как видно, повышение содержания котельного шлака Филиала ОГК-2-Новочеркасская ГРЭС в составе сырьевой смеси оказывает положительное воздействие на прочностные характеристики. Однако, так как котельный шлак представляет собой аморфное вещество, то в процессе обжига происходит его плавление, которое постепенно начинает плавить частицы бурового шлама, что является недопустимым для алюмосиликатных пропантов, представляющих собой плотноспеченные гранулы. Таким образом, в дальнейших исследованиях использовать котельный шлак Филиала ОГК-2-Новочеркасская ГРЭС не рекомендуется [155].

Следующей перспективной высокоалюминатной добавкой является технический глинозем марки ГК, который получил широкое применение в производстве силикатных материалов. Данный глинозем характеризуется тем, что

содержит в своем составе 85-95 мас. % Al_2O_3 , который необходим для получения высокопрочных синтезированных материалов. На основании этого составлялись сырьевые смеси серии А5, в которых технический глинозем вводился в качестве модифицирующей добавки сверх основной массы сырьевой смеси, приведенные в таблице 3.23 [156-159].

Таблица 3.23 – Компонентный состав сырьевых смесей серии А5

Шифр состава	Содержание компонентов, мас. %		Формовочная способность
	Буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения	Технический глинозем марки ГК	
A5.1	99	1	++
A5.2	98	2	++
A5.3	97	3	++
A5.4	96	4	++
A5.5	95	5	++
A5.6	94	6	++

При добавлении технического глинозема в состав сырьевой смеси особо не оказывает влияния на формовочную способность. Это обусловлено наличием оксида алюминия в составе технического глинозема марки ГК.

С повышением содержания технического глинозема в сырьевой смеси заметно повышается рыхлость поверхности и образование микротрещин. Это можно объяснить тем, что из-за высокой температуры плавления глинозема (2074 °С) повышается заметно и температура обжига сырьевых смесей. Наличие микротрещин при повышении содержания технического глинозема будет в дальнейшем оказывать прямое влияние на прочностные характеристики образцов.

Ниже в таблице 3.24 приведены результаты физико-механических испытаний обожженных модельных образцов серии А5.

Таблица 3.24 – Характеристики модельных образцов серии А5

Шифр состава	Средние значения качественных характеристик	
	Плотность, кг/м ³	Прочность, МПа
A5.1	1585	19,2
A5.2	1601	21,4
A5.3	1626	25,8
A5.4	1645	27,6
A5.5	1668	30,8
A5.6	1652	28,2

Введение минимального количества (1,0 мас. %) технического глинозема марки ГК (состав А5.1) повышает прочность образцов на 82,9 % (19,2 МПа). При дальнейшем увеличении содержания технического глинозема марки ГК прочность образцов также повышается. Максимальный пик повышения прочности наблюдается у состава А5.5 при добавлении 5,0 мас. % технического глинозема марки ГК. Прочность данного образца увеличивается на 193,3 % (до 30,8 МПа).

Дальнейшее повышение содержания технического глинозема марки ГК до 6,0 мас. % (состав А5.6) снижает прочность образцов до 28,2 МПа. Это можно объяснить тем, что 1 мас. % высокоалюминатной добавки (с содержанием Al_2O_3 80-95 мас. %) повышает температуру обжига сырьевой смеси на 5 °С. Таким образом происходит замедление реакций образования силикатов, на поверхности образца начинают образовываться трещины, что приводит к снижению прочностных характеристик [160-163].

Ниже на рисунке 3.12 показана зависимость изменения прочности и плотности модельных образцов от типа и количества вводимой алюминатной добавки по сериям образцов А3-А5.

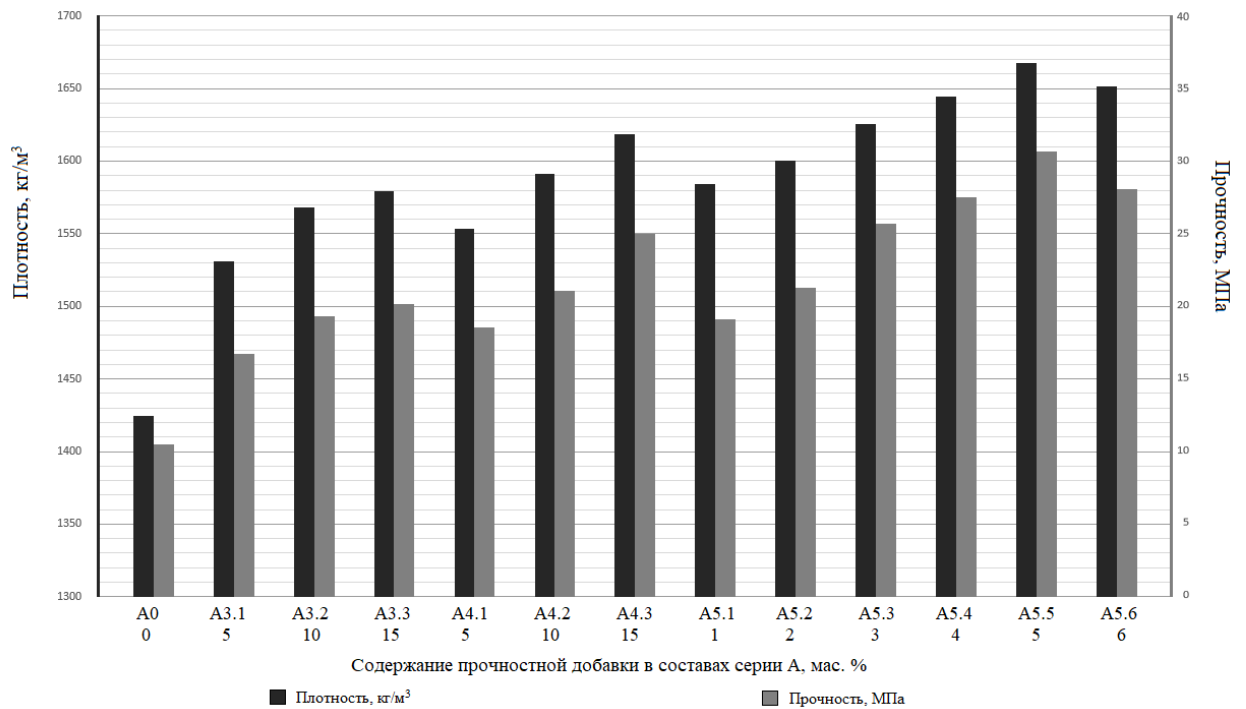


Рисунок 3.12 – Зависимость изменения прочности и плотности от вводимой прочностной добавки

Их приведенной зависимости (рисунок 3.12) видно, что с увеличением содержания Al_2O_3 в составе сырьевой смеси повышается прочность из-за постепенного уплотнения алюмосиликатного каркаса. У образцов серии А3 с добавлением металлургического шлака АО «Таганрогский металлургический завод» образцы обладают повышенной, по сравнению с бездобавочным образцом (10,5 МПа) прочностью. При добавлении 5 мас. % металлургического шлака прочность увеличивается на 60 % и составляет 16,8 МПа. Если количество вносимого металлургического шлака увеличить до 10 % и 15 %, то прочность образцов возрастёт на 84,7 % и 93,3 % соответственно и достигнет значений 19,4 МПа и 20,3 МПа соответственно.

Образцы серии А4 с котельным шлаком Филиала ОГК-2-Новочеркасская ГРЭС приобретают уже большую прочность. При 5,0 мас. % котельного шлака Филиала ОГК-2-Новочеркасская ГРЭС (состав А4.1) прочность повышается на 77,1 % (до 18,6 МПа) по сравнению с образцом из чистого бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения (10,5 МПа). Даль-

нейшее увеличение содержания котельного шлака Филиала ОГК-2-Новочеркасская ГРЭС до 10,0 и 15,0 мас. % (составы А4.2, А4.3) приводит к повышению значений прочности на 100,9 и 139,1 % до 21,1 и 25,1 МПа соответственно.

В связи с этим были разработаны составы серии А5 с добавлением в сырьевую смесь к буровому шламу технического глинозема марки ГК. Введение минимального количества (1,0 мас. %) технического глинозема марки ГК (состав А5.1) повышает прочность образцов на 82,9 % (19,2 МПа). При дальнейшем увеличении содержания технического глинозема марки ГК прочность образцов также повышается. Максимальный пик повышения прочности наблюдается у состава А5.5 при добавлении 5,0 мас. % технического глинозема марки ГК. Прочность данного образца увеличивается на 193,3 % (до 30,8 МПа).

Дальнейшее повышение содержания технического глинозема марки ГК до 6,0 мас. % (состав А5.6) снижает прочность образцов до 28,2 МПа. Это можно объяснить тем, что 1 мас. % высокоалюминатной добавки (с содержанием Al_2O_3 80-95 мас. %) повышает температуру обжига сырьевой смеси на 5 °С. Таким образом происходит замедление реакций образования силикатов, на поверхности образца начинают образовываться трещины, что приводит к снижению прочностных характеристик

Показатель прочностных характеристик при добавлении в сырьевую смесь 5,0 мас. % технического глинозема превышает показатели прочности образцов с добавлением металлургического шлака АО «Таганрогский металлургический завод» и котельного шлака Филиала ОГК-2-Новочеркасской ГРЭС. Поэтому для дальнейших исследований был выбран следующий состав (А5.5), мас. %: буровой шлам – 95, технический глинозем марки ГК – 5.

На основании проведенных экспериментов по подбору алюмосиликатных, силикатных и высокоалюминатных компонентов можно сделать следующие выводы:

– в результате исследований по подбору оптимального режима обжига получено, что образцы на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения обладают значениями прочности выше, чем у составов на основе бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения. Так, при оптимальной скорости нагрева 15-16 °С/мин (температура обжига 1100 °С) разница составляет 0,6 МПа (9,9 МПа у образцов на основе бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения и 10,5 МПа – на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения). Таким образом, для дальнейших исследований был выбран буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения;

– модельные образцы серии А1 с добавлением глины Губского месторождения обладают повышенной формовочной способностью и прочностью. При содержании глины в 10,0 мас. % прочность по сравнению с бездобавочным образцом возрастает на 4,8 % (до 11,0 МПа). Дальнейшее повышение содержания глины Губского месторождения приводит к увеличению прочности и достигает своего максимума при 40,0 мас. % глины (12,7 МПа). Однако, из-за повышения содержания глины снижается количество бурового шлама, который является основным сырьем в разрабатываемой технологии, что является недопустимым. Таким образом, для дальнейших исследований применять глину Губского месторождения не рекомендуется;

– в серии А2 модельные образцы с добавлением кварцевого песка Киевского месторождения в количестве 5 мас. % в состав сырьевой смеси прочности образцов падает на 2,9 % (до 10,2 МПа) по сравнению с бездобавочным образцом из бурового шлама (10,5 МПа). Дальнейшее увеличение содержания до 10,0 и 15,0 мас. % снижает прочность на 5,7 и 12,4 % соответственно (до 9,9 и 9,2 МПа). Таким образом в дальнейших исследованиях использовать песок нецелесообразно;

– у образцов серии А3 при добавлении минимального количества металлургического шлака АО «Таганрогский металлургический завод» (5 мас. %)

наблюдается повышение прочности на 60 % (16,8 МПа). При дальнейшем увеличении количества вводимого металлургического шлака до 10 и 15 мас. % прочность образцов повышается на 84,7 и 93,3 % соответственно и составляет 19,4 и 20,3 МПа соответственно.

При добавлении 5,0 мас. % котельного шлака Филиала ОГК-2-Новочеркасская ГРЭС в серии А4 прочность повышается на 77,1 % (до 18,6 МПа) по сравнению с образцом из чистого бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения (10,5 МПа). Дальнейшее увеличение содержания котельного шлака Филиала ОГК-2-Новочеркасская ГРЭС до 10,0 и 15,0 мас. % (составы А4.2, А4.3) приводит к повышению значений прочности на 100,9 и 139,1 % до 21,1 и 25,1 МПа соответственно.

В серии А5 с добавлением технического глинозема марки ГК выявлена следующая зависимость. Введение минимального количества (1,0 мас. %) технического глинозема марки ГК повышает прочность образцов на 82,9 % (19,2 МПа). При дальнейшем увеличении содержания технического глинозема марки ГК прочность образцов также повышается. Максимальный пик повышения прочности наблюдается у состава А5.5 при добавлении 5,0 мас. % технического глинозема марки ГК. Прочность данного образца увеличивается на 193,3 % (до 30,8 МПа).

Дальнейшее повышение содержания технического глинозема марки ГК до 6,0 мас. % снижает прочность образцов до 28,2 МПа. Это можно объяснить тем, что 1 мас. % высокоалюминатной добавки (с содержанием Al_2O_3 85-95 мас. %) повышает температуру обжига сырьевой смеси на 5 °С. Таким образом происходит замедление реакций образования силикатов, на поверхности образца начинают образовываться трещины, что приводит к снижению прочностных характеристик.

Таким образом, на основе всех проведенных исследований определено, что максимальное повышение прочности (на 193,3 %) до 30,8 МПа наблюдается в серии А5 с добавлением технического глинозема марки ГК в количестве

5,0 мас. %. В связи с этим, для дальнейших исследований был выбран следующий компонентный состав, мас. %: буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 95, технический глинозем марки ГК – 5.

3.2.3 Исследования влияния добавок-плавней на физико-механические характеристики синтезированных материалов

Для повышения качества спекания сырьевых смесей необходимо подобрать добавки-плавни, у которых температура плавления меньше 1100 °С, так как повышать температуру синтеза пропантов выше 1100 °С экономически нецелесообразно. В качестве добавок были выбраны: порошкообразный гидроксид натрия (323 °С), молотый стеклобой марки БТ-1 (850 °С) и порошок NaF (930 °С). Предполагается, что при температуре обжига сырьевых смесей (1100 °С) будет образовываться достаточное количество стеклофазы, которое поспособствует ускорению протекания реакций спекания с образованием прочного алюмосиликатного каркаса.

С выбранными добавками-плавнями на основе определенного выше состава А5.5 (буровой шлам – 95 мас. %, технический глинозем марки ГК – 5 мас. %) составлялись следующие серии образцов:

1. Серия Б1 с добавлением гидроксида натрия сверх основной массы в количестве 2,5, 5, 7,5, 10, 20 и 30 мас. %;

2. Серия Б2 с добавлением молотого стеклобоя марки БТ-1, вводимого сверх 100 мас. %, в количестве 10, 20 и 30 мас. %;

Первой перспективной добавкой-плавнем был выбран гидроксид натрия (NaOH). Предполагается, что при достаточно малой температуре плавления (323 °С) он будет образовывать достаточное количество стеклофазы, которая будет приводить к повышенному спеканию частиц компонентов сырьевой смеси между собой, а при охлаждении – образованию прочного алюмосиликатного каркаса. На основании этого составлялись сырьевые смеси серии Б1, приведенные в таблице 3.25.

Таблица 3.25 – Компонентный состав сырьевых смесей серии Б1

Шифр состава	Содержание компонентов, мас. %			Формовочная способность
	Буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения	Технический глинозем марки ГК	Едкий натр (NaOH _{сухой}) (сверх 100)	
Б1.1	95	5	2,5	+++
Б1.2	95	5	5,0	+++
Б1.3	95	5	7,5	+++
Б1.4	95	5	10	+++
Б1.5	95	5	15	+++
Б1.6	95	5	20	+++

Введение в состав сырьевых смесей едкого натра увеличивает формовочную способность, так как NaOH вводится не в виде порошка, а в виде суспензии, разбавленной водой, в количестве 5,0 мас. %. В связи с этим в данной серии вода не добавлялась для дополнительного увлажнения сырьевой смеси, как в сериях А1-А5. Обжиг образцов серий Б1-Б4 проводился по определенному выше режиму: отформованные образцы загружались в печь при 25 °С, затем в течение 70 мин следовал нагрев печи до температуры 1100 °С с последующей выдержкой при данной температуре в течение 30 мин, после выдержки образцы находились в печи до полного остывания на протяжении 180 мин.

Добавление гидроксида натрия в состав сырьевой смеси приводит к постепенному образованию на поверхности образцов стекловидной пленки. Данная пленка оказывает непосредственное влияние на значение прочности. Кроме этого, образцы постепенно начинают оплавляться, что приводит к полному расплавлению образцов состава Б1.6. Это связано с низкой температурой плавления гидроксида натрия (323 °С).

Результаты физико-механических испытаний обожженных образцов серии Б1 приведены ниже в таблице 3.26.

Таблица 3.26 – Характеристики модельных образцов серии Б1

Шифр состава	Средние значения качественных характеристик	
	Плотность, кг/м ³	Прочность, МПа
Б1.1	1810	31,5
Б1.2	1857	33,9
Б1.3	1885	35,6
Б1.4	1801	31,2
Б1.5	1245	24,6
Б1.6	2450	104,2

По данным таблицы 3.26 видно, что при минимальном количестве гидроксида натрия 2,5 мас. % (состав Б1.1) прочность образцов повышается на 2,3 % (до 31,5 МПа) по сравнению с образцами состава А5.5 (30,8 МПа). Дальнейшее повышение содержания гидроксида натрия в составе сырьевой смеси повышает прочность вплоть до 7,5 мас. % (состав Б1.3), которая превышает прочность состава А5.5 на 15,6 % (до 35,6 МПа).

Однако, дальнейшее повышение содержания гидроксида натрия в составе снижает прочность, так как образцы Б1.4 и Б1.5 в процессе обжига начинают вспениваться из-за преобладания расплава и снижения температуры обжига. Образцы состава Б1.6 в процессе обжига расплавились, что и привело к получению таких показателей плотности (2450 кг/м³) и прочности (104,2 МПа). Таким образом, наиболее оптимальным является состава Б1.3.

Однако, образующаяся стекловидная пленка оказывает негативное воздействие на пропанты непосредственно в скважине, так как возможно растворение пропантов в буровых растворах по причине использования в них фтороводородной кислоты. Кроме этого, гидроксид натрия является достаточно дорогой добавкой-плавнем. Таким образом, для дальнейших исследований использовать гидроксид натрия не рекомендуется [164-166].

Доступной и перспективной добавкой-плавнем с температурой плавления 850 °С является стекlobой. Стекло любого назначения может использоваться в силикатной технологии в качестве добавки-плавня, однако в данном исследовании выбирался стеклянный бой белого тарного стекла марки БТ-1 (бутылочное белое тарное стекло). Ниже в таблице 3.27 приведены компонентные составы сырьевых смесей серии Б2.

Таблица 3.27 – Компонентный состав сырьевых смесей серии Б2

Шифр состава	Содержание компонентов, мас. %			Формовочная способность
	Буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения	Технический глинозем марки ГК	Порошок стеклобоя марки БТ-1 (сверх 100)	
Б2.1	95	5	10	+++
Б2.2	95	5	20	+++
Б2.3	95	5	30	+++

Добавление стеклобоя марки БТ-1 не оказывает влияние на формовочную способность сырьевых смесей. В ходе формования образцы получаются без внешних дефектов.

Ниже на рисунке 3.13 представлен внешний вид обожженных образцов серии Б2.

**Рисунок 3.13** – Внешний вид модельных образцов после обжига

Образцы составов Б2.1 и Б2.2 сохранили свою кубическую форму после обжига. Однако наиболее спеченным является образец с 20 мас. % стеклобоя марки БТ-1 состава Б2.2, на поверхности которого образуется стекловидная пленка. При 10 мас. % стеклобоя образец получается рыхлым, так как образуется недостаточное количество жидкой фазы. При 30 мас. % стеклобоя в составе сырьевой смеси (Б2.3) образец полностью расплавляется.

Ниже в таблице 3.28 приведены результаты физико-механических испытаний образцов серии Б2.

Таблица 3.28 – Качественные характеристики образцов серии Б2

Шифр состава	Средние значения качественных характеристик	
	Плотность, кг/м ³	Прочность, МПа
Б2.1	1918	36,9
Б2.2	1959	43,5
Б2.3	1305	26,1

При добавлении 10 мас. % молотого стеклобоя прочность модельных образцов увеличивается на 19,8 % (до 36,9 МПа) по сравнению с образцом состава А5.5 (30,8 МПа). Однако при увеличении содержания стеклобоя в два раза (до 20 мас. %) сразу же резко возрастает прочность образца на 41,2 % (до 43,5 МПа). Данное увеличение прочности говорит о том, что при обжиге образуется достаточное количество стеклофазы, которое способствует протеканию муллитизации в расплаве. Таким образом, образуется муллит в больших количествах, который оказывает прямое влияние на прочностные характеристики образцов из-за особенностей строения кристаллов (игольчатого типа), которые создают армирующее воздействие и укрепляют алюмосиликатный каркас.

Однако, увеличение содержания стеклобоя в составе сырьевой смеси не всегда оказывает положительный эффект. Так, при 30 мас. % стеклобоя образец после обжига вспенивается, что приводит к резкому снижению прочности до 26,1 МПа.

По результатам подбора добавки-плавня определено, что хоть и образцы состава Б1.3 с 7,5 мас. % NaOH обладают хорошими значениями прочности (35,6 МПа), но наиболее эффективной и доступной добавкой-плавнем лучше выбрать стеклобой марки БТ-1, так как образцы состава Б2.2 (20,0 мас. % стеклобоя БТ-1) повышают прочность образцов на 41,2 % (до 43,5 МПа) по сравнению с прочностью состава А5.5 (30,8 МПа). Кроме этого, стеклобой по сравнению с NaOH является дешевым и широкодоступным сырьем. Таким образом для дальнейших исследований был выбран состав Б2.2, мас. %: буровой шлам – 95, технический глинозем марки ГК – 5, стеклобой марки БТ-1 (сверх 100) – 20 [160, 167-175].

Прочности (43,5 МПа), полученной при исследовании серии Б2 с 20,0 мас. % стеклобоя марки БТ-1, недостаточно для получения прочного материала. В связи с этим в качестве дополнительной добавки-плавня, которую планируется вводить в незначительных количествах, был выбран порошок NaF. Он будет способствовать образованию большего количества расплава,

который в дальнейшем приведет к лучшему сплавлению частиц сырьевых материалов между собой [108, 176].

На основании данных предположений была составлена серия БЗ (таблица 3.29) с добавлением фторида натрия в состав сырьевой смеси. NaF вводился в сырьевую смесь в виде порошка.

Таблица 3.29 – Компонентные составы сырьевых смесей серии БЗ

Шифр состава	Содержание компонентов, мас. %				Формовочная способность
	Буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения	Технический глинозем марки ГК	Порошок стеклобоя марки БТ-1 (сверх 100)	Порошок NaF (сверх 100)	
БЗ.1	95	5	20	1	+++
БЗ.2	95	5	20	2	+++
БЗ.3	95	5	20	3	+++
БЗ.4	95	5	20	4	+++
БЗ.5	95	5	20	5	+++

Добавление к разработанной сырьевой смеси порошка фторида натрия не оказывает влияние на его формовочную способность. Образцы после формования не имеют видимых дефектов.

Ниже на рисунке 3.14 показан внешний вид обожженных образцов серии БЗ.



Рисунок 3.14 – Внешний вид обожженных образцов серии БЗ

Модельные образцы после обжига сохранили свою кубическую форму, кроме состава БЗ.4 и БЗ.5. При добавлении в сырьевую смесь 1,0 и 2,0 мас. % NaF изменений на поверхности образцов не наблюдается, так как для образования стекловидной пленки недостаточно NaF. При введении 3,0 мас. % NaF (состав БЗ.3) по поверхности образуется большое количество стекловидной

пленки, которая в дальнейшем будет способствовать повышенной прочности образца.

Дальнейшее повышение содержания фторида в составе сырьевой смеси будет приводить к полному расплавлению образцов. Так при 4,0 мас. % края образца начинают постепенно расплавляться в результате обжига, тем самым можно сказать, что в данных сырьевых смесях температура снижается приблизительно на 250-300 °С и образуется большое количество стеклофазы. При 5,0 мас. % NaF образец полностью расплавляется без сохранения формы. В связи с этим стоит предположить, что оптимальным является введение фторида натрия в состав сырьевой смеси 1,0-3,0 мас. %.

Ниже в таблице 3.30 приведены результаты физико-механических исследований образцов серии БЗ.

Таблица 3.30 – Характеристики образцов серии БЗ

Шифр состава	Средние значения качественных характеристик	
	Плотность, кг/м ³	Прочность, МПа
БЗ.1	1981	45,7
БЗ.2	2014	56,9
БЗ.3	2095	60,3
БЗ.4	2184	64,8
БЗ.5	2456	108,3

Сравнение синтезированных образцов проводилось с характеристиками образцов состава Б2.2 (прочность 43,5 МПа). Таким образом, при добавлении 1,0 мас. % NaF прочность возрастает незначительно на 5,1 % (до 45,7 МПа). Дальнейшее увеличение NaF до 2,0 и 3,0 мас. % повышает прочность на 30,8 и 38,6 %, то есть до 56,9 и 60,3 МПа соответственно.

При добавлении 5,0 мас. % фторида натрия (состав БЗ.5) образец полностью расплавился, о чем свидетельствуют повышенные показатели прочности (108,3 МПа) и плотности (2456 кг/м³). Прочность состава БЗ.4 с 4,0 мас. % фторида натрия составляет 64,8 МПа, что на 48,9 % превышает прочность состава Б2.2 (43,5 МПа) [108, 157-162].

На основе всех проведенных выше серий исследований получен предварительный оптимальный состав (Б3.4), мас. %: буровой шлам – 95, технический глинозем марки ГК – 5, порошок стеклобоя марки БТ-1 (сверх 100) – 20, порошок фторида натрия (сверх 100) – 4.

Для окончательных испытаний по подбору оптимального состава для синтеза качественных алюмосиликатных пропантов было принято решение по корректировке полученного выше состава (Б3.4). Так как 20 мас. % стеклобоя марки БТ-1 вводится сверх основной массы сырьевой смеси, то в процессе исследования было принято решение о введении стеклобоя в основную массу, а технический глинозем марки ГК и порошок фторида натрия вводить сверх основной массы.

Сумма вводимого бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения и стеклобоя марки БТ-1 составляет 115 мас. %. В связи с этим был произведен пересчет основного компонентного состава к 100 мас. %, в результате которого получили, что буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения необходимо вводить в количестве 83 мас. %, а стеклобой марки БТ-1 – 17 мас. %.

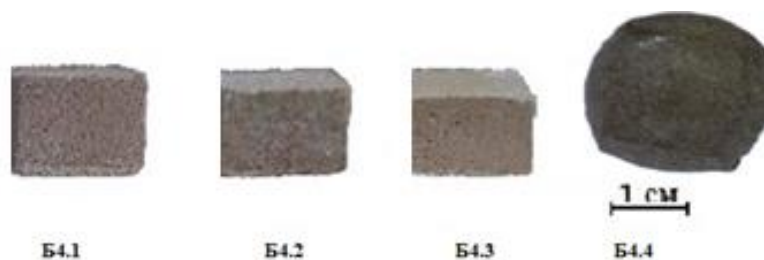
На основе данной корректировки проводились исследования серии Б4, которые помогут получить высокопрочный, по сравнению с составом Б3.4 материал, а также определить при каком количестве вводимого порошка фторида натрия начинается постепенное плавление материала. Для определения последнего порошок фторида натрия вводился в количестве от 3,0 до 4,5 мас. % с шагом варьирования 0,5 мас. %. Компонентные составы серии Б4 представлены ниже в таблице 3.31.

Таблица 3.31 – Компонентные составы сырьевых смесей

Шифр состава	Содержание, мас. %				Формовочная способность
	Буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения	Порошок стеклобоя марки БТ-1	Технический глинозем марки ГК (сверх 100)	Порошок NaF (сверх 100)	
Б4.1	83	17	5	3	+++
Б4.2	83	17	5	3,5	+++
Б4.3	83	17	5	4	+++
Б4.4	83	17	5	4,5	+++

Формовочная способность образцов для выявления оптимального состава оценивается как хорошая. На поверхности образцов не обнаружено никаких видимых дефектов.

Ниже на рисунке 3.15 представлен внешний вид синтезированных образцов разработанных сырьевых смесей серии Б4.

**Рисунок 3.15** – Внешний вид обожженных модельных образцов серии Б4

Все обожженные образцы получились спеченными и сохранили свою первоначальную кубическую форму. На поверхности каждого образца заметна стекловидная пленка и незначительная оплавленность граней кубиков. Таким образом шаг введения фторида, а также его минимальное и максимальное значение выбраны верно.

Ниже в таблице 3.32 приведены качественные характеристики свежеоформованных и синтезированных образцов серии Б4.

Таблица 3.32 – Характеристики модельных образцов серии Б4

Шифр состава	Средние значения качественных характеристик	
	Плотность, кг/м ³	Прочность, МПа
Б4.1	2004	56,1
Б4.2	2161	67,6
Б4.3	2284	73,6
Б4.4	1560	41,2

Кроме табличных числовых значений можно графически изобразить зависимость количества вводимого фторида на прочность и плотность синтезированных модельных образцов. Ниже на рисунке 3.16 представлена данная зависимость.

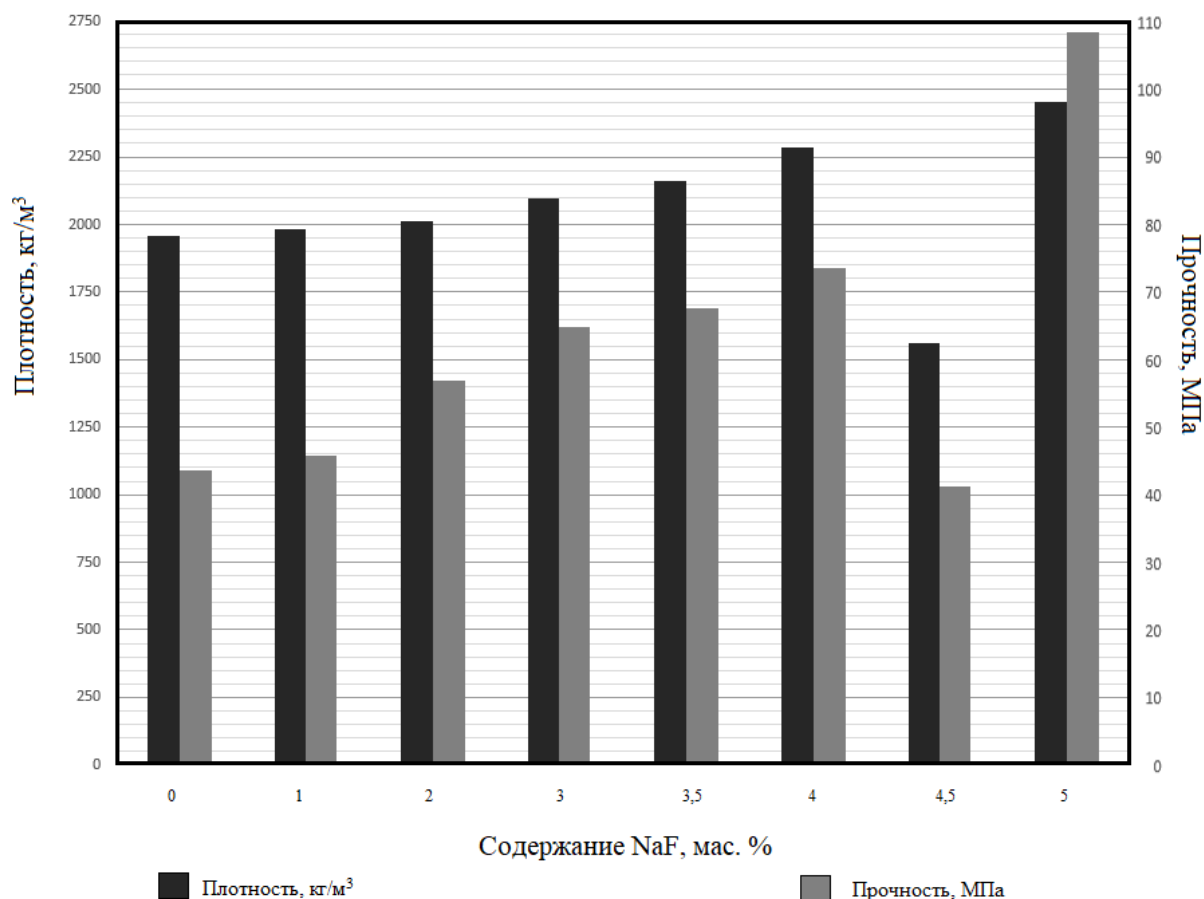


Рисунок 3.16 – Зависимость плотности и прочности от количества вводимого NaF

Из рисунка 3.16 видно, что при постепенном повышении количества вводимого NaF в состав сырьевой смеси прочность образцов возрастает. Так, у бездобавочного образца прочность составляет 43,5 МПа, а при минимальном введении NaF (1,0 мас. %) она увеличивается на 5,1 % (до 45,7 МПа). Данный рост прочности идет постепенно. Однако, при 4,0 мас. % NaF (состав Б4.3) она возрастает уже на 69,2 % (до 73,6 МПа). Это можно объяснить образованием достаточного количества жидкой фазы, которая в процессе обжига способствует большему притягиванию частиц сырьевых материалов между собой и тем самым повышает образование алюмосиликатного каркаса. Постепенное

же плавление, приводящее к вспениванию, происходит при 4,5 мас. % фторида натрия (состав Б4.4), о чем показывает его малая прочность (41,2 МПа) и плотность (1560 кг/м³) [108, 177-180].

Таким образом, оптимальный состав для получения высокопрочных алюмосиликатных пропантов включает следующие компоненты в мас. %: буровой шлам – 83, стеклобой марки БТ-1 – 17, порошок оксида алюминия (сверх 100) – 5, порошок фторида натрия (сверх 100) – 4. Прочность образцов этого состава превышает минимальную прочность по ГОСТ Р 51761-2013 «Пропанты алюмосиликатные. Технические условия» [33] для пропантов (68,9 МПа) на 6,8 % и составляет 73,6 МПа. На данный состав получен патент РФ, который представлен в приложении Е [177, 180].

На основании проведенных серий исследований по подбору необходимой добавки-плавня и оптимального состава для синтеза качественных алюмосиликатных пропантов можно сделать следующие выводы:

– в качестве добавок-плавней были выбраны NaOH и стеклобой марки БТ-1, с которыми составлялись серии Б1 и Б2 соответственно. В результате получено, что хоть и образцы состава с 7,5 мас. % NaOH обладают хорошими значениями прочности (35,6 МПа), но наиболее эффективной и доступной добавкой-плавнем лучше выбрать стеклобой марки БТ-1. Так как образцы с 20,0 мас. % стеклобоя БТ-1 повышают прочность образцов на 41,2 % (до 43,5 МПа). Кроме этого, стеклобой по сравнению с NaOH является дешевым и широкодоступным сырьем. Таким образом для дальнейших исследований был выбран состав, мас. %: буровой шлам – 95, технический глинозем марки ГК – 5, стеклобой марки БТ-1 (сверх 100) – 20;

– для повышения качества спекания и прочности был выбран порошок NaF. В результате экспериментов образцов серий Б3 и Б4 определено, что при постепенном повышении количества вводимого NaF в состав сырьевой смеси прочность образцов возрастает. Так, у бездобавочного образца прочность составляет 43,5 МПа, а при минимальном введении NaF (1,0 мас. %) она увеличивается на 5,1 % (до 45,7 МПа). Данный рост прочности идет постепенно.

Однако, при 4,0 мас. % NaF она возрастает уже на 69,2 % (до 73,6 МПа). Это можно объяснить образованием достаточного количества жидкой фазы, которая в процессе обжига способствует большему притягиванию частиц сырьевых материалов между собой и тем самым повышает образование алюмосиликатного каркаса. Таким образом был получен следующий оптимальный состав для получения в дальнейшем прочных гранул алюмосиликатных пропантов, мас. %: буровой шлам – 83, стеклобой марки БТ-1 – 17, технический глинозем марки ГК (сверх 100) – 5, порошок фторида натрия (сверх 100) – 4.

3.2.4 Исследование химического состава разработанной сырьевой смеси для синтеза алюмосиликатных пропантов

Для оценки правильности экспериментального подбора компонентов сырьевой смеси проводилось исследование ее химического анализа методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (XRF) на вакуумном спектрометре модели PW2400 в Лаборатории анализа минерального ФГБУН «Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН)» г. Москва. Ниже в таблице 3.33 приведен полученный химический состав разработанной сырьевой смеси.

Таблица 3.33 – Химический состав разработанной сырьевой смеси

Материал	Содержание оксидов, мас. %																	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BaO	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	TiO ₂	SrO	P ₂ O ₅	MnO	PbO	ZnO	Cl ⁻	CuO	Rb ₂ O
Сырьевая смесь оптимального состава	41,76	16,90	11,99	9,18	9,00	3,91	3,86	1,27	1,10	0,35	0,22	0,13	0,11	0,09	0,05	0,05	0,02	0,01

Из результатов определения химического состава сырьевой смеси оптимального состава (таблица 3.33) видно, что содержание Al₂O₃ (16,90 мас. %) входит в определенный в Главе 1 интервал (15,0-45,0 мас. %), необходимый для синтеза качественного прочного алюмосиликатного пропанта. Однако, содержание SiO₂ (41,76 мас. %) в разработанной смеси не входит в нужный интервал (50,0-65,0 мас. %). Это может свидетельствовать о том,

что при исследовании физико-механических характеристик пропантов возможна корректировка данного состава. В целом, полученную сырьевую смесь можно использовать в разработке технологии синтеза алюмосиликатных пропантов на основе буровых шламов

3.3 Применение способов математического моделирования для определения оптимального состава сырьевой смеси синтеза алюмосиликатных пропантов

В результате исследований был получен следующий оптимальный состав, мас. %: буровой шлам – 83, стеклобой марки БТ-1 – 17, технический глинозем марки ГК (сверх 100) – 5, порошок фторида натрия (сверх 100) – 4. Образцы данного состава обладают прочностью 73,6 МПа, которая на 6,8 % превышает заданную по ГОСТ Р 51761-2013 «Пропанты алюмосиликатные. Технические условия» [33] прочность 68,9 МПа. Однако, чем выше прочность алюмосиликатных пропантов, тем более широким диапазоном использования в нефтедобыче будет отличаться данный материал и при большей глубине нефтедобычи он может быть использован. Например, для глубин 1500–2000 м требуется алюмосиликатный пропант прочностью 40 МПа, для 2500–3000 м – 50–60 МПа, а для 3000–3500 м – от 60 до 70 МПа. Для глубин более 3500 метров прочность должна быть не менее 70 МПа. В связи с этим было проведено математическое моделирование, в котором изучалась возможность улучшения прочностных характеристик за счёт изменения температуры спекания и содержания технического глинозёма марки ГК в составе сырьевой смеси.

Для построения математической модели используется линейная многофакторная модель (3.7), использующаяся в многомерном пространстве:

$$Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + \dots + B_nX_n, \quad (3.7)$$

где $X_1, \dots, X_n$ – независимые переменные (факторы);

Y – зависимая переменная;

$B_0, \dots, B_n$ – коэффициенты уравнения регрессии;

n – количество независимых переменных.

Для построения математической модели в качестве независимых переменных были выбраны: количество технического глинозёма марки ГК (X_1) и температура спекания (X_2). Значения варьируемых факторов представлены ниже в таблице 3.34 [181, 182].

Таблица 3.34 – Факторы варьирования в условных и физических обозначениях

Условные обозначения независимой переменной	Наименование переменной	Размерность переменной	Пределы варьирования	Интервал варьирования
X_1	Количество технического глинозёма марки ГК	мас. %	2,5-7,5	2,5
X_2	Температура спекания	°С	1050-1150	50

Для учёта всех возможных вариантов были выбраны интервалы и шаг варьирования значений независимых переменных. В качестве функции отклика, или зависимой переменной (Y), была выбрана прочность. Матрица планирования представлена в таблице 3.35.

Таблица 3.35 – Матрица планирования и функция отклика физических переменных

Фактор варьирования		Функция отклика Y – прочность, МПа
X_1 , мас. %	X_2 , °С	
2,5	1050	72,1
	1100	73,6
	1150	75,8
5	1050	70,9
	1100	73,6
	1150	76,2
7,5	1050	71,2
	1100	74,1
	1150	77,2

В результате обработки результатов эксперимента получена линейная математическая модель, а также рассчитаны основные характеристики полученной модели.

Построение математической модели проводилось в программе «STATISTICA». Так как для дальнейшей работы необходима база данных, необходимо сформировать таблицу значений, в которой каждому значению зависимой переменной будет соответствовать значение независимой переменной. В данном случае существует одна зависимая переменная и две независимые. Таким образом получается таблица данных для исследования.

Получаемый Т-критерий Стьюдента данного уравнения регрессии составляет 0,387685 при ошибке $p = 0,000027$. Найдем табличный Т-критерий Стьюдента, который составляет 3,555. Так как табличный Т-критерий Стьюдента заметно меньше расчетного, то полученная модель выполняется. Коэффициент детерминации R^2 (индикатор степени подгонки модели к данным) составляет 0,94009, т.е. построенная регрессия объясняет более 94,01 % разброса значений переменной Y относительно среднего. F-критерий Фишера для X_1 составил 0,08317, для X_2 – 31,30073.

Для оценки было выполнено моделирование поверхности, а также построены карты линий уровня, которые представляют собой проекции трехмерных поверхностей на двумерную плоскость. Так для квадратичной поверхности поверхности (рисунок 3.17) уравнение имеет вид (3.8):

$$Y = 109,7111 - 5,6867 \cdot X_1 - 0,0903 \cdot X_2 + 0,0693 \cdot X_1^2 + 0,0046 \cdot X_1 \cdot X_2 + 5,3333 \cdot 10^{-5} \cdot X_2^2. \quad (3.8)$$

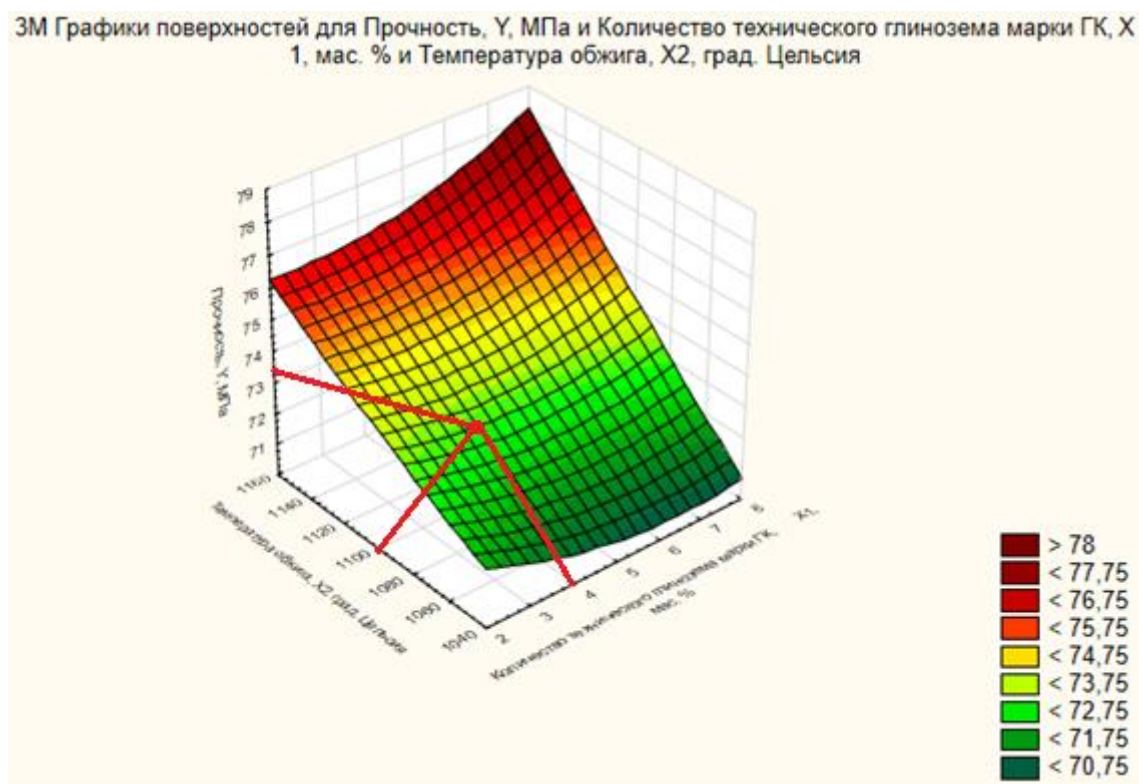


Рисунок 3.17 – Квадратичная поверхность зависимости прочности алюмосиликатных пропантов от количества технического глинозема и температуры обжига

Таким образом, проведенный эксперимент дает возможность говорить о том, что построенная модель исследования имеет место быть: она значимая, а зависимость прочности материала от факторных нагрузок X_1 и X_2 в целом наблюдается. И, таким образом, видим, что показатели оценки изменчивости Y показывают следующее:

- в соответствии с поставленной задачей, исходя из априорных данных, для анализа прочности были выбраны факторы варьирования (независимые переменные): X_1 – количество технического глинозема марки ГК (2,5-7,5 мас. % с интервалом варьирования 2,5 мас. %); X_2 – температура спекания (1050-1150 °С с интервалом варьирования 50 °С). Интервалы и шаг варьирования для независимых переменных были выбраны так, чтобы максимально учесть все варианты. В качестве зависимой переменной Y (функции отклика) была выбрана прочность;

- в ходе составления математической модели было получены уравнение квадратичноц поверхности, имеющее следующий вид: $Y = 109,7111 - 5,6867 \cdot X_1 - 0,0903 \cdot X_2 + 0,0693 \cdot X_1^2 + 0,0046 \cdot X_1 \cdot X_2 + 5,3333 \cdot 10^{-5} \cdot X_2^2$. На основе данных уравнений были построены карты линий уровня, представляющие собой проекции трехмерных поверхностей на двумерную плоскость;

- в результате математического моделирования было установлено, что состав можно улучшить следующим образом: количество технического глинозёма марки ГК – 5 мас. %, температура обжига – 1100 °С. Таким образом, технологические параметры синтезированного материала следующие: состав шихты, мас. %: буровой шлам – 83, стеклобой БТ-1 – 17, технический глинозём марки ГК (сверх 100) – 5, порошок фторида натрия (сверх 100) – 4; температура обжига – 1100 °С, время выдержки – 30 минут.

3.4 Выводы к главе 3

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. По результатам определения химического состава выбранных буровых шламов определено, что по содержанию SiO_2 в буровом шламе Морозовского нефтяного месторождения 61,0-62,0 мас. % и буровом шламе Восточно-Чумаковского месторождения – 35,0-35,5 мас. %, их возможно использовать в производстве алюмосиликатных пропантов. Однако, содержание Al_2O_3 в них недостаточно (в буровом шламе Морозовского нефтяного месторождения – 10,0-10,5 мас. %, а в буровом шламе Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 11,0-11,05 мас. %), поэтому при разработке технологии алюмосиликатных необходимо будет использовать высокоалюматное сырье, так как минимальное содержание Al_2O_3 в химическом составе пропанта должно составлять не менее 15,0 мас. %. В связи в качестве дополнительного высокоалюминатным сырьем будет далее использован технический глинозем;

2. Фазовый состав бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения представлен низкотемпературным кварцем, карбонатом кальция и каолинитом. В буровом шламе Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения определен низкотемпературный кварц, карбонат кальция, каолинит и барит. Данные фазы являются важными в технологии силикатных материалов, так как в процессе обжига позволяют получить путем полиморфных превращений прочный алюмосиликатный каркас. Наличие данных фаз является преимуществом в разрабатываемой технологии, так как традиционные пропанты производят из бокситов, так как основной его фазой является корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), который в процессе обжига при высокой температуре обжига переходит в $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. По данным минералогического анализа состав шламов, мас. %: Морозовского месторождения: каолинит – 70,8, терригированный кварц – 22,3, полевой шпат – 3,9, гранит – 3,0; Восточно-Чумаковского месторождения: каолинит – 60,0, кварц – 20,2, барит – 17,1, полевой шпат – 2,7. По фракционному составу в шламе Морозовского нефтяного месторождения заметно преобладает фракция более 1,0 мм, а в буровом шламе Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – фракция 0,1-0,05 мм.

Таким образом, исследуемые буровые шламы по фазовому и минералогическому схожи с глинами, которые используются в синтезе пропантов, в которых основными фазами является низкотемпературный кварц и каолинит, и могут быть использованы в качестве основного сырья в технологии алюмосиликатных пропантов.

3. В соответствие с требованиями СанПиН 2.6.1.2523 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)» и ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов» проводились радиологические исследования выбранных буровых шламов и котельного шлака по определению их эффективной удельной активности ($A_{эфф}$) природных радионуклидов Ra-226, Th-232, K-40. В результате получены следующие значения $A_{эфф}$, Бк/кг: буровой шлам Морозовского нефтяного месторождения – 89 ± 14 , буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 108 ± 14 , котельный шлак Новочеркасской ГРЭС – 287 ± 29 . По данным значениям выбранных отходов их можно отнести к IV классу отходов ($A_{эфф} \leq 740$ Бк/кг), то есть малоопасные, а по классификации материалов к I классу ($A_{эфф} \leq 370$ Бк/кг), то есть возможно использовать во всех видах строительства. Таким образом использование буровых шламов Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений, а также котельного шлака Новочеркасской ГРЭС можно использовать в разработке технологии алюмосиликатных пропантов без вреда здоровью и окружающей среде;

4. В ходе определения технологических свойств (влажности, истинной плотности и числа пластичности) выбранных буровых шламов получены следующие данные: влажность бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения – 36,09 %, влажность бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 38,46 %, истинная плотность бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения – 1980 кг/м^3 , истинная плотность бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 2469 кг/м^3 . Выявлено, что число пластичности (ЧП) бурового шлама Морозовского

нефтяного месторождения составляет 4,6 %, что позволяет отнести к малопластичным материалам (ЧП меньше 7 %), а ЧП бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 7,6 %, что позволяет его отнести к умеренно-пластичным (ЧП 7-15 %);

5. Определены стадии подготовки бурового шлама для использования его в дальнейших исследованиях. Первая стадия – очистка от крупных включений (более 250 мм) на местах добычи нефти. Вторая стадия – сушка до влажности 5 % при 105 °С в течение 7 час. Третья стадия – дробление в молотковой дробилке до размера кусков до 30 мм на протяжении 3,5 час. Четвертая стадия – тонкий помол в шаровой мельнице в течение 3 час. Четвертая стадия – просеивание с использованием ударного ситового анализатора на протяжении 10 мин. Для исследований отбираются частицы размером не более 0,25 мм (проход через сито 025);

6. Исследовались режимы обжига на модельных образцах-кубиках с длиной грани 20 мм и массой 10 г. Для исследований использовались бездобавочные образцы из бурового шлама с добавлением 5 мас. % воды для лучшего связывания частиц. Для подбора оптимальной скорости нагрева проводились исследования по выбору наиболее подходящего времени выдержки, которое в ходе экспериментов составило 30 мин. С данным фиксированным временем выдержки проводился подбор скорости нагрева по следующим режимам: режим № 1 – скорость нагрева 13-14 °С/мин., режим № 2 – 14-15 °С/мин., режим № 3 – 15-16 °С/мин., режим № 4 – 16-17 °С/мин. Образцы загружались в холодную печь при 25 °С, затем следовал нагрев на протяжении 70 мин, после чего на максимальной температуре обжига выдержка составляла 30 мин. Обожженные образцы охлаждались в печи 180 мин и подвергались испытаниям. В ходе исследований было получено, что наиболее оптимальным является режим № 3 со скоростью нагрева 15-16 °С/мин. Кроме этого, для дальнейших исследований был выбран буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения, так как образцы на его составе при обжиге получают более

спеченными, из-за наличия в составе ВаО (плавень 2-го рода), что обеспечивает их прочность в 10,5 МПа, которая на 0,6 МПа выше, чем прочность образцов на основе бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения (9,9 МПа);

7. Для определения оптимального состава и повышения качественных характеристик использовали следующие сырьевые материалы: глина Губского месторождения (Краснодарский край), песок Киевского месторождения (Краснодарский край), металлургический шлак АО «Таганрогский металлургический завод» (Ростовская область), котельный шлак Филиала ОГК-2-Новочеркасская ГРЭС (Ростовская область) и технический глинозем марки ГК. С выбранным сырьем составлялись серии образцов, в результате исследования которых получены следующие данные:

– модельные образцы серии А1 с добавлением глины Губского месторождения обладают повышенной формовочной способностью. Кроме этого, глина способствует повышению прочностных характеристик. Так, у образцов с 10 мас. % глины она составляет 11,0 МПа, что на 4,8 % выше, чем у образцов из чистого бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения (10,5 МПа). Максимальное же повышение прочности на 20,9 % (12,7 МПа) достигается при содержании глины в количестве 40 мас. %. Однако, основным и преобладающим компонентом в разрабатываемой технологии является буровой шлам, следовательно, при дальнейших исследованиях от глины Губского месторождения следует отказаться;

– в серии А2 модельные образцы с добавлением кварцевого песка Киевского месторождения в количестве 5,0 мас. % обладают прочностью ниже на 2,9 % (10,2 МПа), чем у бездобавочного из бурового шлама (10,5 МПа). Дальнейшее повышение содержания песка до 10,0 и 15,0 мас. % в составе сырьевой смеси снижает прочность на 5,7 и 12,4 % (9,9 и 9,2 МПа). Такое снижение связано с проявлением песком его отошающих свойств, таким образом в дальнейших исследованиях применять песок Киевского месторождения нецелесообразно;

– У образцов серии А3 с добавлением металлургического шлака АО «Таганрогский металлургический завод» наблюдается повышение прочности на 60 % (16,8 МПа) по сравнению с бездобавочным образцом (10,5 МПа) на основе чистого бурового шлака. Дальнейшее повышение содержания металлургического шлака также приводит к повышению прочностных характеристик. Однако, повышение содержания металлургического шлака приводит к увеличению содержания СаО в составе сырьевой смеси, что заметно повышает температуру обжига. В связи с этим от дальнейшего использования металлургического шлака следует отказаться.

Образцы серии А4 с котельным шлаком Филиала ОГК-2-Новочеркасской ГРЭС приобретают уже большую прочность. При добавлении котельного шлака в состав сырьевой смеси в количестве 5 мас. % прочность повышается на 77,1 % (до 18,6 МПа), при 10 мас. % шлака – на 100,9 % (21,1 МПа). Максимальное значение прочности на 139 % (25,1 МПа) достигается при добавлении 15 мас. % котельного шлака. Однако, при обжиге котельный шлак проявляет слабые плавильные свойства, в связи с этим от дальнейших исследований, связанных с использованием котельного шлака Филиала ОГК-2-Новочеркасской ГРЭС следует отказаться.

В связи с этим были разработаны составы серии А5 с добавлением в сырьевую смесь к буровому шламу технического глинозема марки ГК. В результате получено, что введение минимального количества (1 мас. %) технического глинозема марки ГК повышает прочность образцов на 82,9 % (19,2 МПа), что выше, чем при минимальном количестве у металлургического и котельного шлаков. Максимальное значение прочности образцов серии А5 достигается при 5 мас. % технического глинозема марки ГК в составе, которое составляет 30,8 МПа, что на 193,3 % выше, чем у образцов из чистого бурового шлака Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения. Это связано с тем, что повышенное содержание оксида алюминия (85-95 мас. %) в химическом составе технического глинозема марки ГК приводит к активному образованию

зародышей кристаллов муллита, которые оказывают непосредственное влияние на прочность силикатных материалов.

Показатель прочностных характеристик при добавлении в сырьевую смесь 5,0 мас. % технического глинозема марки ГК значительно превышает показатели прочности образцов с добавлением металлургического шлака АО «Таганрогский металлургический завод» и котельного шлака Филила ОГК-2-Новочеркасской ГРЭС в таком же количестве. Поэтому для дальнейших исследований был выбран следующий состав, мас. %: буровой шлам – 95, технический глинозем марки ГК – 5;

8. Введение технического глинозема марки ГК значительно повышает температуру обжига из повышенного содержания оксида алюминия (85-95 мас. %). В связи с этим проводились исследования по подбору легкоплавких добавок, в качестве которых был выбран гидроксид натрия (NaOH), молотый стеклобой марки БТ-1 и порошок фторида натрия. В результате исследований составлялись следующие серии образцов и получены следующие данные:

– при добавлении в состав сырьевой смеси порошка гидроксида натрия (серия Б1) при минимальном содержании (2,5 мас. %) прочность повышается на 2,3 % (до 31,5 МПа) по сравнению с образцом состава А5.5 (30,8 МПа). Дальнейшее повышение содержания оказывает положительное влияние на прочность, которая при 7,5 мас. % гидроксида натрия увеличивается на 15,6 % (35,6 МПа). При повышении гидроксида в составе от 10 мас. % происходит постепенное вспенивание образцов, что приводит к полному их расплавлению при 20 мас. % NaOH в составе. Кроме этого, гидроксид является достаточно дорогим компонентом, таким образом, его дальнейшее использование в разрабатываемой технологии нецелесообразно;

– второй перспективной, недорогой и доступной добавкой-плавнем был выбран стеклобой марки БТ-1. В результате исследований серии Б2 было выявлено, что максимальное значение прочности (43,5 МПа) достигается у об-

разцов состава Б2.2 с 20 мас. % стеклобоя марки БТ-1, который на 41,2 % превышает прочность состава А5.5 и на 22,2 % превышает прочность образцов с 7,5 мас. % гидроксида натрия. Повышение содержания стеклобоя марки БТ-1 до 30 мас. % приводит к постепенному вспениванию образцов. Таким образом, для дальнейших исследований был выбран стеклобой марки БТ-1, вводимый в состав сырьевой смеси в количестве 20 мас. %. Однако, порошок стеклобоя не способствует необходимому снижению температуры и ускорению процессов силикатообразования. В связи с этим были проведены исследования по подбору дополнительного плавня;

– для повышения спекания в качестве второй добавки-плавня был выбран порошок фторида натрия, который необходимо вводить в незначительных количествах. В результате исследований образцов серии Б3 установлено, что минимальное количество фторида (1 мас. %) повышает прочность образцов на 5,1 % (45,7 МПа) по сравнению с образцом состава Б2.2 (43,5 МПа). Максимальное значение прочности (64,8 МПа) достигается при содержании фторида натрия в количестве 4 мас. % (состав Б3.4), что превышает прочность состава Б2.2 на 48,9 МПа. Однако, полученной прочности недостаточно для синтеза прочных пропантов по ГОСТ, поэтому необходимо провести модернизацию состава путем переноса стеклобоя марки БТ-1, вводимого изначально сверх основной массы сырьевой смеси, в основное, а такие добавки, как технический глинозем марки ГК и фторид натрия следует добавлять сверх 100 мас. %;

– в результате модернизации состав образцов серии Б4 получился следующим, мас. %: буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 83, стеклобой марки БТ-1 – 17, технический глинозем марки ГК (сверх 100) – 5. В данной серии фторид натрия вводился в количестве 3-4,5 мас. % с шагом 0,5 мас. %. В результате получено, что максимальную прочность (73,6 МПа) образцы имеют при 4 мас. % фторида натрия, которая на 6,8 % превышает минимальную прочность (68,9 МПа), которой должны обладать алюмосиликатные пропанты в соответствии с ГОСТ. При 4,5 мас. % фторида

натрия в составе сырьевой смеси образцы начинают терять прочность (41,2 МПа) и постепенно вспучиваться. Таким образом, оптимальный состав для синтеза высокопрочных алюмосиликатных пропантов следующий, мас. %: буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 83, стеклобой марки БТ-1 – 17, технический глинозем марки ГК (сверх 100) – 5, фторид натрия (сверх 100) – 4.

9. Для определения возможности варьирования температуры обжига и количества вводимого технического глинозема марки ГК с сохранением повышенных прочностных характеристик было проведено математическое моделирование. В качестве независимых переменных выбирались: X_1 – количество технического глинозема марки ГК (2,5-7,5 мас. % с интервалом варьирования 2,5 мас. %); X_2 – температура спекания (1050-1150 °С с интервалом варьирования 50 °С). Зависимой переменной (Y) была выбрана прочность. В результате получено, что коэффициент детерминации полученной модели составляет 0,94009, то есть ее реализация возможна в 94,01 % случаев. Также было получено уравнение квадратичной поверхности, имеющее следующий вид: $Y = 109,7111 - 5,6867 \cdot X_1 - 0,0903 \cdot X_2 + 0,0693 \cdot X_1^2 + 0,0046 \cdot X_1 \cdot X_2 + 5,3333 \cdot 10^{-5} \cdot X_2^2$. Таким образом, технологические параметры синтезируемого пропанта следующие: 1. Состав сырьевой смеси, мас. %: буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 83, стеклобой марки БТ-1 – 17, технический глинозем марки ГК (сверх 100) – 5, порошок фторида натрия (сверх 100) – 4; 2. Параметры обжига: температура – 1100 °С, время выдержки при температуре обжига – 30 мин.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ОБЖИГЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПРОПАНТОВ НА ОСНОВЕ БУРОВОГО ШЛАМА

Ранее в Главе 3 диссертации были проведены исследования по подбору оптимального состава, обладающего повышенными прочностными характеристиками. По результатам исследований был получен следующий оптимальный состав (Б4.3), мас. %: буровой шлам – 83, стеклобой марки БТ-1 – 17, технический глинозем марки ГК (сверх 100) – 5, порошок фторида натрия (сверх 100) – 4 [28, 29, 33, 40, 128, 162, 170, 180].

В процессе поиска оптимального состава были опробованы различные добавки, которые при введении их в первоначальный состав на основе чистого бурового шлама способствовали в какой-то мере повышению прочности. Для выявления физико-химических процессов, приводящих к повышению прочности пропантов, необходимо исследовать пошагово составы с в последствии выбранными оптимальными составами. Комплекс исследований включает в себя дериватографические исследования, рентгенофазовые исследования и электронно-микроскопические.

4.1 Исследование процессов, происходящих при обжиге алюмосиликатных пропантов, методом дериватографического анализа

Для подтверждения предположений о том, что может влиять на повышение прочностных характеристик алюмосиликатных пропантов необходимо проводить дериватографический анализ (ДТА). На дериватограммах обычно фиксируются пики, которые характеризуют тот или иной фазовый переход. Поэтому данный вид физико-химического анализа необходимо проводить перед другими исследованиями, например, перед определением фазового состава. Выбор составов для проведения ДТА осуществлен на основе пошагового рассмотрения составов с оптимальным видом и количеством добавки, приводящим к повышению прочности по сравнению с предыдущим на основании результатов опытов, изложенных в таблицах 3.15, 3.24, 3.28, 3.30 и 3.32

(Глава 3 диссертации). Выбранные составы представлены в таблице 4.1 [183-185].

Таблица 4.1 – Составы для дериватографических исследований

№ состава	Содержание компонентов в составе, мас. %	Прочность, МПа
А0	Буровой шлам – 100	10,5
А5.5	Буровой шлам – 95, технический глинозем марки ГК – 5	30,8
Б2.2	Буровой шлам – 95, технический глинозем марки ГК – 5, порошок стеклобоя марки БТ-1 (сверх 100) – 20	43,5
Б3.4	Буровой шлам – 95, технический глинозем марки ГК – 5, порошок стеклобоя марки БТ-1 (сверх 100) – 20, порошок NaF (сверх 100) – 4	64,8
Б4.3	Буровой шлам – 80, стеклобой марки БТ-1 – 20, технический глинозем марки ГК (сверх 100) – 5, порошок NaF (сверх 100) – 4	73,6
Б4.4	Буровой шлам – 80, стеклобой марки БТ-1 – 20, технический глинозем марки ГК (сверх 100) – 5, порошок NaF (сверх 100) – 4,5	41,2

Исследования процессов спекания, происходящих при обжиге алюмосиликатных пропантов, проводились с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F5 Jupiter, расположенного в НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» ФГБОУ ВО «Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М. И. Платова». Дериватограммы составов А0 и А5.5 приведены ниже на рисунках 4.1 и 4.2.

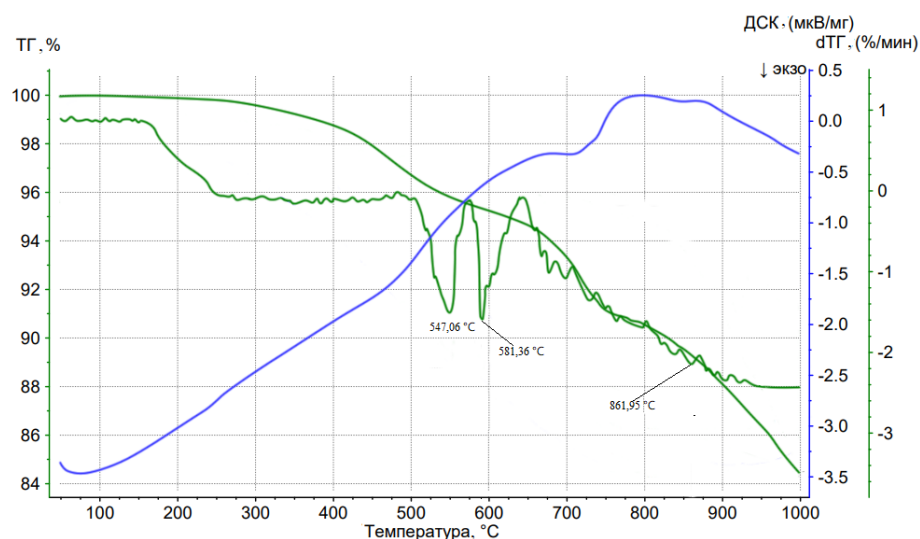


Рисунок 4.1 – Дериватограмма состава А0 из чистого бурового шлама

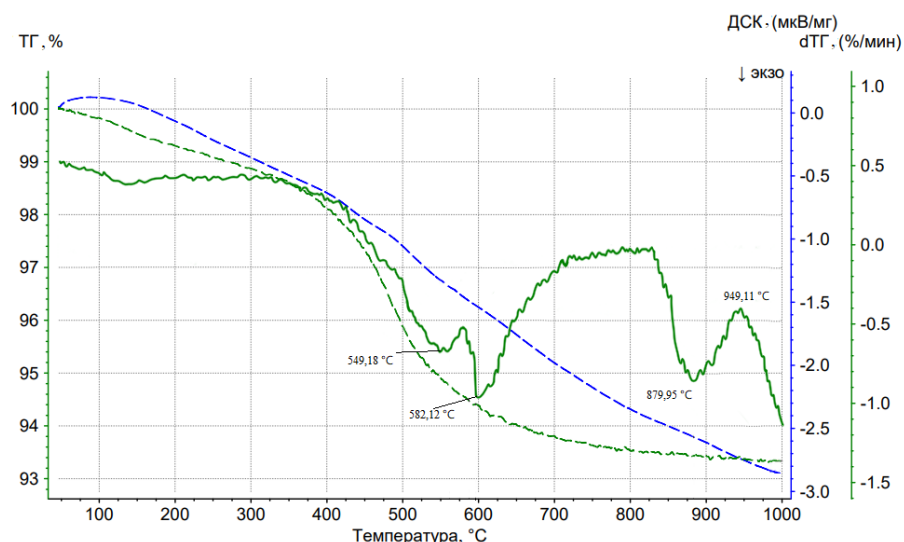
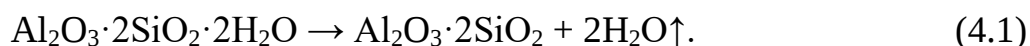


Рисунок 4.2 – Дериватограмма состава А5.5 с добавлением 5,0 мас. % технического глинозема марки ГК

Из дериватограммы состава А0 (рисунок 4.1), состоящего из чистого бурового шлама заметны три явных пика при 547,06, 581,36 и 861,95 °С. Далее рассмотрим каждый участок дериватограммы состава А0 подробно.

Первый и явно заметный пик наблюдается у состава из чистого бурового шлама при 547,06 °С. Данный пик характеризует переход удаление воды из кристаллической решетки каолинита с последующим образованием метакаолина по реакции (4.1), приведенной ниже:



В результате реакции при нагревании происходит испарение химически-связанной влаги и удаление ее через поры материала. Однако, данный переход является промежуточным, так как в дальнейшем при нагревании происходит образование другой важной для алюмосиликатных материалов фазы – муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [185-196].

Следующий заметный пик на дериватограмме состава А0 (рисунок 4.1) замечен при 581,36 °С. При данной температуре происходит перестроение кристаллической структуры кварца и переход его из низкотемпературной β -модификации в высокотемпературную α -модификацию. В результате воздействия температуры меняется сингония кристаллической решетки из гексагональной в тригональную, как показано ниже на рисунке 4.3.

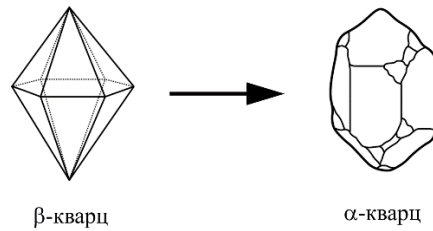


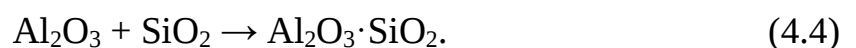
Рисунок 4.3 – Структурное превращение кварца

В результате структурного превращения происходит уменьшение удельного веса кварца, что обуславливается незначительным уменьшением массы. Кроме этого, тригональная структура α -кварца будет способствовать постепенному уплотнению каркаса, так как повышается количество кремнекислородных связей в структуре обжигаемого материала [186, 187].

Третий заметный пик на дериватограмме состава А0 наблюдается при 861,95 °С. Данный пик показывает декарбонизация CaCO_3 , который ранее был обнаружен в результате определения фазового состава бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения (рисунок 3.1, Глава 3 диссертации). Кроме декарбонизации при данной температуре начинается образование волластонита ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Ниже приведены реакция декарбонизации (4.2) и реакция образования волластонита (4.3) [193, 195]:



На дериватограмме состава А5.5 (рисунок 4.2) с добавлением технического глинозема марки ГК заметны пики при 549,18 и 582,12 °С. Они характеризуют такие же фазовые превращения, как и у бездобавочного состава А0. Так, при 549,18 °С происходит образование метакаолина ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) по реакции (4.1), а при 582,12 °С фиксируется перекристаллизация кварца в высокотемпературный α -кварц. Далее происходит резкое повышение тепла в интервале температур 582-879 °С. В данном интервале происходит образование низкотемпературного силиката алюминия – андалузита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) – по реакции (4.4):



Андалузит неизменно находится в интервале температур 200-790 °С, однако, из-за повышенного содержания тугоплавкого Al_2O_3 в составе технического глинозема марки ГК (85,0-95,0 мас. %) повышается незначительно температура обжига и, как следствие, замедляется температура фазовых превращений. Данные фазы имеют ромбическую сингонию, которые ромбической сингонией кварца образуют каркас, повышающий прочностные характеристики обожженного материала [197-203].

Также у состава А5.5 обнаружен пик при 879,95 °С, который характеризует декарбонизацию по реакции (4.2) обнаруженного в буровом шламе Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения карбоната кальция (рисунок 3.1, Глава 3 диссертации). Далее замечен экзотермический эффект при 949,11 °С, который может означать образование волластонита по реакции (4.3). В результате образования даже малого количества силикатов кальция происходит уплотнение силикатного каркаса, так как из-за игольчатой структуры силикаты создают армирующее действие, способствующее повышению прочности образцов. Таким образом, фазовые превращения в составе А5.5 обосновывают повышение прочности практически в 3 раза с 10,5 МПа (состав А0) до 30,8 МПа (таблица 4.1) [195-200].

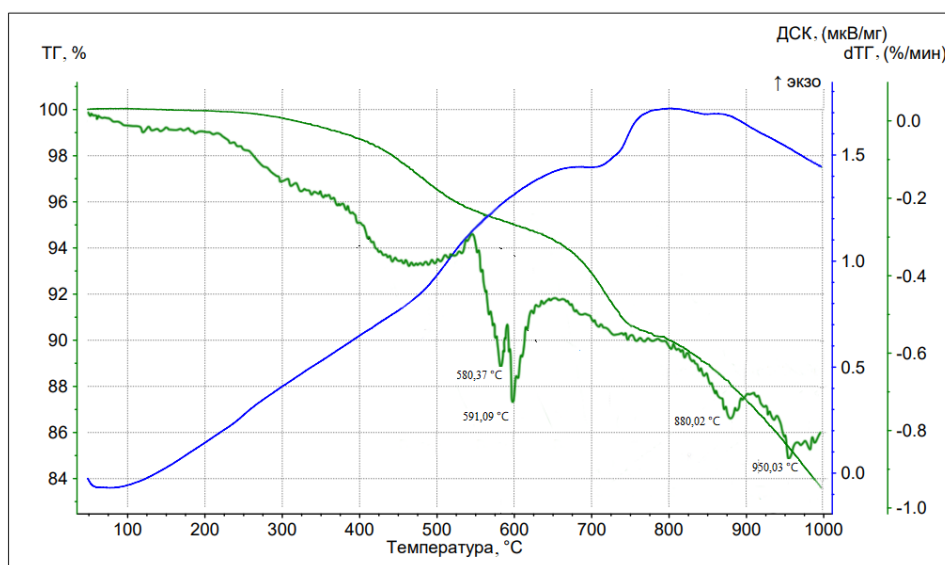


Рисунок 4.4 – Дериватограмма состава Б2.2 с добавлением 20 мас. % стеклобоя марки БТ-1

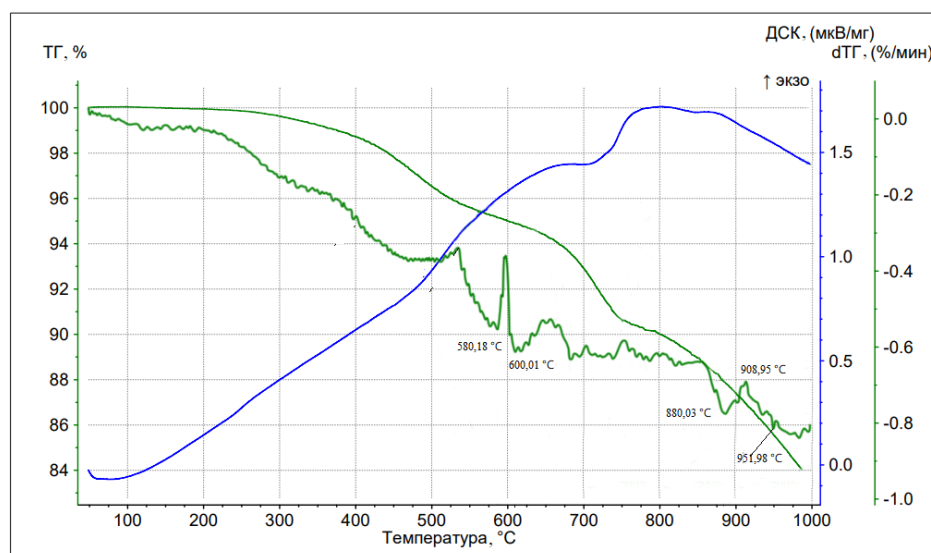
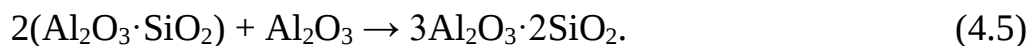


Рисунок 4.5 – Дериватограмма состава БЗ.4 с добавлением 4,0 мас. % порошка NaF

На дериватограмме состава БЗ.4 (рисунок 4.5) пики фазовых превращений, характеризующих образование метакаолина (580,37 °C), α -кварц (591,09 °C) и декарбонизацию (880,02 °C), немного смещены и наиболее интенсивным по сравнению с составами А0 и А5.5. Главным отличием данного состава является наличие областей, показывающих начало плавления стекловя марки БТ-1 (409-561 °C) и активное появление расплава (615-880 °C). Стеклобой при плавлении существенно снижает температуру обжига, которая возросла при добавлении к буровому шламу технического глинозема марки ГК. В результате полученный расплав заметно ускоряет процессы образования волластонита и андалузита [201-205].

В интервале температур 615-880 °C происходит перестроение кристаллической решетки андалазита в силлиманит. В стандартных условиях он только начинает образовываться при 790 °C, однако расплав ускоряет данный процесс. Силлиманит также имеет ромбическую сингонию, однако, пакеты силлиманита уплотнены больше, чем у андулазита, в связи с этим происходит уплотнение алюмосиликатного каркаса обжигаемого материала. Также в данном интервале температур происходит постепенное образование силикатов кальция, ускоренное наличием расплава [195-198].

В интервале температур 880-950 °С происходит дальнейшее расплавление стеклобоя с повышением количества расплава и накоплением энергии, которая необходима для образования упрочняющей алюмосиликатной фазы – муллита при 950,03 °С по следующим реакциям (4.5, 4.6):



Для муллита важным является образование андалузита, который в расплаве перекристаллизуется сначала в силлиманит, а затем в муллит (рисунок 4.6).

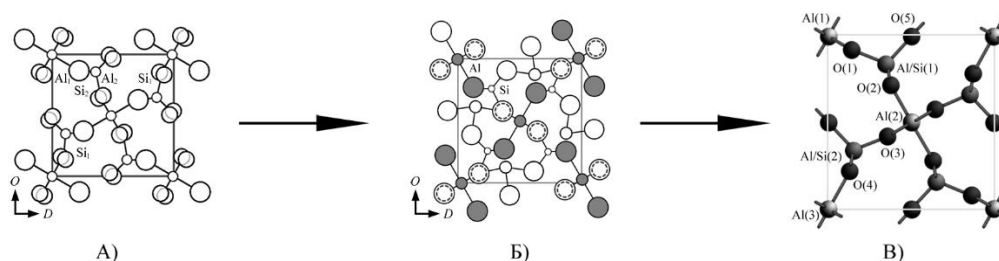


Рисунок 4.6 – Перекристаллизация андалузита (А), силлиманита (Б) в муллит (В)

Кристаллическая решетка андулазита (рисунок 4.6, А) представлена октаэдрами $[\text{AlO}(\text{OH})_6]$ и тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$. В пакете кристаллической решетки связи между октаэдрами и тетраэдрами слабые, в связи с чем при повышении температуры обжига до 790 °С происходит перекристаллизация андалузита в силлиманит (рисунок 4.6, Б). У силлиманита происходит увеличение связей между кремнекислородными тетраэдрами и алюминиевыми октаэдрами. Укрепление данных связей приводит к упрочнению каркаса обжигаемого сырья. Однако, андулазит и силлиманит являются промежуточными алюмосиликатами. Ведь после повышения температуры обжига до 950 °С начинает образовываться муллит.

Структура муллита (рисунок 4.6, В) также представлена кремнекислородными тетраэдрами и алюминиевыми октаэдрами. В ходе перекристаллизации силлиманита происходит большее упрочнение связи между тетраэдрами

и октаэдрами. Параллельно наблюдается уплотнение алюмосиликатного каркаса обжигаемого пропанта путем повышения количества игольчатых кристаллов алюмосиликатов, создающих в структуре материала армирующее действие. Повышению прочности образцов с 30,8 МПа (состав А5.5) до 43,5 МПа (состав Б2.2) (таблица 4.1) еще способствует заполнение пустот в силикатном каркасе расплавом, который при охлаждении образует прочное тело. Однако, расплава в этом составе недостаточно, поэтому ранее в Главе 3 было принято решение о добавлении в состав легкоплавкой добавки – NaF [206-211].

Пики фазовых превращений на дериватограмме состава Б3.4 (рисунок 4.5), по сравнению с дериватограммой состава Б2.2 (рисунок 4.4) немного смещены и интенсивны. Так, образование метакаолина, α -кварц и декарбонизация происходит при температурах 580,18, 600,1 и 880,01 °С соответственно. Перекристаллизация андулазита и силлиманита тоже протекают интенсивней, что показывает малозаметный пик при 690,14 °С, хотя в стандартных условиях данная перекристаллизация происходит при 790 °С. Однако, вводимые добавки-плавни в виде легкоплавкого стеклобоя марки БТ-1 и NaF снижает не только температуру обжига, но и температуру фазовых превращений [205-210].

На дериватограмме состава Б3.4 также заметен пик при 908,95 °С, показывающий интенсивное доплавление NaF и начало реакций образования муллита. В результате муллитизации в стеклофазе образуются кристаллы игольчатой формы, которые в совокупности с силикатами кальция образуют прочный алюмосиликатный каркас, пустоты в котором заполняются жидкой фазой (расплавом). В следствие этого происходит повышение прочности с 43,5 МПа (состав Б2.2) до 64,8 МПа (состав Б3.4), как показано в таблице 4.1. Однако, ее недостаточно для получения высокопрочного материала, так как образовавшегося расплава не хватает для получения и силикатов кальция и заполнения пустот в алюмосиликатном каркасе. В связи с этим при подборе оптимального состава в Главе 3 было решение о повышении содержания NaF с целью получения необходимого количества расплава для заполнения всех пустот в

алюмосиликатном каркасе и перевода стеклобоя марки БТ-1 в основную массу с целью незначительного снижения его количества [202-211].

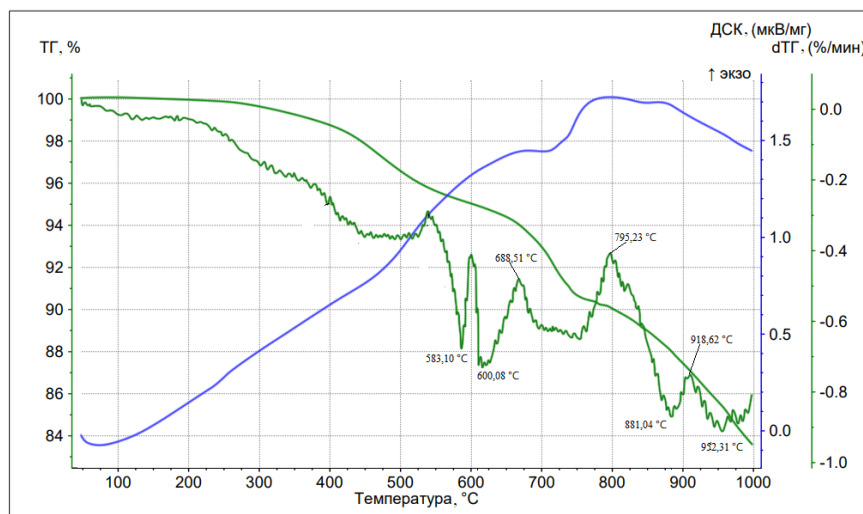


Рисунок 4.7 – Дериватограмма оптимального состава Б4.3 с добавлением 4,0 мас. % порошка NaF

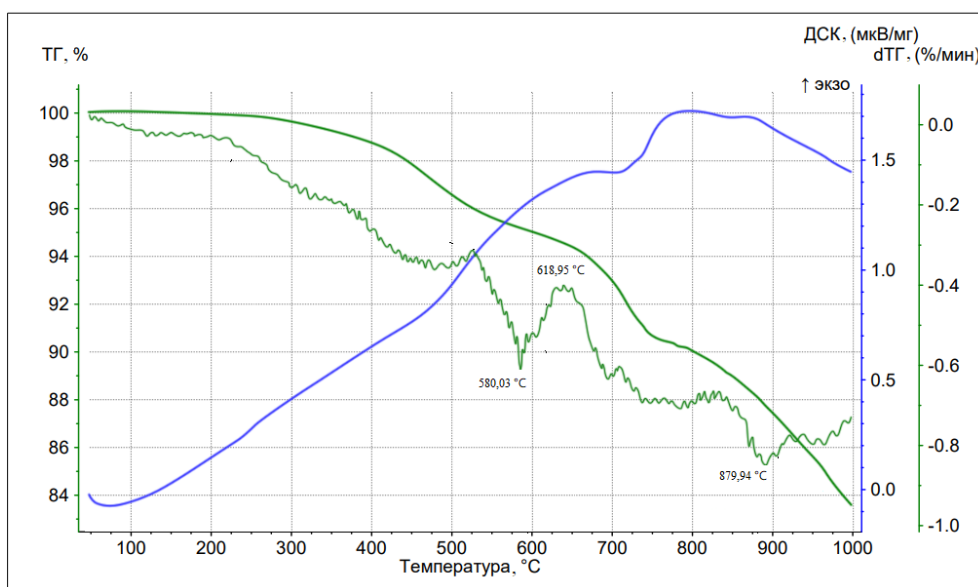


Рисунок 4.8 – Дериватограмма состава Б4.4 с добавлением 4,5 мас. % порошка NaF

Дериватограмма экспериментально полученного оптимального состава Б4.3 (рисунок 4.7) отличается интенсивностью пиков получения метакеолина (583,10 °C), α -кварц (600,08 °C) и декарбонизации CaCO_3 (881,04 °C). Кроме этого, повышается интенсивность образования расплава в следующих интервалах температур 399-511 °C, 688-795 °C и 918-952 °C.

Пик при 688,51 °С показывает фазовое перестроение андулазита в силиманит из-за снижения температуры обжига путем повышения количества легкоплавких добавок-плавней. Пик при 795,23 °С характеризует муллитизацию в стеклофазе, протекающую до 918,62 °С. В результате всех фазовых превращений получается плотный армированный игольчатыми кристаллами силикатов кальция и алюминия каркас, пустоты которого полностью заполняются стеклофазой, повышающей при охлаждении прочность материала. Таким образом, дериватографическими исследованиями экспериментально-определенного оптимального состава доказано резкое повышение прочности от 64,8 МПа (состав Б3.4) до 73,6 МПа (состав Б4.3), как представлено в таблице 4.1 [202-206].

Однако, при экспериментальном определении оптимального состава было высказано предположение, что повышение количества стеклофазы при обжиге может повышать прочность обожженного материала. В связи с этим были проведены дериватографические исследования состава Б4.4, в состав которого вводили 4,5 мас. % NaF и который в процессе обжига расплавился.

В результате исследования на дериватограмме состава Б4.4 (рисунок 4.8) заметны только два явных пика: первый при 580,03 °С, показывающий образование метакаолина и вероятно α -кварц, а второй при 879,94 °С, характеризующий декарбонизацию CaCO_3 . Интервалы температур 221-519 °С, 618-879 °С и 900-1000 °С отражают активное образование расплава в результате плавления стеклобоя марки БТ-1 и NaF. В результате образуется большое количества расплава, в котором происходит расплавление зерен кварца, алюминия и других составляющих. Полученный расплав не только заполняет поры в алюмосиликатном каркасе, но и растягивает кристаллы, что приводит к увеличению объема обожженного образца и вспениванию из-за невозможности вывода газов сквозь поры материала. Данные процессы снижают прочность до 41,2 МПа и приводят к постепенному вспениванию образца [128, 177, 180, 204-208].

Таким образом, на основании проведенных дериватографических исследований составов А0, А5.5, Б2.2, Б3.3, Б4.3 и Б4.4 видно, что определенный

экспериментально в Главе 3 диссертации состав Б4.3 (буровой шлам – 83 мас. %, стеклобой марки БТ-1 – 17 мас. %, технический глинозем марки ГК (сверх 100) – 5 мас. %, порошок фторида натрия (сверх 100) – 4 мас. %), образцы на основе которого обладают повышенными значениями прочности (73,6 МПа) выбран в качестве оптимального верно.

На основании проведенных дериватографических исследований выбранных составов разрабатываемого алюмосиликатного пропанта на основе бурового шлама можно сделать следующие выводы:

– у состава А0 на дериватограмме обнаружен пик при 547,06 °С, характеризующий удаление воды из кристаллической решетки каолина с последующим образованием метакаолина. Следующий явный пик при 581,36 °С показывает перестроение кристаллической решетки кварца из ромбической в гексагональной путем образования высокотемпературного α -кварца. Третий пик при 861,95 °С характеризует декарбонизацию CaCO_3 , находящегося в фазовом составе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения. Образовавшийся в результате декарбонизации CaO в дальнейшем будет вступать в реакции с зернами кварца с последующим образованием силикатов кальция, повышающих прочность синтезируемого материала;

– у состава А5.5 с добавлением технического глинозема марки ГК отличительной особенностью является образование муллитоподобной фазы в интервале температур 582-879 °С, который в процессе обжига изменяет свою сингонию и способствует образованию прочного алюмосиликатного каркаса. Кроме этого, у состава А5.2 обнаружен экзотермический эффект при 949,11 °С, характеризующий образование силикатов кальция путем высокотемпературного взаимодействия CaO , полученного в результате декарбонизации карбоната кальция, и зерен кварца. Получаемый силикат имеет игольчатую форму кристаллов, позволяющую получить прочный каркас путем армирующего действия.

При добавлении в состав добавки-плавня в виде стеклобоя марки БТ-1 (состав Б2.2) увеличивается интенсивность пиков получения метакаолина,

α -кварца и декарбонизации. Кроме этого, обнаружены области, показывающие начало плавления стеклобоя марки БТ-1 (409-561 °С) и активное появление расплава (615-880 °С). В интервале температур 615-880 °С происходит пере-строение андулазита в силлиманит. Также обнаружен пик при 950,03 °С, ха-рактеризующий образование муллитоподобной фазы, особенностью которой является игольчатое строение кристаллов. Совокупность волластонита и мул-литоподобной в структуре обжигаемого материала приводит к образованию прочного алюмосиликатного каркаса, пустоты которого заполняются стекло-фазой, что приводит к повышению прочностных характеристик.

При добавлении в сырьевую смесь NaF в количестве 4 мас. % (состав Б3.4) интенсивность образования метакаолина, высокотемпературного кварца и декарбонизации возрастает. Образование силлиманита протекает при темпе-ратуре 690,14 °С из-за снижения температуры обжига от количества вводимых добавок-плавней. Обнаруженный пик при 908,95 °С показывает активное об-разование муллита в стеклофазе, что продолжает укреплять алюмосиликатный каркас и, как следствие, повышать прочность синтезируемых пропантов.

На дериватограмме экспериментально полученного оптимального со-става Б4.3 отличительной особенностью является наличие трех температур-ных интервалов при 399-511 °С, 688-795 °С и 918-952 °С, характеризующие образование стеклофазы и ускорение фазовых переходов. Так при 688,51 °С фиксируется начало образование муллитоподобной фазы, которая усилива-ется при 795,23 °С, что приводит к активной муллитизации вплоть до 918,62 °С. В результате обжига данного состава образуется большое количе-ство силикатов кальция и алюминия, а также жидкой фазы, которая полностью заполняет пустоты в алюмосиликатном каркасе и приводит к получению проч-ного материала.

При незначительном повышении содержания NaF (на 0,5 мас. %) у со-става Б4.4 увеличиваются интервалы образования стеклофазы при следующих температурах 221-519 °С, 618-879 °С и 900-1000 °С. Образующаяся стеклофаза не позволяет получить достаточное количество необходимых для повышения

прочности силикатных фаз, так как происходит расплавление кристаллов кварца и алюминия в ней. Кроме этого, не выводятся газы сквозь структуру материала, что приводит к расплавлению образца, с последующим вспениванием, и, как следствие, заметным снижением прочности обжигаемого материала.

4.2 Фазовые превращения, происходящие при обжиге алюмосиликатных пропантов на основе буровых шламов

Для подтверждения дериватографических исследований, приведенных выше, были проведены фазовые исследования методом рентгеноспектрального анализа. Для исследований также использовались составы А0, А5.5, Б2.2, Б3.4, Б4.3 и Б4.4. Ниже на рисунке 4.9 приведены рентгенограммы данных составов.

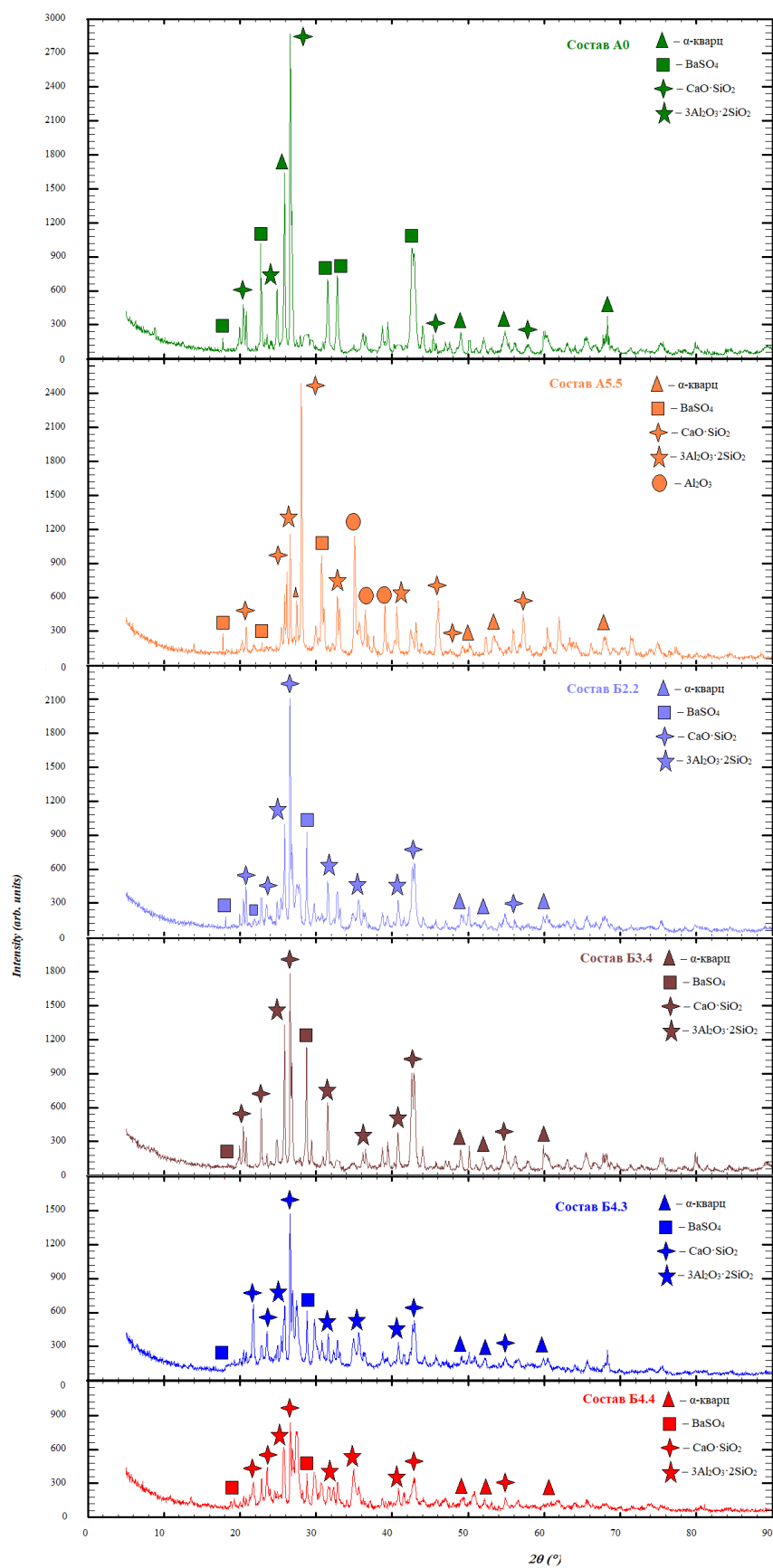


Рисунок 4.9 – Рентгенограммы составов

Ниже в таблице 4.2 представлены дифракционные характеристики каждой найденной фазы.

Таблица 4.2 – Дифракционные характеристики выявленных фаз

Фаза	Дифракционная характеристика, d, Å		
	Очень сильная	Сильная	Средняя
Состав А0			
α-кварц	5,37	1,12	0,43
BaSO ₄	8,71 7,20	5,49	1,15
CaO·SiO ₂	90,79	17,06	5,19
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	7,39	5,85	2,73
Состав А5.5			
α-кварц	5,44	4,97	0,41
BaSO ₄	8,24 7,29	5,59	1,17
CaO·SiO ₂	90,92	7,54 6,49	–
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	7,77 6,10	2,76	–
Al ₂ O ₃	3,99	–	1,10 1,06
Состав Б2.2			
α-кварц	5,39	4,86	0,49
BaSO ₄	8,29 7,19	5,43	1,20
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	7,19 6,93	2,62	–
CaO·SiO ₂	90,21	7,68	4,19
Состав Б3.4			
α-кварц	5,94	4,08	0,77
BaSO ₄	8,01 7,22	5,46	1,07
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	7,42 7,30	2,97	–
CaO·SiO ₂	90,87	7,30 7,22	–
Состав Б4.3			
α-кварц	5,44 5,13	–	0,84
BaSO ₄	8,77 7,11	5,55	1,18
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	7,79 7,54	3,10	–
CaO·SiO ₂	95,35	7,54 7,26	–
Состав Б4.4			
α-кварц	5,45 5,12	–	0,78
BaSO ₄	8,78 7,12	5,57	1,27
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	7,86 7,58	3,15	–
CaO·SiO ₂	90,05	8,07 7,23	–

В составе А0 (рисунок 4.9) была обнаружена высокотемпературная модификация кварца. Наличие данной модификации обосновывается перекристаллизацией кварца при температуре около 573 °С, пик которой был ранее обнаружен при дериватографических исследованиях (рисунок 4.1). Следующей фазой обнаружен барит (BaSO₄). BaSO₄ неизменно остается в фазовом составе, так как был ранее обнаружен в буровом шламе Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения (рисунок 3.1, Глава 3 диссертации) и обладает температурой плавления (1580 °С), которая намного выше, чем температура обжига состава (1100 °С). Третьей фазой в составе А0 был обнаружен волласта-

нит ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), влияющий прочность синтезируемого материала (алюмосиликатного пропанта). Кроме этого, в малых количествах была обнаружена муллитоподобная фаза ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), которая вместе с волластонитом создает при обжиге прочный каркас, влияющий на свойства обожженного материала [211-223].

Появление в фазовом составе муллитоподобной фазы объясняется наличием незначительного количества расплава, получаемого в результате плавления BaO (плавень 2-го рода), который способствует образованию муллитоподобной фазы по приведенной выше реакции (4.5). Это подтверждается диаграммой состояния $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ (по Эскола), приведенной ниже на рисунке 4.10 [224].

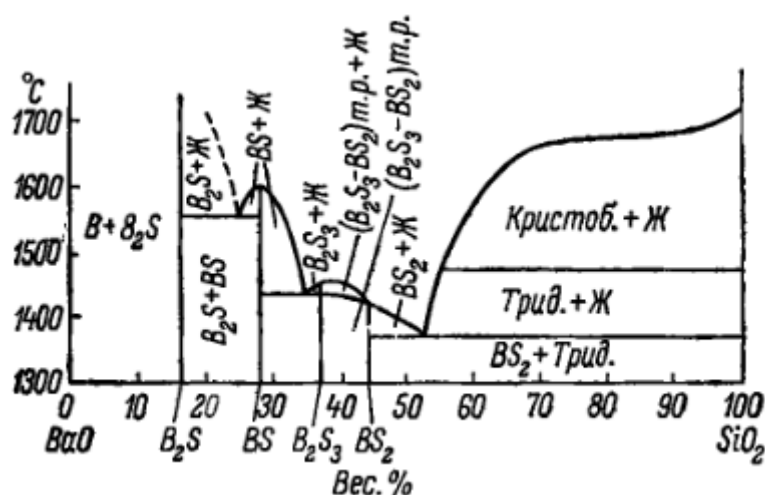


Рисунок 4.10 – Диаграмма состояния двухкомпонентной системы $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ (по Эскола): В – BaO , S – SiO_2

В исследуемом буровом шламе Восточно-Чумаковского месторождения содержится 15,5-16,0 мас. % BaO (таблица 3.1, Глава 3 диссертации), что по данным рисунка 4.10 способствует получению $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ при температуре обжига свыше 1300 °C. Таким образом, при обжиге определенного экспериментально состава Б4.3 возможно образование малого количества силикатов бария при 1100 °C, которые невозможно зафиксировать при физико-химических исследованиях [225, 226].

В составе А5.5 (рисунок 4.9) кроме α -кварц, BaSO_4 , $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ был обнаружен оксид алюминия (Al_2O_3). Его наличие обосновывается добавлением к буровому шламу 5,0 мас. % технического глинозема

марки ГК, содержащего до 85,0-95,0 мас. % Al_2O_3 . Оксид алюминия в данном составе находится в чистом виде, так как температура его плавления составляет 2044 °С [184, 187-189].

На рентгенограмме состава Б2.2 (рисунок 4.9) также обнаружена муллитоподобная фаза ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) в количестве, большем, чем у составов А0 и А5.5. Ее наличие обуславливается тем, что при введении в состав добавки-плавня (стеклобой марки БТ-1) происходит образование расплава, характеризующее галло в интервале 20,98-30,17°, что было определено дериватографических исследований в интервале температур 409,85-561,23 °С (рисунок 4.4). Полученный расплав снижает температуру образования твердых растворов с 1426 °С до 1315 °С и муллитизация происходит при 950,03 °С в расплаве (рисунок 4.4) вместо 1196,85 °С при стандартных условиях. Выявленные фазы положительно влияют на прочностные характеристики синтезируемых пропантов [19-197, 212-215].

Рентгенограмма состава Б3.4 (рисунок 4.9) характеризуется также муллитом и волластонитом. Однако, введение дополнительного плавня в виде порошка NaF при незначительном количестве (3,0 мас. %) повышает интенсивность образования расплава (галло в интервале 20,07-50,68°), что показано на дериватограмме состава Б3.3 (рисунок 4.5) в интервале температур 400,25-525,39 °С. Повышение количества получаемого расплава повышает интенсивность пиков муллита и волластонита (рисунок 4.9). Муллитизация в данном составе протекает при температуре 908,95 °С (рисунок 4.5), что на 41,08 °С ниже, чем у состава Б2.2 (950,03 °С) [198-201].

В ходе определения фазового состава Б4.3 (рисунок 4.9), который по результатам экспериментальных исследований выбран в качестве оптимального (таблица 3.27, Глава 3 диссертации), обнаружен муллит и волластонит. В составе Б4.3 повышается интенсивность образования стеклофазы (19,85-80,95°), так как расплав начинает появляться в трех интервалах температур 399,80-511,22 °С, 688,51-795,23 °С и 918,62-952,31 °С, что было определено в результате дериватографических исследований состава Б4.3 (рисунок 4.6).

Муллитизация в данном составе протекает уже при 795,23 °С, что на 113,72 °С ниже, чем у состава Б3.4. Пики муллита и силиката кальция заметно интенсивны по сравнению с составом Б3.4 (рисунок 4.9). Таким образом, исследуемый состав Б4.3 был выбран верно экспериментально как оптимальный, так как образцы имеют прочность 73,6 МПа, что на 6,8 % выше прочности по ГОСТ Р 51761-2013 «Пропанты алюмосиликатные. Технические условия» (68,9 МПа) [33].

В составе Б4.4 с повышенным содержанием добавок-плавней обнаружены следующие фазы (рисунок 4.9): α -кварц, BaSO_4 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Данные пики получаются малой интенсивности по сравнению с пиками состава Б2.2, Б3.3 и Б4.3 (рисунок 4.9). Полученная рентгенограмма представляет собой сплошное галло, так как в ходе дериватографических исследований (рисунок 4.7) определены три интервала образования расплава: 221,04-519,65 °С, 618,95-879,94 °С и 900,84-1000 °С. В результате активного образования жидкой фазы снижается интенсивность явных пиков α -кварц, BaSO_4 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Образцы же в ходе обжига постепенно вспениваются (рисунок 3.15, Глава 3 диссертации) и в результате вспенивания теряют прочность в 1,8 раз до 41,2 МПа по сравнению с оптимальным составом Б4.3 (73,6 МПа).

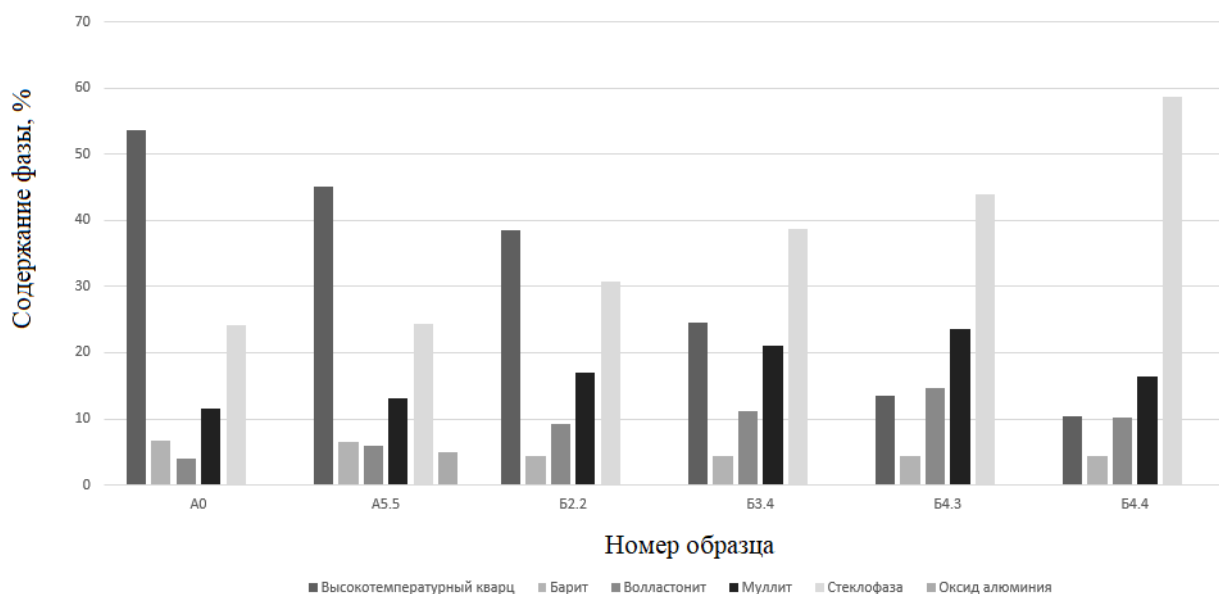
Все представленные рентгенофазовые исследования в виде рентгенограмм были обработаны в специализированной компьютерной программе «Maud», которая позволяет на основании качественного рентгенофазового анализа производить количественный анализ путем расчета содержания ранее определенных фаз в образце на основании расчета площадей и интенсивности пиков на рентгенограмме.

Сводные данные по количественному распределению фаз представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Количественное распределение фаз в образцах

Фаза	Содержание фаз в образцах, %					
	A0	A5.5	B2.2	B3.4	B4.3	B4.4
Высокотемпературный кварц	53,66	45,1	38,54	24,59	13,52	10,31
Барит	6,65	6,59	4,4	4,37	4,36	4,32
Волластонит	4,03	5,98	9,32	11,23	14,61	10,25
Муллит	11,54	13,03	16,94	21,03	23,53	16,34
Стеклофаза	24,12	24,37	30,8	38,78	43,98	58,78
Оксид алюминия	—	4,93	—	—	—	—
Соотношение кристаллической и стекловидной фазы	76:24	76:24	69:31	61:39	56:44	41:59
Усредненное соотношение кристаллической и стекловидной фазы	75:25	75:25	70:30	60:40	55:45	40:60

Как видно из таблицы 4.3, с постепенным введением добавок заметно изменение количества образующихся в процессе обжига фаз. Наиболее наглядно данную таблицу можно представить в виде сводной гистограммы (рисунок 4.10).

**Рисунок 4.10** – Графическое распределение фаз

Из рисунка 4.10 видно, что с постепенным введением модифицирующих добавок заметно изменяется содержание фаз. Так введение добавок-плавней в виде стеклобоя марки БТ-1 и порошка фторида натрия приводит к повышению содержания муллита, волластонита и стеклофазы. Стеклофаза способствует интенсификации процессов кристаллизации силикатов и укрепляет образующийся алюмосиликатный каркас. В оптимальном составе B4.3 ее количество

составляет 43,98 %, что является достаточным для проведения рекристаллизации из расплава вторичного муллита и последующего цементирувания волластонито-муллитового каркаса пропантов, что в свою очередь приводит к достижению максимального значения прочности (73,6 МПа).

По результатам определения фазового состава можно сделать следующие выводы:

– в составе из чистого бурового шлама А0 обнаружен высокотемпературный α -кварц и $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и муллитоподобная фаза. Барит является фазой, перешедшей из бурового шлама и в процессе обжига составов остается в неизменной форме, так как плавится при температуре 1580 °С. Кварц в свою очередь при 573 °С претерпевает структурные изменения и переходит в высокотемпературную модификацию. Оксид кальция образуется в результате декарбонизации карбоната кальция. При добавлении жидкой фазы во время модификации составов оксид кальция будет взаимодействовать с оксидом кремния, образуя силикаты кальция;

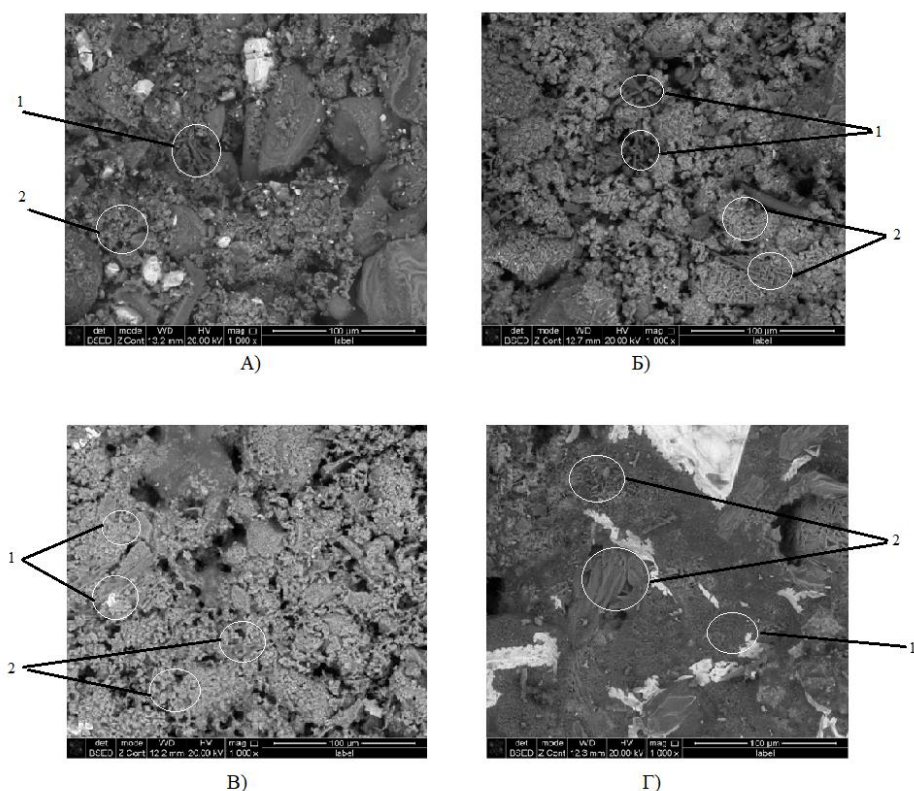
– при добавлении в состав технического глинозема марки ГК в количестве 5,0 мас. % (состав А5.5) среди фаз появляется оксид алюминия (Al_2O_3), имеющий высокую температуру плавления (2044 °С). При добавлении в состав стеклобоя марки БТ-1 в количестве 20,0 мас. % (состав Б2.2) происходит образование стеклофазы (галло в интервале 20,98-30,17°) и образование фаз муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и волластонита ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) с участием жидкой фазы. Однако, количества получаемых фаз для получения высокопрочного пропанта недостаточно. Поэтому, для интенсификации процессов спекания вводился порошок фторида натрия в количестве 4,0 мас. % (состав Б3.4), который повышает образование стеклофазы (галло в интервале 20,07-50,68°) и ускоряет процессы муллитизации и образования силиката кальция, которые определяют прочность обожженного пропанта. У оптимального состава с добавлением 4,0 мас. % порошка фторида натрия (состав Б4.3) заметно большее образование стеклофазы в интервале 19,85-80,95°, которое способствует полному протека-

нию муллитизации и силикатообразования, что в процессе охлаждения позволяет получить прочный алюмосиликатный каркас. Незначительное же повышение порошка фторида натрия до 4,5 мас. % (состав Б4.4) ухудшает обжиг и в результате образуется еще большее количество стеклофазы, которая не позволяет выявить фазовый состав, так как происходит в результате обжига полное расплавление образца;

– увеличение прочности материалов напрямую связано с изменением соотношения кристаллической и стекловидной фазы (от 76:24 до 41:59) и увеличением содержания муллита (от 11,5 до 23,5 %). Так оптимальным составом является состав с соотношением фаз 56:44 и содержанием муллита 23,5 %.

4.3 Исследование микроструктуры синтезированных алюмосиликатных пропантов

Для подтверждения результатов дериватографических и фазовых исследований была исследована микроструктура синтезированных гранул алюмосиликатных пропантов. Исследования проводились сканирующим электронным микроскопом марки Quanta 200, расположенным в ЦКП «Нанотехнологии» на базе ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова». Ниже на рисунке 4.12 приведены микрофотографии шлифов гранул алюмосиликатных пропантов составов А0, А5.5, Б2.2 и Б3.4.



1 – волластонит ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), 2 – муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

Рисунок 4.12 – Электронная микроскопия гранул алюмосиликатных пропантов, полученных на основе составов: А) – состав А0, Б) – состав А5.5, В) – состав Б2.2, Г) – состав Б3.4

Из представленных фотографий видно, что в микроструктуре бездобавочного состава А0 (рисунок 4.12, А) видно небольшое количество игольчатых включений. По внешнему виду они похожи на муллит и волластонит. Образующееся при обжиге данного состава количество игольчатых силикатов не позволяет получать прочный каркас и распознать их в ходе дериватографических и рентгенофазовых исследований. Также на фотографии состава А0 видны белые включения, которые представляют собой неразложившиеся частицы карбоната кальция, который присутствует в буровом шламе Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения. Также в следствие протекания твердофазовых реакций в структуре образцов заметны пустоты размером 8-25 мкм, которые занимают приблизительно 35 % площади образца. В связи с этим образцы данного состава обладают малой прочностью 10,5 МПа (таблица 4.1) [212, 213, 227-229].

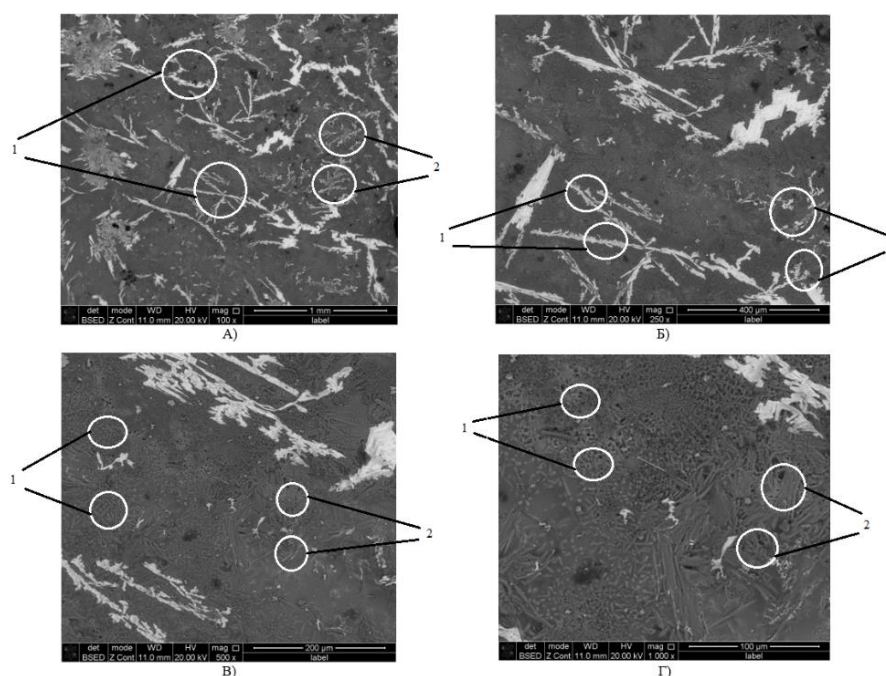
У состава А5.5 (рисунок 4.12, Б) видно, что введение к буровому шламу даже малого количества (5,0 мас. %) тугоплавкого технического глинозема марки ГК способствует повышению образования муллита и волластонита, что показано на дериватограмме состава А5.5 (рисунок 4.2). Количество игольчатых кристаллов заметно повышается, что ведет к постепенному укреплению каркаса обжигаемого материала путем переплетения некоторых кристаллов между собой путем армирования микроструктуры. В результате образования кристаллов силиката алюминия происходит незначительное уплотнение каркаса, которое подтверждается малым количеством пустот в структуре (30 %). В следствие данных процессов происходит повышение прочности практически в три раза от 10,5 МПа (состав А0) до 30,8 МПа, как показано в сводной таблице 4.1 [228, 229].

Добавление в состав легкоплавкой добавки в виде стеклобоя марки БТ-1 (состав Б2.2) повышает образование силиката кальция и муллита. В результате после обжига образуется расплав в количестве 50,23 % и повышается количество игольчатых кристаллов силикатов (рисунок 4.12, В). Полученный в результате плавления стеклобоя расплав приводит к заполнению пустот в алюмосиликатном каркасе по сравнению с составами А0 и А5.5 (рисунок 4.12, А и Б). Пустоты занимают в общей сложности 20 % от общей фотографируемой площади образца. Расплав в ходе охлаждения гранул переходит в стекловидное состояние и плотно связывает между собой образующиеся кристаллы силикатов и непрореагировавшие компоненты сырьевой смеси между собой. В результате этого прочность образцов возрастает от 30,8 МПа (состава А5.5) до 43,5 МПа, как показано в сводной таблице 4.1 [228, 229].

Из фотографий микроструктуры образцов состава Б3.4 (рисунок 4.12, Г) видно, что введение дополнительного плавня в виде порошка NaF увеличивает количество образующихся игольчатых кристаллов силиката кальция и муллита. Пустоты больше заполняются расплавом, образовавшемся в количестве 30,8 %, и в результате переплетения кристаллов силиката кальция и муллита получается своего рода сцементированное тело. Общее количество пустот, не

заполненных расплавом, в образцах состава Б3.3 составляет около 10 %. Прочность с увеличением количества расплава при обжиге повышается уже от 43,5 МПа (состава Б2.2) до 64,8 МПа. Однако, получаемой стеклофазы недостаточно, в связи с чем на этапе экспериментального определения оптимального состава было принято решение повысить количество вводимого NaF в состав сырьевой смеси [229-231].

Как было показано в Главе 3, что модернизация состава, путем введения бурового шлама Восточно-Чумаковского месторождения и стеклобоя марки БТ-1 в основную массу, а технического глинозема и фторида натрия сверх нее, привело к повышению прочности. В результате было сделано предположение, что в данном случае образовалось достаточное количество расплава, который способствовал образованию кристаллов волластонита и муллита, а также заполнил все пустоты в структуре. Ниже на рисунке 4.13 показаны фотографии микроструктуры алюмосиликатных пропантов, синтезированных на основе экспериментально определенного оптимального состава Б4.3.



1 – волластонит ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), 2 – муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

Рисунок 4.13 – Фотографии микроструктуры алюмосиликатных пропантов на основе оптимального состава Б4.3 при различных увеличениях: А) – $\times 100$, Б) – $\times 250$, В) – $\times 500$, Г) – $\times 1000$

Введение порошка NaF в количестве 4,0 мас. % в состав Б4.3 способствует повышению интенсивности протекания реакций силикатообразования за счет повышения количества расплава (43,98 %) и получению армированного алюмосиликатного каркаса благодаря образованию волластонита и муллита (рисунок 4.13). На фотографии микроструктуры отчетливо видны игольчатые кристаллы силикатов, в пустотах между которыми находится застывший расплав (стеклофаза). Кроме этого в структуре также видны микропоры (2-4 мкм), которые показывают места активного выделения газа из материала при обжиге. Однако, не смотря на эти поры, образцы данного состава обладают максимальной прочностью (73,6 МПа), которая превышает прочность всех промежуточных составов (таблица 4.1). Кроме этого, полученная прочность состава Б4.3 превышает заданный по ГОСТ Р 51761-2013 «Пропанты алюмосиликатные. Технические условия» порог (68,9 МПа), таким образом состав был выбран верно [33].

Ранее было дано предположение, что повышение количества расплава в процессе обжига будет приводить к повышению прочностных характеристик. В связи с этим для исследования микроструктуры брались образцы пропантов, полученные из состава Б4.4, в который вводилось 4,5 мас. % порошка NaF. Ниже на рисунке 4.14 приведены фотографии микроструктуры пропантов состава Б4.4 при различных увеличениях.

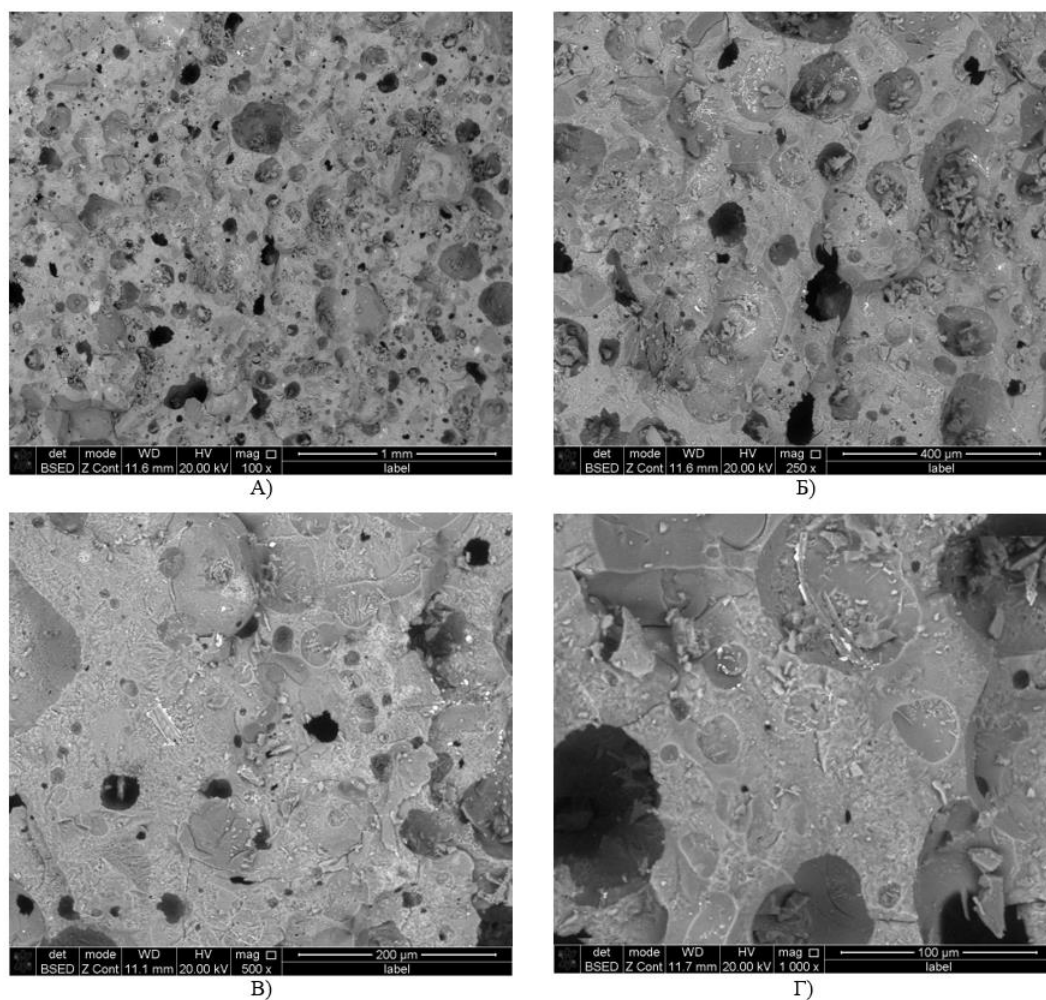


Рисунок 4.14 – Фотографии микроструктуры алюмосиликатных пропантов на основе оптимального состава Б4.3 при различных увеличениях: А) – $\times 100$, Б) – $\times 250$, В) – $\times 500$, Г) – $\times 1000$

В результате на фотографиях микроструктуры (рисунок 4.14) видно, что преобладание расплава в количестве 58,78 % ухудшает характеристики образцов. Так, в ходе обжига образуется большое количество стеклофазы, которое начинает расплавлять зерна кварца, алюминия и кальция между собой и тем самым только малая их часть реагируют между собой с последующим образованием силикатов.

Расплав в процессе обжига начинает бурлить с выделением углекислого газа, образующегося при сгорании органических включений, и паров воды, получаемых в результате образования метакеолина. Выделяющиеся газы из-за повышенной вязкости расплава не способны выводиться из структуры материала, что приводит к постепенному вспениванию образцов. В результате

вспенивания образуются поры размером 15-80 мкм (рисунок 4.14). В результате вспенивания и расплавления образцы заметно теряют прочность с 73,6 МПа (состава Б4.3) до 41,2 МПа (таблица 4.1), что делает невозможным использование в дальнейшем данного состава для синтеза алюмосиликатных пропантов.

В результате определения микроструктуры можно сделать следующий вывод:

– структура бездобавочного образца состава А0 в основном представлена зародышами кристаллов силиката кальция (волластоинта) и алюминия (муллитоподобной фазы) с большим количеством пустот (35 %). Введение в состав смеси технического глинозема марки ГК в состав А5.5 приводит к активизации процессов силикатообразования. Кроме этого, снижается общее количество пор с 35 % до 30 %, что оказывает существенное влияние на прочностные характеристики образцов, повышая прочность образцов с 10,5 МПа (состав А0) до 30,8 МПа (состав А5.5);

– у образцов состава Б2.2 с добавлением стеклобоя БТ-1 заметны большие скопления игольчатых кристаллов силиката кальция и муллита, количество пустот в структуре составляет 20 %, тем самым повышается прочность до 43,5 МПа. Повышение расплава введением легкоплавкой добавки в виде порошка NaF в количестве 4,0 мас. % (состав Б3.4) ускоряет процессы силикатообразования, тем самым количество игольчатых кристаллов силикатов кальция и муллита увеличивается. Пустоты в структуре занимают 10 % от общей площади образцов, так как происходит заполнение данных пустот расплавом. Однако, данного количества расплава недостаточно для получения прочного материала. В результате чего проводилась модификация состава путем переноса бурового шлама и стеклобоя в основную массу, а технический глинозем и фторид натрия вводился сверх нее (состав Б4.3). При таком количестве легкоплавких добавок в результате обжига увеличивается количество кристаллов силикатов кальция и муллита, которые сильнее армируют алюмосиликатный каркас, параллельно снижая количество пустот заполнением их расплавом.

При этом прочность возрастает от 64,8 МПа (состав Б3.3) до 73,6 МПа (состав Б4.3). Повышение содержания легкоплавкой добавки порошка NaF (состав Б4.4) до 4,5 мас. % приводит к значительному снижению температуры обжига путем образования большого количества расплава. В процессе обжига происходит активное бурление данного расплава, в котором вязнут выделяющийся углекислый газ и пары воды, приводящие к вспениванию материала и потере прочности от 73,6 МПа (состав Б4.3) до 41,2 МПа (состав Б4.4).

По результатам проведенных физико-химических исследований полученной сырьевой смеси можно сделать следующие выводы:

- у состава А0 на дериватограмме обнаружен пик при 547,06 °С, характеризующий удаление воды из кристаллической решетки каолина с последующим образованием метакаолина. Следующий явный пик при 581,36 °С показывает перестроение кристаллической решетки кварца из ромбической в гексагональной путем образования высокотемпературного α -кварца. Третий пик при 861,95 °С характеризует декарбонизацию CaCO_3 , находящегося в фазовом составе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения. Образовавшийся в результате декарбонизации CaO в дальнейшем будет вступать в реакции с зернами кварца с последующим образованием силикатов кальция, повышающих прочность синтезируемого материала;

- у состава А5.5 с добавлением технического глинозема марки ГК отличительной особенностью является образование муллитоподобной фазы в интервале температур 582-879 °С, который в процессе обжига изменяет свою сингонию и способствует образованию прочного алюмосиликатного каркаса. Кроме этого, у состава А5.2 обнаружен экзотермический эффект при 949,11 °С, характеризующий образование силикатов кальция путем высокотемпературного взаимодействия CaO , полученного в результате декарбонизации карбоната кальция, и зерен кварца. Получаемый силикат имеет игольчатую форму кристаллов, позволяющую получить прочный каркас путем армирующего действия.

При добавлении в состав добавки-плавня в виде стеклобоя марки БТ-1 (состав Б2.2) увеличивается интенсивность пиков получения метакаолина, α -кварца и декарбонизации. Кроме этого, обнаружены области, показывающие начало плавления стеклобоя марки БТ-1 (409-561 °С) и активное появление расплава (615-880 °С). В интервале температур 615-880 °С происходит пере-строение андулазита в силлиманит. Также обнаружен пик при 950,03 °С, ха-рактеризующий образование муллитоподобной фазы, особенностью которой является игольчатое строение кристаллов. Совокупность волластонита и мул-литоподобной в структуре обжигаемого материала приводит к образованию прочного алюмосиликатного каркаса, пустоты которого заполняются стекло-фазой, что приводит к повышению прочностных характеристик.

При добавлении в сырьевую смесь NaF в количестве 4 мас. % (состав Б3.4) интенсивность образования метакаолина, высокотемпературного кварца и декарбонизации возрастает. Образование силлиманита протекает при темпе-ратуре 690,14 °С из-за снижения температуры обжига от количества вводимых добавок-плавней. Обнаруженный пик при 908,95 °С показывает активное об-разование муллита в стеклофазе, что продолжает укреплять алюмосиликатный каркас и, как следствие, повышать прочность синтезируемых пропантов.

На дериватограмме экспериментально полученного оптимального со-става Б4.3 отличительной особенностью является наличие трех температур-ных интервалов при 399-511 °С, 688-795 °С и 918-952 °С, характеризующие образование стеклофазы и ускорение фазовых переходов. Так при 688,51 °С фиксируется начало образование муллитоподобной фазы, которая усилива-ется при 795,23 °С, что приводит к активной муллитизации вплоть до 918,62 °С. В результате обжига данного состава образуется большое количе-ство силикатов кальция и алюминия, а также жидкой фазы, которая полностью заполняет пустоты в алюмосиликатном каркасе и приводит к получению проч-ного материала.

При незначительном повышении содержания NaF (на 0,5 мас. %) у со-става Б4.4 увеличиваются интервалы образования стеклофазы при следующих

температурах 221-519 °С, 618-879 °С и 900-1000 °С. Образующаяся стеклофаза не позволяет получить достаточное количество необходимых для повышения прочности силикатных фаз, так как происходит расплавление кристаллов кварца и алюминия в ней. Кроме этого, не выводятся газы сквозь структуру материала, что приводит к расплавлению образца, с последующим вспениванием, и, как следствие, заметным снижением прочности обжигаемого материала;

– в составе из чистого бурового шлама А0 на рентгенограмме обнаружен высокотемпературный α -кварц, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и муллитоподобная фаза. Барит является фазой, перешедшей из бурового шлама и в процессе обжига составов, остается в неизменной форме, так как плавится при температуре 1580 °С. Кварц в свою очередь при 573 °С претерпевает структурные изменения и переходит в высокотемпературную модификацию. Оксид кальция является продуктом декарбонизации карбоната кальция и при модификации составов в присутствии жидкой фазы будет взаимодействовать с оксидом кремния с последующим образованием силикатов кальция;

– при добавлении в состав технического глинозема марки ГК в количестве 5,0 мас. % (состав А5.5) среди фаз появляется оксид алюминия (Al_2O_3), имеющий высокую температуру плавления (2044 °С). При добавлении в состав стеклобоя марки БТ-1 в количестве 20,0 мас. % (состав Б2.2) происходит образование стеклофазы (галло в интервале 20,98-30,17°) и активное образование муллитоподобной фазы ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и волластонита ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) с участием жидкой фазы. Однако, количества получаемых фаз для получения высокопрочного пропанта недостаточно. Поэтому, для интенсификации процессов спекания вводился порошок фторида натрия в количестве 4,0 мас. % (состав Б3.4), который повышает образование стеклофазы (галло в интервале 20,07-50,68°) и ускоряет процессы муллитизации и образования силиката кальция, которые определяют прочность обожженного пропанта. У оптимального модифицированного состава с добавлением 4,0 мас. % порошка фторида натрия (состав Б4.3) заметно большее образование стеклофазы в интервале

19,85-80,95°, которое способствует полному протеканию муллитизации и силикатообразованию, что в процессе охлаждения позволяет получить прочный алюмосиликатный каркас. Незначительное же повышение порошка фторида натрия до 4,5 мас. % (состав Б4.4) ухудшает обжиг и в результате образуется еще большее количество стеклофазы, которая не позволяет выявить фазовый состав, так как происходит в результате обжига полное расплавление образца;

– структура бездобавочного образца состава А0 в основном представлена зародышами кристаллов силиката кальция (волластоинта) и алюминия (муллитоподобной фазы) с большим количеством пустот (35 %). Введение в состав смеси технического глинозема марки ГК в состав А5.5 приводит к активизации процессов силикатообразования. Кроме этого, снижается общее количество пор с 35 % до 30 %, что оказывает существенное влияние на прочностные характеристики образцов, повышая прочность образцов с 10,5 МПа (состав А0) до 30,8 МПа (состав А5.5);

– у образцов состава Б2.2 с добавлением стеклобоя БТ-1 заметны большие скопления игольчатых кристаллов силиката кальция и муллита, количество пустот в структуре составляет 20 %, тем самым повышается прочность до 43,5 МПа. Повышение расплава введением легкоплавкой добавки в виде порошка NaF в количестве 4,0 мас. % (состав Б3.4) ускоряет процессы силикатообразования, тем самым количество игольчатых кристаллов силикатов кальция и муллита увеличивается. Пустоты в структуре занимают 10 % от общей площади образцов, так как происходит заполнение данных пустот расплавом. Однако, данного количества расплава недостаточно для получения прочного материала. В результате чего проводилась модификация состава путем переноса бурового шлама и стеклобоя в основную массу, а технический глинозем и фторид натрия вводился сверх нее (состав Б4.3). При таком количестве легкоплавких добавок в результате обжига увеличивается количество кристаллов силикатов кальция и муллита, которые сильнее армируют алюмосиликатный каркас, параллельно снижая количество пустот заполнением их расплавом. При этом прочность возрастает от 64,8 МПа (состав Б3.3) до 73,6 МПа (состав

Б4.3). Повышение содержания легкоплавкой добавки порошка NaF (состав Б4.4) до 4,5 мас. % приводит к значительному снижению температуры обжига путем образования большого количества расплава. В процессе обжига происходит активное бурление данного расплава, в котором вязнут выделяющийся углекислый газ и пары воды, приводящие к вспениванию материала и потере прочности от 73,6 МПа (состав Б4.3) до 41,2 МПа (состав Б4.4).

Таким образом, на основе всех проведенных физико-химических исследований было определено, что оптимальный состав Б4.3 (буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 83 мас. %, стеклобой марки БТ-1 – 17 мас. %, технический глинозем марки ГК (сверх 100 мас. %) – 5 мас. %, порошок NaF (сверх 100 мас. %) – 4 мас. %) был выбран верно в результате экспериментальных исследований, проведенных ранее в Главе 3 диссертации.

4.4 Разработка лабораторной технологии синтеза алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама

Перед получением опытной партии алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама необходимо разработать технологию их синтеза. Разработка данной технологии проводилась на базе лаборатории «Рециклинг отходов топливной энергетики» в ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова.

Стадии подготовки бурового шлама и стеклобоя марки БТ-1 определялись ранее перед исследованиями по подбору оптимального состава сырьевой смеси алюмосиликатного пропанта (Глава 3 диссертации). Модифицирующие добавки (технический глинозем марки ГК и порошок фторида натрия) использовались в первоначальном виде без дополнительной подготовки, то есть в виде тонкодисперсных порошков.

4.4.1 Способы формирования гранул алюмосиликатных пропантов

В настоящее время гранулы пропантов на производстве возможно получить несколькими способами: самоокатыванием, с использованием грануляторов различного типа (пресс-грануляторы, тарельчатые, лопастные, шнековые и т.д.) и в башенных распылительных сушилках (БРС). Наиболее эффективным

способом получения является гранулирование с использованием грануляторов различного типа. В основном применяются грануляторы тарельчатого типа.

Однако существует еще один способ получения гранул – самоокатывание. В лабораторных условиях получение гранул пропантов данным способом производилось с использованием лабораторной шаровой мельницы МШЛ-1. Увлажненную сырьевую смесь загружали в предварительно высушенный при 110 °С в течение 1 часа фарфоровый барабан. После чего барабан плотно закрывается и устанавливается на направляющие ролики. Частота вращения роликов в данном исследовании устанавливалась в интервале 80 об./мин при общем времени гранулирования 35-45 мин. Полученные в процессе самоокатывания гранулы показаны ниже на рисунке 4.15.

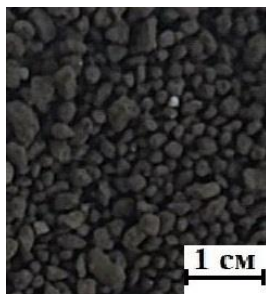


Рисунок 4.15 – Гранулы пропантов, полученные методом самоокатывания

Полученные в результате самоокатывания гранулы получаются малоуплотненные. В процессе отсева часть гранул просто разрушилось. Можно считать, что эти факторы позволяют продолжить поиск иных способов гранулирования.

Одним из альтернативных и довольно эффективных способов гранулирования алюмосиликатных пропантов в разрабатываемой технологии является грануляция в грануляторах специального типа. Для исследований был выбран смеситель-гранулятор тарельчатого типа марки ТЛ-020, представленный ниже на рисунке 4.16.



Рисунок 4.16 – Смеситель-гранулятор тарельчатого типа марки ТЛ-020

Гранулирование в данном смесителе-грануляторе происходило следующим образом. Каждый компонент сырьевой смеси отвешивался на лабораторных электронных весах в необходимых пропорциях и загружался в тарель гранулятора. После чего на щитке управления устанавливалась частота вращения равная 20 об./мин и производилось смешение компонентов на протяжении 10 мин.

По завершении смешения, открывается крышка на тарели гранулятора, куда заливается в нужных количествах увлажнитель. Затем крышку плотно закрываем и устанавливаем частоту оборотов 50 об./мин для гранулирования на протяжении 25 мин с постепенным добавлением 20,0 мас. % воды для получения плотных гранул. Ниже на рисунке 4.17 показан внешний вид гранул пропантов после грануляции в тарельчатом смесителе-грануляторе марки ТЛ-020.



Рисунок 4.17 – Гранулы после формования в тарельчатом смесителе-грануляторе марки ТЛ-020

Данные гранулы, по сравнению с полученными методом самоокатывания, получают более плотными. После отсева разрушению подверглись только гранулы менее 0,08 мм. Кроме того, полученные гранулы более округлые по сравнению с гранулами после самоокатывания. Таким образом, в дальнейшей разработке технологии алюмосиликатных пропантов применялось формование в тарельчатом-смесителе грануляторе марки ТЛ-020.

4.4.2 Выявление температурно-временных параметров обжига гранул алюмосиликатных пропантов

Для получения качественного пропанта необходимо определить строгий температурно-временной режим обжига, так как незначительное отклонение от него будет приводить к снижению качественных характеристик гранул.

Обжиг гранул пропантов применяются специальные вращающиеся печи трубчатого типа, настраиваемые индивидуально в зависимости от типа используемого сырья и получаемого конечного пропанта. Для разработки технологии алюмосиликатных пропантов на основе буровых шламов московской компанией «Термокерамика» была по спецзаказу изготовлена трубчатая вращающаяся печь марки ТК.3.1100.3Ф (рисунок 4.18) с температурой в зоне обжига 1100 °С.



Рисунок 4.18 – Вращающаяся трубчатая печь марки ТК.3.1100.3Ф

Для определения температурно-временного режима обжига изготавливалась первая партия алюмосиликатных пропантов состава Б4.3 (таблица 3.32 Глава 3 диссертации). Для всех приведенных ниже режимов неизменной была температура (1100 °С), однако варьировалось время обжига. Ниже в таблице 4.4 приведены исследуемые режимы обжига гранул алюмосиликатных пропантов.

Таблица 4.4 – Режимы обжига гранул алюмосиликатных пропантов

№ режима обжига	Параметр	
	Температура, °С	Продолжительность обжига, мин
1	1100	20
2		15
3		10

Оценка и выбор режима обжига проводилась по визуальному осмотру гранул после остывания. Ниже на рисунке 4.19 представлены гранулы алюмосиликатных пропантов, обожженных при режимах № 1-3.



Рисунок 4.19 – Гранулы алюмосиликатных пропантов на основе буровых шламов обожженные при: А) – режим № 1, Б) – режим № 2, В) – режим № 3

Как видно из рисунка 4.19, наиболее спеченными получаются гранулы алюмосиликатных пропантов, обжиг которых проводился с общим временем 20 мин, то есть режим № 1. При режиме № 2 и № 3 гранулы получаются недожженными, так как времени нахождения в печи недостаточно. Кроме этого повышение оборотов вращения шнека и трубы печи также негативно сказывается на качестве обжигаемых пропантов, так как шнек способствует разрушению гранул при попадании их в печь, что является недопустимым. В связи с этим, для дальнейших исследований необходимо обжигать гранулы по режиму № 1 с продолжительностью обжига – 20 мин [234-236].

Основываясь на этапах подготовки бурового шлама и стеклобоя марки БТ-1 (Глава 3 диссертации), а также описанных выше стадиях формирования гранул алюмосиликатных пропантов и их дальнейшего обжига, можно составить принципиальную технологическую схему синтеза гранул алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама, представленную ниже на рисунке 4.20.

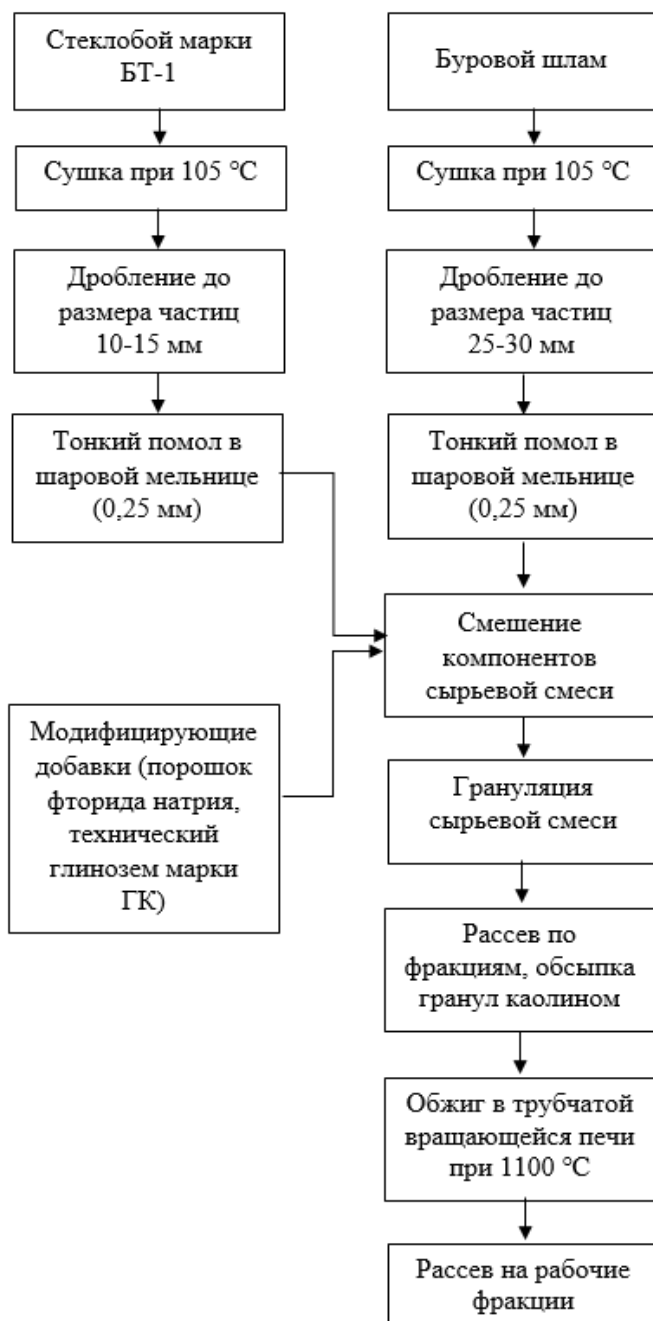


Рисунок 4.20 – Принципиальная схема технологии алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама

Обожженные гранулы после рассева подвергают физико-механическим испытаниям в соответствии с ГОСТ Р 51761-2013 «Пропанты алюмосиликатные. Технические условия» [33].

4.5 Изучение технических свойств гранул алюмосиликатных пропантов

На основе экспериментально определенного в Главе 3 состава Б4.3 (таблица 3.32), показавшего лучшие показатели прочности (73,6 МПа), формовались гранулы алюмосиликатных пропантов по технологической схеме (рисунок 4.20). Исследования физико-механических свойств проводилось на трех параллельных навесках и в строгом соответствии с ГОСТ Р 51761-2013 [33].

4.5.1 Определение гранулометрического состава пропантов

При добыче нефти методом горизонтально направленного бурения с применением технологии гидравлического разрыва пласта важной характеристикой для пропантов является их гранулометрический состав. Традиционно используются гранулы размером 0,5-1,2 мм, так как именно такое распределение позволяет получать равномерное распределение расклинивающего материала в скважине, что снижает риски закрытия трещин пластов [28-30].

Испытания по определению гранулометрического состава проводились с использованием ударного ситового анализатора марки АС-200У (рисунок 4.21).



Рисунок 4.21 – Ударный ситовой анализатор марки АС-200У

Для отсева гранул использовался набор сит по ГОСТ Р 51761-2013, приведенный ниже в таблице 4.5 [33].

Таблица 4.5 – Набор сит для отсева фракции

Номер сита в наборе для отсева фракций						
10/14	12/18	12/20	16/20	16/30	20/40	40/70
7	8	8	12	12	16	30
10	12	12	16	16	20	40
12	14	14	18	18	25	45
14	16	16	20	20	30	50
16	18	18	25	25	35	60
18	20	20	30	30	40	70
20	30	30	40	40	50	100

Для точности измерений проводилось три параллельных испытания. Масса каждой навески составляла 100 г. Навеску помещали в верхнее сито, после чего на пульте управления включался ситовой анализатор с общим временем просева 10 мин. После завершения просева с каждого сита осторожно при помощи кисточки извлекались гранулы пропантов, которые затем взвешивались на лабораторных электронных весах с точностью до сотых долей граммов.

Массовая доля гранул пропантов на каждом сите и поддоне, w_i , %, вычисляется по формуле (4.1):

$$w_i = (m_i / m) \cdot 100 \%, \quad (4.1)$$

где i – номер сита или поддона,

m_i – масса остатка гранул на i -м сите или поддоне, г,

m – масса пробы для испытаний, г.

Ниже в таблице 4.6 приведены результаты определения гранулометрического состава полученных гранул алюмосиликатных пропантов.

Таблица 4.6 – Гранулометрический состав пропантов

№ навески пропантов	Остаток на сите, %						
	№ 8	№ 12	№ 14	№ 16	№ 18	№ 20	№ 30
1	–	–	1,3	2,1	96,2	0,27	0,13
2	–	–	1,2	2,2	96,1	0,30	0,20
3	–	–	1,4	2,0	96,2	0,25	0,15
Среднее	–	–	1,3	2,1	96,2	0,27	0,16

Исследование гранулометрического состава полученных алюмосиликатных пропантов (таблица 4.6) показало, что большая часть гранул из каждой навески проходит через сито №12 и задерживается на сите №18. Это позволяет

отнести их к фракции 12/18. Доля гранул на сите № 18 составляет 96,2 %. Это полностью соответствует требованиям ГОСТ Р 51761-2013, согласно которым массовая доля основной фракции должна быть не менее 90 %.

4.5.2 Определение насыпной плотности пропантов

Другой важной характеристикой при выборе пропанта для нефтедобычи является их насыпная плотность. Для повышения нефтеотдачи скважины пропанты должны обладать меньшей по сравнению с жидкостью гидроразрыва и бурового раствора плотностью, чтобы лучше поддерживать трещины в пласте [29, 30].

Насыпная плотность определялась в предварительно высушенном при 100 °С сосуде, который после сушки взвешивался на электронных лабораторных весах. После этого просеянные пропанты засыпались в него до отметки 100 см³. Затем сосуд с пробой взвешивался повторно.

Насыпная плотность полученных гранул алюмосиликатных пропантов $\rho_{\text{нсп}}$, г/см³, вычисляется по формуле (4.2):

$$\rho_{\text{нсп}} = (m_{\text{с.п.}} - m_{\text{с}}) / V_{\text{п}}, \quad (4.2)$$

где $m_{\text{с.п.}}$ – масса сосуда с пропантом, г;

$m_{\text{с}}$ – масса сосуда, г;

$V_{\text{п}}$ – объем пропантов в сосуде, равный 100 см³.

Насыпная плотность гранул алюмосиликатных пропантов каждой навески составляет:

$$\rho_{\text{навески № 1}} = (233,51 - 59,55) / 100 = 1,7396 \text{ г/см}^3 = 1740 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho_{\text{навески № 2}} = (233,62 - 59,51) / 100 = 1,7411 \text{ г/см}^3 = 1741 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho_{\text{навески № 3}} = (233,50 - 59,54) / 100 = 1,7396 \text{ г/см}^3 = 1740 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho_{\text{нсп}} = (1740 + 1741 + 1740) / 3 = 1740 \text{ кг/м}^3.$$

Из полученных расчетов видно, что полученные гранулы алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама обладают насыпной плотностью 1740 кг/м³. Данное значение соответствует ГОСТ Р 51761-2013 «Пропанты алюмосиликатные. Технические условия», согласно которому насыпная плотность не должна превышать 1900 кг/м³ [33]. Также по полученному значению

насыпной плотности можно сделать вывод, что при использовании пропантов разработанного состава пакет при гидроразрыве пласта будет плотно удерживать образующиеся трещины в нефтеносном пласте.

4.5.3 Определение сопротивления гранул алюмосиликатных пропантов при раздавливании

Для повышения нефтеотдачи скважины и долгому удержанию трещин в нефтеносном пласте пропанты должны обладать низкими показателями разрушения гранул на единицу массы. В связи с этим именно сопротивление раздавливанию является важной характеристикой при выборе пропантов у нефтедобывающих компаний [28-30].

Метод определения сопротивления раздавливанию основан на измерении массовой доли разрушенных гранул при определённом уровне нагрузки. Для проведения испытаний используют специальный цилиндр и механические или гидравлические прессы. Нагрузку увеличивают постепенно, а затем плавно.

Для исследований отбирались просеянные пропанты (100-120 г). В исследовании не используются пропанты, которые остались на верхнем сите и прошли через нижнее. Массу навески (m), которую используют для определения сопротивления раздавливанию, рассчитывают по формуле (4.3) [33]:

$$m = 1,22 \cdot \rho_{\text{исп}} \cdot (\pi \cdot d_{\text{вн}}^2 / 4), \quad (4.3)$$

где 1,22 – постоянная приспособления для раздавливания гранул, учитывающая объем пропантов, который должен быть нагружен на 1 см² площади дна приспособления, см³/см²;

$\rho_{\text{исп}}$ – насыпная плотность, г/см³;

$d_{\text{вн}}$ – внутренний диаметр приспособления для раздавливания гранул, см.

Масса навески для испытаний гранул алюмосиликатных пропантов составляет на трех параллельных испытаниях составляет:

$$m_1 = 1,22 \cdot 0,739 \cdot (50,24 / 4) = 11,32 \text{ г};$$

$$m_2 = 1,22 \cdot 0,741 \cdot (50,24 / 4) = 11,35 \text{ г};$$

$$m_3 = 1,22 \cdot 0,740 \cdot (50,24 / 4) = 11,34 \text{ г};$$

Засыпка пропантов в цилиндр (рисунок 4.22) проводится постепенно без утрямбовки общей массы, путем перемещения места засыпки [33].



Рисунок 4.22 – Цилиндр для раздавливания: 1 – цилиндр; 2 – пуансон

Для определения сопротивления раздавливанию использовался гидравлический пресс марки ТП-1-1500, представленный на рисунке 4.23.



Рисунок 4.23 – Гидравлический пресс марки ТП 1-1500

Усилие F , кН, которое необходимо для обеспечения заданного давления, рассчитывается по формуле (4.4):

$$F = p \cdot (\pi \cdot d_{\text{вн}}^2 / 4), \quad (4.4)$$

где p – давление, МПа;

$d_{\text{вн}}$ – внутренний диаметр приспособления для раздавливания гранул, мм.

Для проведения испытаний необходимо применить следующее усилие:

$$F = 68,9 \cdot (50,24 / 4) = 865,384 \text{ кН.}$$

Цилиндр с пробой в течение 6 с. подвергается повышению нагрузки до 865,384 кН, которая поддерживается затем на протяжении 120 с. После этого усилие снимается, и проба подвергается рассеву. Просеянные гранулы взвешиваются на электронных лабораторных весах для расчета массовой доли разрушенных гранул, f , %, по формуле (4.5):

$$f = (m_1 / m) \cdot 100 \%, \quad (4.5)$$

где m_1 – масса разрушенных гранул, г;

m – масса навески для испытания, г.

Массовая доля разрушенных гранул пропантов разработанного состава составляет:

$$f_1 = (2,29 / 11,32) \cdot 100 \% = 20,2 \%;$$

$$f_2 = (2,28 / 11,35) \cdot 100 \% = 20,1 \%;$$

$$f_3 = (2,29 / 11,34) \cdot 100 \% = 20,2 \%;$$

$$f_{\text{ср.}} = (20,2 + 20,1 + 20,2) / 3 = 20,2 \%;$$

В результате видно, что доля разрушенных гранул алюмосиликатных пропантов, полученных из оптимального состава Б4.3, составляет 20,2 %, что входит в требования ГОСТ Р 51761-2013, так как доля разрушенных гранул получается не более 25 % [33].

4.5.4 Определение растворимости пропантов в смеси кислот

Для испытаний используется концентрированная соляная (HCl) и фтористоводородная (NH₄HF₂) кислоты. Рабочий раствор готовят по следующему соотношению HCl:NH₄HF₂ равный 4:1 [33].

Для приготовления раствора в мерную ёмкость объёмом 500 см³ наливают дистиллированную воду, затем добавляют 46,23 г NH₄HF₂. Если чистота

фтористоводородной кислоты меньше 100 %, то массу рассчитывают так: 46,23 г делят на чистоту NH_4HF_2 и получают значение в массовых долях. Затем в раствор добавляют 361 см³ HCl с массовой концентрацией 37 %. После этого объём раствора доводят до 1000 см³ дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Из просеянных гранул отбирается 5 г пропантов и высушивается при 105 °С до постоянной массы с последующим охлаждением в эксикаторе. Затем проба взвешивается на лабораторных весах, после чего помещается в стакан. В него приливается 100 см³ раствора $\text{HCl}:\text{NH}_4\text{HF}_2$.

После этого стакан устанавливается при 66 °С и выдерживается в течение 30 мин. Уровень жидкости не должен быть ниже уровня жидкости в стакане.

После кипячения полученный раствор фильтруют. Фильтр высушивают в сушильном шкафу при температуре 105 °С до достижения постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают повторно. Фильтрацию проводят с помощью вакуум-фильтра в течение 1 мин.

Растворимость в смеси кислот, S , %, вычисляется по формуле (4.6):

$$S = ((m_s + m_f - m_{fs}) / m_s) \cdot 100 \%, \quad (4.6)$$

где m_s – масса пробы для анализа до обработки рабочим раствором, г;

m_f – масса фильтра, г;

m_{fs} – масса фильтра с пробой после обработки рабочим раствором, отмывания и высушивания, г.

Растворимость гранул алюмосиликатных пропантов, полученных из оптимального состава Б4.3, составляет:

$$S_1 = ((4,96 + 2,13 - 6,95) / 4,96) \cdot 100 \% = 2,82 \%;$$

$$S_2 = ((4,92 + 2,11 - 6,90) / 4,92) \cdot 100 \% = 2,64 \%;$$

$$S_3 = ((4,94 + 2,14 - 6,96) / 4,94) \cdot 100 \% = 2,43 \%;$$

$$S_{\text{ср.}} = (2,82 + 2,64 + 2,43) / 3 = 2,6 \%.$$

По ГОСТ Р 51761-2013 «Пропанты алюмосиликатные. Технические условия» растворимость в растворе кислот $\text{HCl}:\text{NH}_4\text{HF}_2$ составляет не более

8 %. Полученные результаты полностью соответствуют ГОСТ Р 51761-2013 и составляют 2,6 % [33].

4.5.5 Определение сферичности и округлости гранул алюмосиликатных пропантов

Основное свойство пропантов – их сферичность и округлость, так как они оказывают непосредственное влияние на повышение дебита скважины [35-39].

Определение сферичности и округлости проводилось по ГОСТ Р 51761-2013 [33] по диаграмме Крумбьена-Шлосса, представленной ниже на рисунке 4.24.

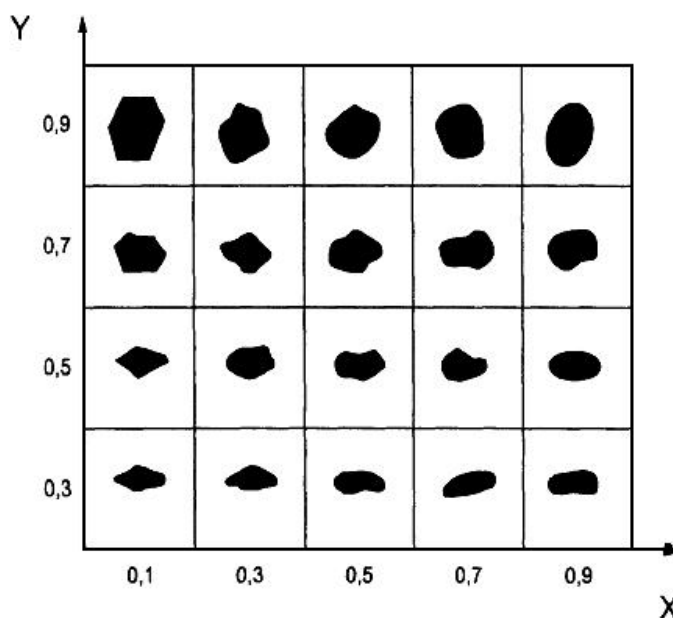


Рисунок 4.24 – Диаграмма Крумбьена-Шлосса: X – округлость, Y – сферичность

Для определения сферичности и округлости отбирали 20-25 гранул пропантов. Отобранные гранулы укладывали на предметный столик микроскопа на белую бумагу и подвергали съемке при увеличении 150×. Полученные фотографии сравнивались с эталонной диаграммой (рисунок 4.24). После сравнения проводился расчет среднего арифметического значения данных параметров.

На рисунке 4.25 представлена сводная диаграмма пробы № 1 состава Б4.3.

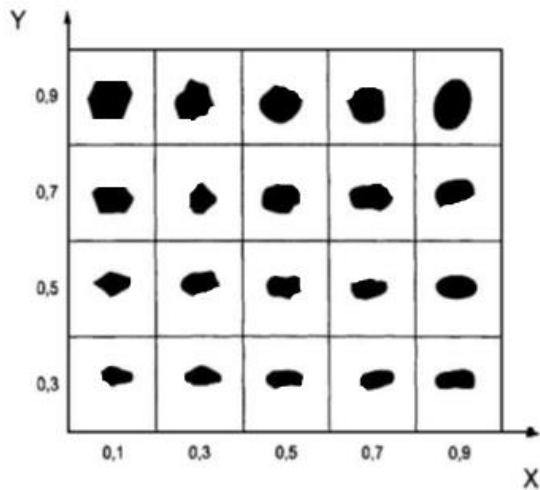


Рисунок 4.25 – Полученная диаграмма сферичности/округлости пробы № 1

Аналогичным образом были составлены диаграммы пробы № 2 и № 3, представленные ниже на рисунке 4.26.

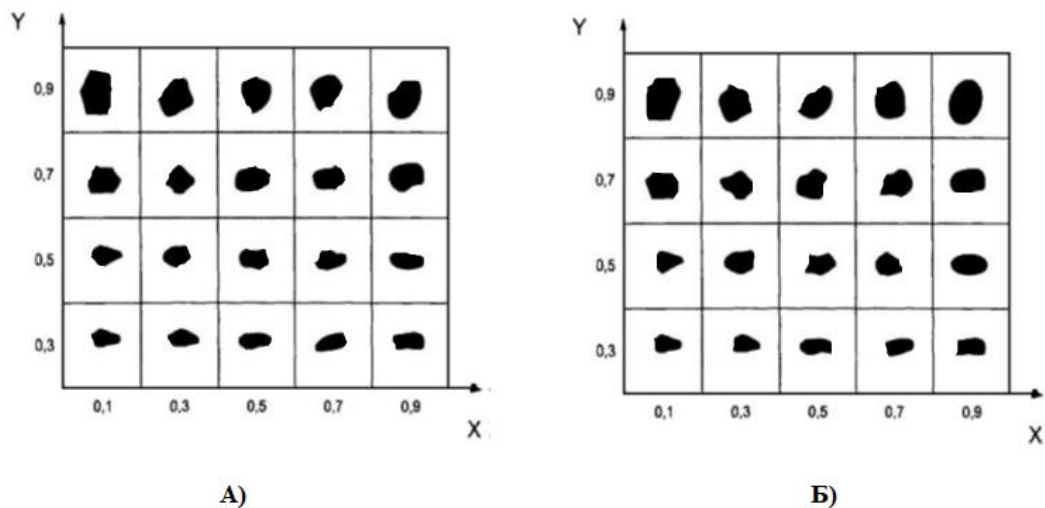


Рисунок 4.26 – Диаграммы сферичности/округлости пробы № 2 (А) и пробы № 3 (Б)

Результаты определения сферичности и округлости представлены ниже в таблице 4.23.

Таблица 4.23 – Результаты определения сферичности и округлости гранул алюмосиликатных пропантов

№ пробы	Параметр, ед. измер.	
	Сферичность, усл. ед.	Округлость, усл. ед.
1	2	3
1	0,8	0,9

Продолжение таблицы 4.23

1	2	3
2	0,8	0,8
3	0,7	0,9
Средняя	0,8	0,9

В ходе исследований получено, что значения сферичности/округлости составляют для синтезированных гранул алюмосиликатных пропантов 0,8/0,9. Полученные значения входят в требования ГОСТ Р 51761-2013 [33], в которых минимальные значения сферичности/округлости для пропантов должно составлять не менее 0,7/0,7.

4.5.6 Определение растворимости алюмосиликатных пропантов в соляной кислоте

Испытаниям необходимо подвергать пропанты, которые не прошли дополнительную механическую обработку (просеивание на сите, измельчение или сопротивление раздавливанию).

Для исследований готовится рабочий раствор соляной кислоты с массовой долей HCl 15 %.

Пробу пропантов высушивали в фарфоровой чашке до постоянной массы при 110 °С и затем охлаждали в эксикаторе. Пропанты массой 5 г из пробы засыпали в химический стакан объемом 200 см³, куда приливали 100 см³ раствора HCl. Далее стакан устанавливали на водяную баню и выдерживали при 65 °С без перемешивания на протяжении 30-35 мин. Содержимое стакана трижды промывалось дистиллированной водой, затем фильтровалось с постепенным промыванием.

Влажный фильтр взвешивался на лабораторных весах, затем переносили на высушенную фарфоровую чашку и отправляли в сушильный шкаф на 20 мин для сушки при 100 °С. После сушильного шкафа фильтр охлаждали на воздухе и взвешивали на электронных весах.

Растворимость в соляной кислоте, S_{HCl} , %, определяется по формуле (4.7):

$$S_{\text{HCl}} = ((m_1 - m_2) / m_1) \cdot 100, \quad (4.7)$$

где m_1 – масса пробы для анализа до обработки рабочим раствором, г;

m_2 – масса пробы после обработки рабочим раствором, г.

Результаты определения растворимости пропантов в растворе соляной кислоты приведены ниже.

$$S_{\text{HCl 1 проба}} = ((4,953 - 4,933) / 4,953) \cdot 100 = 0,4 \, \%;$$

$$S_{\text{HCl 1 проба}} = ((5,009 - 4,989) / 5,009) \cdot 100 = 0,4 \, \%;$$

$$S_{\text{HCl средняя}} = (0,4 + 0,4) / 2 = 0,4 \, \%.$$

По результатам определения растворимости пропантов состава Б4.3 видно, что значение S_{HCl} составляет для них 0,4 %, что входит в требования ГОСТ Р 51761-2013 [33] – не более 1,0 %.

В результате определения физико-механических характеристик синтезированных алюмосиликатных пропантов на основе оптимального состава Б4.3 можно сделать следующие выводы:

– пропанты, синтезированные на основе оптимального состава Б4.3, имеют следующий гранулометрический состав, %: № 8 – 0, № 12 – 0, № 14 – 1,3, № 16 – 2,1, № 18 – 96,2, № 20 – 0,27, № 30 – 0,13. Полученные пропанты свободно проходят через сито № 12 и задерживаются на сите № 18, что соответствует фракции 12/18. Массовая доля данных гранул составляет 96,2 %;

– насыпная плотность гранул алюмосиликатных пропантов оптимального состава Б4.3 составляет 1740 г/см³. Полученные данные полностью соответствуют требованиям по ГОСТ Р 51761-2013, по которому она должна составлять не более 1900 кг/м³;

– массовая доля разрушенных гранул при раздавливании при усилии обеспечивающим давление в 68,9 МПа (865,38 кН), полученных из оптимального состава Б4.3, составляет 20,2 % соответственно. Данные значения не превышают требования по ГОСТ Р 51761-2013, так как доля разрушенных гранул получается не более 25 %;

– по ГОСТ Р 51761-2013 растворимость в растворе кислот $\text{HCl}:\text{NH}_4\text{HF}_2$ составляет не более 8 %. Полученные результаты полностью соответствуют

ГОСТ и составляют: для алюмосиликатных пропантов оптимального состава Б4.3 – 2,6 %;

– значения сферичности/округлости составляют для синтезированных гранул алюмосиликатных пропантов 0,8/0,9. Полученные значения входят в требования ГОСТ Р 51761-2013, в которых минимальные значения сферичности/округлости для пропантов должно составлять не менее 0,7/0,7;

– по результатам определения растворимости синтезированных на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского месторождения алюмосиликатных пропантов видно, что значение S_{HCl} составляет для них 0,4 %, что входит в требования ГОСТ Р 51761-2013 – не более 1,0 %.

4.4 Выводы к Главе 4

На основании всех проведенных в Главе 4 можно сделать следующие выводы:

1. По результатам физико-химических исследований (дериватографические исследования и определение фазового состава) и исследования микроскопии синтезированных образцов получены следующие результаты:

– у состава А0 на дериватограмме обнаружен пик при 547,06 °С, характеризующий удаление воды из кристаллической решетки каолина с последующим образованием метакаолина. Следующий явный пик при 581,36 °С показывает перестроение кристаллической решетки кварца из ромбической в гексагональной путем образования высокотемпературного α -кварца. Третий пик при 861,95 °С характеризует декарбонизацию $CaCO_3$, находящегося в фазовом составе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения. Образовавшийся в результате декарбонизации CaO в дальнейшем будет вступать в реакции с зернами кварца с последующим образованием силикатов кальция, повышающих прочность синтезируемого материала;

– у состава А5.5 с добавлением технического глинозема марки ГК отличительной особенностью является образование муллитоподобной фазы в интервале температур 582-879 °С, который в процессе обжига изменяет свою

сингонию и способствует образованию прочного алюмосиликатного каркаса. Кроме этого, у состава А5.5 обнаружен экзотермический эффект при 949,11 °С, характеризующий образование силикатов кальция путем высокотемпературного взаимодействия СаО, полученного в результате декарбонизации карбоната кальция, и зерен кварца. Получаемый силикат имеет игольчатую форму кристаллов, позволяющую получить прочный каркас путем армирующего действия.

При добавлении в состав добавки-плавня в виде стеклобоя марки БТ-1 (состав Б2.2) увеличивается интенсивность пиков получения метакеолина, α -кварца и декарбонизации. Кроме этого, обнаружены области, показывающие начало плавления стеклобоя марки БТ-1 (409-561 °С) и активное появление расплава (615-880 °С). В интервале температур 615-880 °С происходит переобразование андулазита в силлиманит. Также обнаружен пик при 950,03 °С, характеризующий образование муллитоподобной фазы, особенностью которой является игольчатое строение кристаллов. Совокупность волластонита и муллитоподобной в структуре обжигаемого материала приводит к образованию прочного алюмосиликатного каркаса, пустоты которого заполняются стеклофазой, что приводит к повышению прочностных характеристик.

При добавлении в сырьевую смесь NaF в количестве 3 мас. % (состав Б3.4) интенсивность образования метакеолина, высокотемпературного кварца и декарбонизации возрастает. Образование силлиманита протекает при температуре 690,14 °С из-за снижения температуры обжига от количества вводимых добавок-плавней. Обнаруженный пик при 908,95 °С показывает активное образование муллита в стеклофазе, что продолжает укреплять алюмосиликатный каркас и, как следствие, повышать прочность синтезируемых пропантов.

На дериватограмме экспериментально полученного оптимального модифицированного состава Б4.3 отличительной особенностью является наличие трех температурных интервалов при 399-511 °С, 688-795 °С и 918-952 °С, характеризующие образование стеклофазы и ускорение фазовых переходов. Так

при 688,51 °С фиксируется начало образование муллитоподобной фазы, которая усиливается при 795,23 °С, что приводит к активной муллитизации вплоть до 918,62 °С. В результате обжига данного состава образуется большое количество силикатов кальция и алюминия, а также жидкой фазы, которая полностью заполняет пустоты в алюмосиликатном каркасе и приводит к получению прочного материала.

При незначительном повышении содержания NaF (на 0,5 мас. %) у состава Б4.4 увеличиваются интервалы образования стеклофазы при следующих температурах 221-519 °С, 618-879 °С и 900-1000 °С. Образующаяся стеклофаза не позволяет получить достаточное количество необходимых для повышения прочности силикатных фаз, так как происходит расплавление кристаллов кварца и алюминия в ней. Кроме этого, не выводятся газы сквозь структуру материала, что приводит к расплавлению образца, с последующим вспениванием, и, как следствие, заметным снижением прочности обжигаемого материала;

– в составе из чистого бурового шлама А0 на рентгенограмме обнаружен высокотемпературный α -кварц, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и муллитоподобная фаза. Барит является фазой, перешедшей из бурового шлама и в процессе обжига составов, остается в неизменной форме, так как плавится при температуре 1580 °С. Кварц в свою очередь при 573 °С претерпевает структурные изменения и переходит в высокотемпературную модификацию. Оксид кальция является продуктом декарбонизации карбоната кальция и при модификации составов в присутствии жидкой фазы будет взаимодействовать с оксидом кремния с последующим образованием силикатов кальция;

– при добавлении в состав технического глинозема марки ГК в количестве 5,0 мас. % (состав А5.5) среди фаз появляется оксид алюминия (Al_2O_3), имеющий высокую температуру плавления (2044 °С). При добавлении в состав стеклобоя марки БТ-1 в количестве 20,0 мас. % (состав Б2.2) происходит образование стеклофазы (галло в интервале 20,98-30,17°) и активное образова-

ние муллитоподобной фазы ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и волластонита ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) с участием жидкой фазы. Однако, количества получаемых фаз для получения высокопрочного пропанта недостаточно. Поэтому, для интенсификации процессов спекания вводился порошок фторида натрия в количестве 4,0 мас. % (состав Б3.4), который повышает образование стеклофазы (галло в интервале $20,07\text{--}50,68^\circ$) и ускоряет процессы муллитизации и образования силиката кальция, которые определяют прочность обожженного пропанта. У оптимального модифицированного состава с добавлением 4,0 мас. % порошка фторида натрия (состав Б4.3) заметно большее образование стеклофазы в интервале $19,85\text{--}80,95^\circ$, которое способствует полному протеканию муллитизации и силикатообразованию, что в процессе охлаждения позволяет получить прочный алюмосиликатный каркас. Незначительное же повышение порошка фторида натрия до 4,5 мас. % (состав Б4.4) ухудшает обжиг и в результате образуется еще большее количество стеклофазы, которая не позволяет выявить фазовый состав, так как происходит в результате обжига полное расплавление образца;

- увеличение прочности материалов напрямую связано с изменением соотношения кристаллической и стекловидной фазы (от 76:24 до 41:59) и увеличением содержания муллита (от 11,5 до 23,5 %). Так оптимальным составом является состав с соотношением фаз 56:44 и содержанием муллита 23,5 %;

- структура бездобавочного образца состава А0 в основном представлена зародышами кристаллов силиката кальция (волластонита) и алюминия (муллитоподобной фазы) с большим количеством пустот (35 %). Введение в состав смеси технического глинозема марки ГК в состав А5.5 приводит к активизации процессов силикатообразования. Кроме этого, снижается общее количество пор с 35 % до 30 %, что оказывает существенное влияние на прочностные характеристики образцов, повышая прочность образцов с 10,5 МПа (состав А0) до 30,8 МПа (состав А5.5);

- у образцов состава Б2.2 с добавлением стеклобоя БТ-1 заметны большие скопления игольчатых кристаллов силиката кальция и муллита, количество пустот в структуре составляет 20 %, тем самым повышается прочность до

43,5 МПа. Повышение расплава введением легкоплавкой добавки в виде порошка NaF в количестве 4,0 мас. % (состав Б3.4) ускоряет процессы силикатообразования, тем самым количество игольчатых кристаллов силикатов кальция и муллита увеличивается. Пустоты в структуре занимают 10 % от общей площади образцов, так как происходит заполнение данных пустот расплавом. Однако, данного количества расплава недостаточно для получения прочного материала. В результате чего проводилась модификация состава путем переноса бурового шлама и стеклобоя в основную массу, а технический глинозем и фторид натрия вводился сверх нее (состав Б4.3). При таком количестве легкоплавких добавок в результате обжига увеличивается количество кристаллов силикатов кальция и муллита, которые сильнее армируют алюмосиликатный каркас, параллельно снижая количество пустот заполнением их расплавом. При этом прочность возрастает от 64,8 МПа (состав Б3.3) до 73,6 МПа (состав Б4.3). Повышение содержания легкоплавкой добавки порошка NaF (состав Б4.4) до 4,5 мас. % приводит к значительному снижению температуры обжига путем образования большого количества расплава. В процессе обжига происходит активное бурление данного расплава, в котором вязнут выделяющийся углекислый газ и пары воды, приводящие к вспениванию материала и потере прочности от 73,6 МПа (состав Б4.3) до 41,2 МПа (состав Б4.4).

Таким образом, на основе всех проведенных физико-химических исследований было определено, что оптимальный состав Б4.3 (буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 83 мас. %, стеклобой марки БТ-1 – 17 мас. %, технический глинозем марки ГК (сверх 100 мас. %) – 5 мас. %, порошок NaF (сверх 100 мас. %) – 4 мас. %);

2. По результатам определения физико-механических исследований (гранулометрический состав, насыпная плотность, сопротивление раздавливанию, растворимость в смеси кислот, морозостойкость и водопоглощение) синтезированных гранул из оптимального состава Б4.3 получены следующие результаты:

– пропанты, синтезированные на основе оптимального состава Б4.3, имеют следующий гранулометрический состав, %: № 8 – 0, № 12 – 0, № 14 – 1,3, № 16 – 2,1, № 18 – 96,2, № 20 – 0,27, № 30 – 0,13. Полученные пропанты свободно проходят через сито № 12 и задерживаются на сите № 18, что соответствует фракции 12/18. Массовая доля данных гранул составляет 96,2 %; насыпная плотность составляет 1740 кг/м³; сопротивление при раздавливании усилием 865,38 кН (68,9 МПа) – 20,2 %; растворимость в смеси кислот HCl:NH₄HF₂ – 2,6 %; сферичность/округлость – 0,8/0,9; растворимость в соляной кислоте – 0,4 %

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО ПРОПАНТА НА ОСНОВЕ БУРОВЫХ ШЛАМОВ

На основе всех проведенных исследований был экспериментально определен в Главе 3 диссертации оптимальный состав Б4.3 (буровой шлам – 83 мас. %, стеклобой марки БТ-1 – 17 мас. %, технический глинозем марки ГК (сверх 100 мас. %) – 5 мас. %, порошок фторида натрия (сверх 100 мас. %) – 4 мас. %). Полученные модельные образцы данного состава обладают прочностью 73,6 МПа, которая на 6,8 % превышает заданную ранее прочность (68,9 МПа) по ГОСТ Р 51761-2013 «Пропанты алюмосиликатные. Технические условия» [33].

На основе данного состава была разработана лабораторная технология синтеза гранул алюмосиликатных пропантов (рисунок 4.18, Глава 4 диссертации). В результате была получена опытная партия пропантов для проведения физико-механических испытаний, в результате которых получены следующие данные: рабочая фракция – 12/18 с остатком на сите 96,2 %, насыпная плотность – 1740 кг/м³, сопротивление раздавливанию – 20,17 %, растворимость в смеси кислот – 2,63 %, растворимость в соляной кислоте – 0,4 %, сферичность/округлость – 0,8/0,9. Полученные данные полностью соответствуют требованиям, которые предъявляются к расклинивающим материалам, в частности, к пропантам в нефтедобывающей отрасли [28-30].

В связи с этим необходимо разработать промышленную технологию по синтезу пропантов выбранного экспериментально оптимального состава Б4.3, которую возможно применять непосредственно на местах нефтедобычи.

5.1 Разработка технологии алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама

Схематично предлагаемая аппаратурно-технологическая схема синтеза алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения представлена ниже на рисунке 5.1.

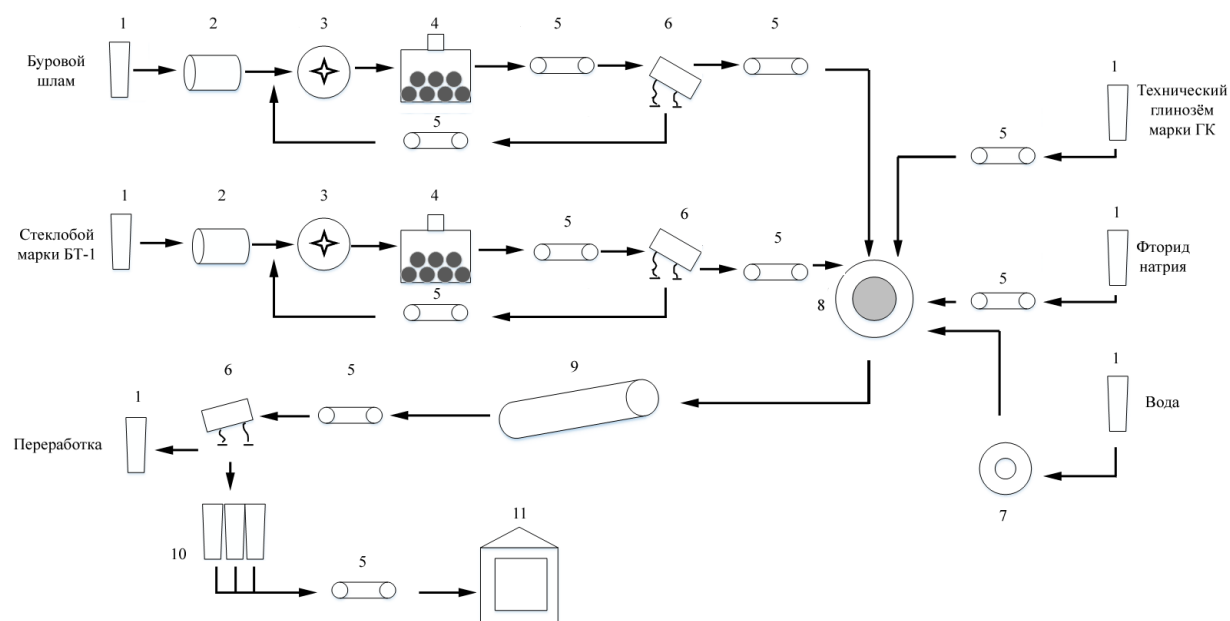


Рисунок 5.1 – Обобщенная технологическая схема синтеза алюмосиликатных пропантов: 1 – накопительный бункер; 2 – сушилка барабанная марки С-0,15; 3 – молотковая дробилка марки МПС-150; 4 – мельница шаровая непрерывного действия марки МШН-2; 5 – ленточный питатель типа ПЛ; 6 – вибрационный грохот легкого типа ГВЛ-720; 7 – насос-дозатор; 8 – смешитель-гранулятор СВГ-3М; 9 – наклонная трубчатая печь обжига; 10 – бункер для алюмосиликатных пропантов; 11 – склад хранения расфасованной продукции

Влажность буровых шламов в зависимости от месторождения и времени года составляют 34-40 %, поэтому перед дроблением и измельчением их необходимо высушить до постоянной массы. Для сушки применяют барабанные сушилки, конструкция которых представлена ниже на рисунке 5.2.

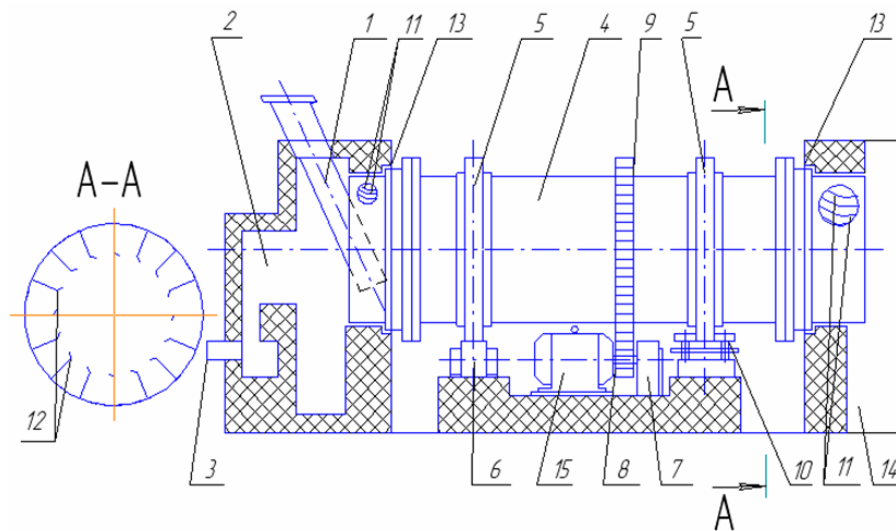


Рисунок 5.2 – Барабанная сушилка: 1 – питатель; 2 – топка; 3 – газовая горелка; 4 – корпус барабана с внутренним армированием; 5 – стальной бандаж; 6 – опорные ролики; 7 – редуктор; 8 – подвенцовая шестерня; 9 – венцовая шестерня; 10 – контрольные ролики; 11 – направляющие лопасти; 12 – пересыпные полки; 13 – уплотнительные кольца; 14 – разгрузочное устройство; 15 – электродвигатель

Движение материалов и топочных газов внутри сушильной установки может быть организовано по прямоточной или противоточной схеме. Противоток применяют, если необходимо глубокое высушивание материала или когда материал не выдерживает высокой температуры в начале сушки, но может быть нагрет до более высокой температуры к концу процесса. Однако чаще всего используется прямоток, который обеспечивает меньшее пыление и унос. Влажные и пластичные материалы легче отдают начальную влагу и быстрее становятся сыпучими.

При этом температура газов, которые поступают в барабан, может достигать 900 °С. Однако материал при сушке не сильно нагревается и выходит из барабана с температурой 70-80 °С, а температура отходящих газов составляет 110-120 °С. Чтобы избежать чрезмерного пылеуноса, скорость движения газов в барабане не должна превышать 2,5-3,0 м/сек. Для улучшения теплообмена и ускорения процесса сушки внутреннюю полость барабана заполняют различными насадками или разделяют на ячейки.

Далее сырьевые материалы подвергаются предварительной подготовке, а именно удалению вредных примесей и превращению кусковых материалов

в порошкообразные. Данные стадии необходимы для подготовки стеклобоя марки БТ-1 и бурового шлама.

Для предварительного дробления используются щековые дробилки (рисунок 5.3). В процессе измельчения крупность бурового шлама и стеклобоя марки БТ-1 составляет до 10 мм.

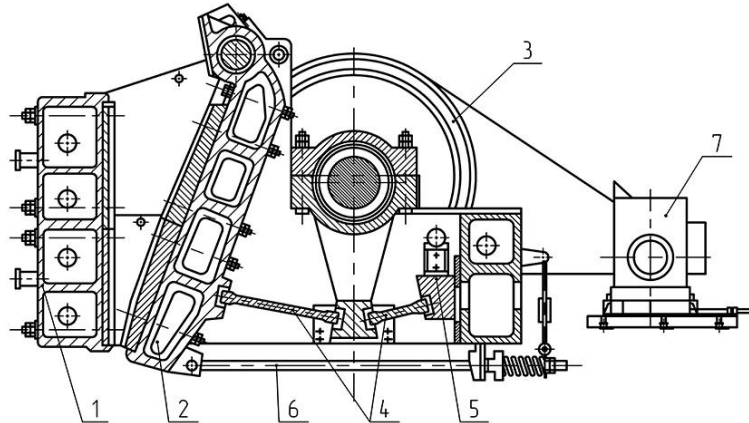
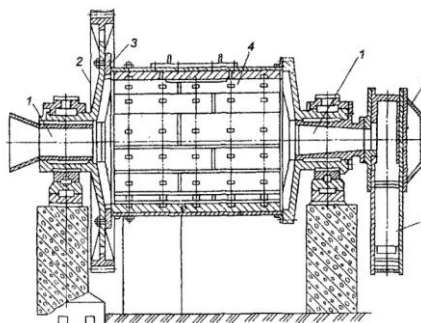


Рисунок 5.3 – Схема щековой дробилки: 1 – станина; 2 – подвижная щепа; 3 – главный вал; 4 – распорные плиты; 5 – устройство регулирования; 6 – замыкающее устройство; 7 – привод

Измельчение в щековой дробилке необходимо проводить на протяжении 10 часов с постоянным просевом раздробленного материала. Куски материала размером больше 10 мм необходимо возвращать в дробилку для дальнейшего измельчения.

Раздробленный буровой шлам и стеклобой марки БТ-1 далее подвергается тонкодисперсному помолу с применением шаровой мельницы (рисунок 5.4). В результате помола получают частицы размером 0,015-2,0 мм.

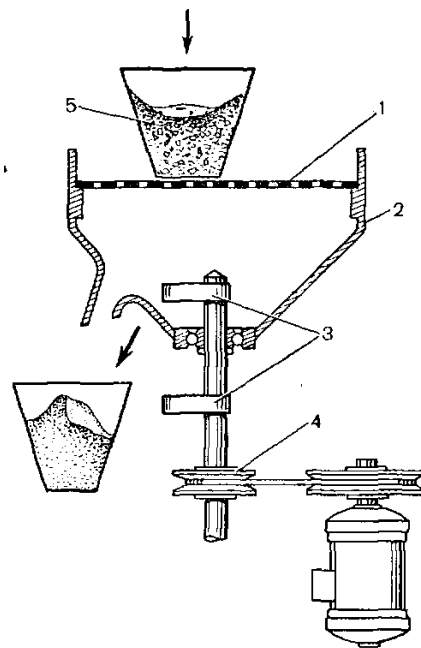


1 – цапфы для загрузки материала; 2 – зубчатый венец; 3 – торцевой фланец барабана; 4 – износостойкие плиты; 5 – приемник молотого продукта; 6 – транспортный трубопровод

Рисунок 5.4 – Устройство шаровой мельницы

Оптимальное соотношение измельчаемого материала (бурового шлама или стеклобой марки БТ-1) и мелющих тел должно быть 1:1,3 и даже 1:1,5. В качестве мелющих тел используют шары или цилиндрические тела размерами 30×40, 50×60, 70×80 или 40×60, 60×80 и 80×100 мм. Их изготавливают из кварцита, твёрдого фарфора или стеатита, а также из других более плотных и твёрдых материалов: ультрафарфора, корунда, кремня и др. Для измельчения в шаровой мельнице требуется 6-8 часов – это оптимальное время.

Далее высушенный и измельченный буровой шлама и стеклобой марки БТ-1 подается на вибрационные сита, которые при помощи вибратора совершают колебания в пределах 900-1500 колеб/мин при амплитуде 0,5-12,0 мм. При увеличении частоты колебаний отверстия в ситах практически не забиваются, так как происходит подбрасывание материала на сетке. Типичная схема вибросита представлена на рисунке 5.5.



1 – сито; 2 – конус приемник; 3 – вибратор; 4 – ременная передача привода; 5 - бункер

Рисунок 5.5 – Схема вибросита

Модифицирующие добавки – порошок фторида натрия и порошок оксида алюминия – используется в порошкообразном виде и предварительной подготовки для них не требуется.

Далее все сырьевые материалы отвешиваются в заданных пропорциях и отправляются для смешения в смесители-грануляторы тарельчатого типа (рисунок 5.6).

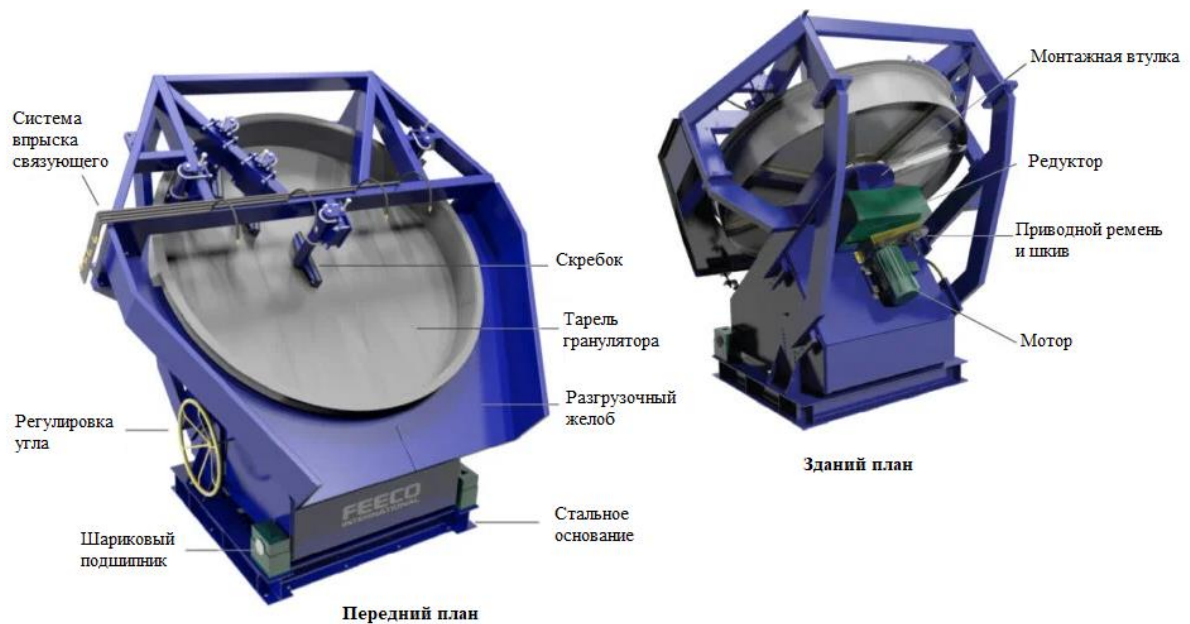
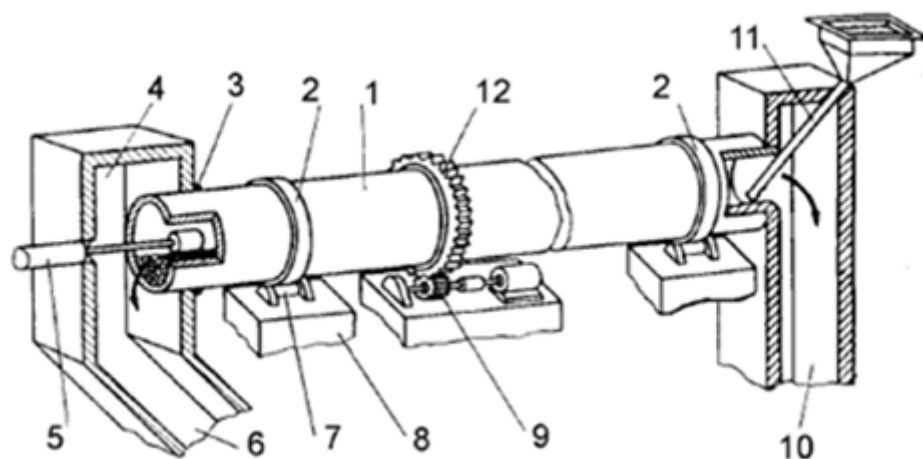


Рисунок 5.6 – Тарельчатый смеситель-гранулятор

Смешение компонентов сырьевой смеси рекомендуется проводить в течение 20-25 минут. По завершении этого капельным питателем в сырьевую смесь подается связующее, в качестве которого рекомендуется использовать воду в количестве 5 мас. % от общей массы сырьевой смеси. После этого проводится грануляция на протяжении 20-30 мин. Полученные гранулы просеиваются на вибросите и для дальнейших исследований отбираются остатки на ситах с диаметром ячеек 0,315-1,0 мм.

Гранулы рабочих фракций подвергаются смешиванию в шаровой мельнице без мелющих тел с каолином. Каолин, покрывая поверхность гранул, предотвращает их спеканию между собой в процессе обжига и способствует получению округлых гранул. После этого отформованные гранулы направляются в предварительно разогретую до 1100 °С вращающуюся печь (рисунок 5.7). Обжиг гранул составляет 20 мин.



1 – барабан, 2 – бандаж, 3 – уплотнение, 4 – топочная камера, 5 – топливосжигающее устройство, 6 – разгрузочная точка, 7 – опорные ролики, 8 – фундамент, 9 – привод барабана, 10 – газоотводная камера, 11 – загрузочное устройство, 12 – венцовая шестерня

Рисунок 5.7 – Трубчатая печь для обжига гранул алюмосиликатных пропантов

Рабочие фракции пропантов проходят различные физико-механические испытания в соответствии с ГОСТ Р 51761-2013.

5.2 Апробация разработанной технологии алюмосиликатных пропантов на основе буровых шламов

Разработанная технология синтеза алюмосиликатных пропантов на основе буровых шламов в настоящее время в РФ является востребованной. На сегодняшний день на территории Южного федерального округа намечена разработка большого количества нефтегазовых месторождений. Добыча нефти и газа на данных месторождениях возможна только горизонтально-направленным бурением с применением технологии гидравлического разрыва пласта.

На сегодняшний день разработанными в ходе диссертационных исследований алюмосиликатными пропантами на основе буровых шламов и предлагаемой технологией синтеза заинтересовалась нефтегазодобывающая компания ООО НПП «Ростовская буровая компания» (г. Аксай, Ростовская область). В ходе переговоров с компанией было получено предложение об изго-

товлении небольшой партии алюмосиликатных пропантов (50 кг) для проведения технологических испытаний в специальной лаборатории ООО НПП «Ростовская буровая компания».

Испытания проводились также в соответствии с ГОСТ Р 51761-2013 «Алюмосиликатные пропанты. Технические условия». Кроме этого, в исследованиях использовалась установка для измерения проводимости пропантовой упаковки марки ПИК-API-RP-61, представленная ниже на рисунке 5.8.



Рисунок 5.8 – Установка для измерения проводимости пропантовой упаковки марки ПИК-API-RP-61

В ходе всех проведенных исследований в лаборатории ООО НПП «Ростовская буровая компания» были получены следующие результаты: рабочая фракция – 12/18 (96,2 %), насыпная плотность – 1740 кг/м³, сопротивление при раздавливании – 20,2 %, растворимость в смеси соляной и фтороводородистой кислот – 2,6 %, растворимость в соляной кислоте – 0,4 %, округлость/сферичность – 0,8/0,9. Результаты испытаний в специализированной лаборатории практически полностью соответствуют результатам, полученным на базе лаборатории «Рециклинга отходов топливной энергетики» ФГБОУ ВО «ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова» в ходе проведения диссертационных исследований (Глава 4 диссертации).

После завершения лабораторных испытаний в сопровождении с главным инженером ООО НПП «Ростовская буровая компания» Е.А. Семиковым посещалось Леоновское газоконденсатное месторождение, расположенное в Тарасовском районе Ростовской области. Фотографии с посещения месторождения представлены ниже на рисунке 5.9.

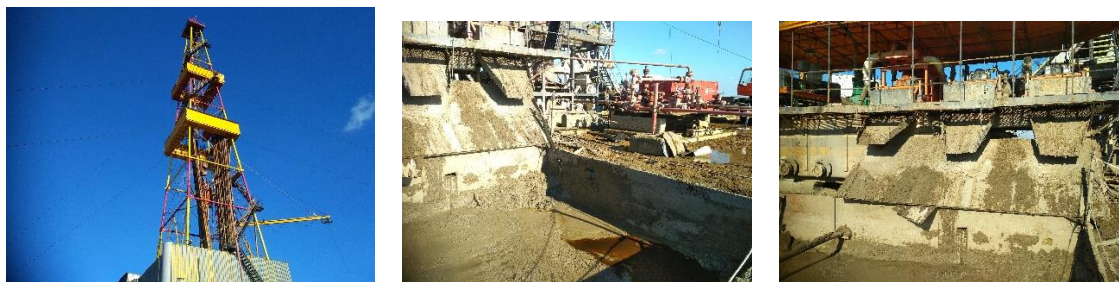


Рисунок 5.9 – Леоновское газоконденсатное месторождение Ростовской области

Слагающие пласты на территории Ростовской области не отличается от пластов Краснодарского края, на территории которого находится Восточно-Чумаковское нефтяное месторождения, буровой шлам которого применялся в проведении диссертационных исследованиях. Таким образом, буровой шлам Леоновского газоконденсатного месторождения можно будет использовать для производства пропантов.

В предлагаемой технологии (рисунок 5.1) возможно использование компактного оборудования. Так, на данный момент проводятся переговоры с руководством ООО НПП «Ростовская буровая компания» о применении разработанной технологии синтеза алюмосиликатных пропантов. Все оборудование, кроме трубчатой печи для обжига гранул приобрести не составляет труда. Однако, в ходе переговоров с компанией «Термокерамика», которая специально для диссертационных исследований изготовила вращающуюся трубчатую печь (рисунок 4.17), был получен положительный ответ об изготовлении новой печи похожей конструкции. Основное отличие будет в увеличенной до 150 кг зоне загрузки гранул и небольшого увеличения длины трубы печи. Кроме этого планируется, что данная печь сможет работать от отходящих газов, которые находятся в нефтеносных пластах.

Основное же преимущество предлагаемой для ООО НПП «Ростовская буровая компания» технологии заключается в том, что компактность используемого оборудования позволяет установить линию производства пропантов на малой территории. Акт о возможном внедрении результатов диссертационных исследований на Леоновском газоконденсатном месторождении (Тарасовский район Ростовской области) представлен в ПРИЛОЖЕНИИ Г.

5.3 Экономические показатели производства и оценка конкурентноспособности алюмосиликатных материалов на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения

Экономические показатели считались для комплекса производительностью до 150 тонн пропанта. Себестоимость 1 тонны пропанта, а также сырья из полученного состава содержащего, мас. %: буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 83, стеклбой марки БТ-1 – 17, технический глинозем марки ГК (сверх 100) – 5, порошок фторида натрия (сверх 100) – 4, основанная на выполненных калькуляционных расчетах приведена ниже в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Расчеты себестоимости алюмосиликатного пропанта на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения

Статьи затрат	Ед. из-мер.	Стои-мость за ед., руб.	Затраты на ед., т	Затраты	
				На еди-ницу	На годовой объем
1. Основные материалы, сырье:					
Буровой шлам	т	10000	0,83	8300	9835,55
Стеклобой марки БТ-1	т	19000	0,17	3230	4959826,5
Технический глинозем марки ГК	т	63400	0,05	72000	110559600
Порошок фторида натрия	т	770000	0,04	308000	472949400
Вода	т	65	0,05	3,3	5067,32
Итого основных материалов	—	—	—	391533,3	588483729,37
3. Электрическая энергия на технологические нужды	кВт·ч	5,32	246,72	216,22	332016,62
4. Основная заработная плата рабочих	руб.	—	—	240,53	369345,84
5. Амортизация ОПФ	руб.	—	—	271,52	416932,54
Итого производственная с/б	—	—	—	392261,57	589602024,37
6. Затраты вне производства	руб.	—	—	226,82	348293,45
Итого себестоимость	—	—	—	392488,39	589950317,77

Традиционно расходы вне производства составляют 2-8 % от общей производственной себестоимости. Для расчетов задаем 5 % [237-240].

По расчетам видно, что себестоимость тонны пропанта составляет 393488,39 руб. Однако с учетом рентабельности их стоимость составляет:

$$\text{Ц} = \text{C}_{\text{ед}} \cdot (1 + \text{P} / 100) = 393488,39 \cdot (1 + 25 / 100) = 491860,49 \text{ руб.},$$

где P – показатель рентабельности, равный 25 %.

Стоимость тонны пропантов с учетом НДС (18 %) составляет 580395,38 руб. Техничко-экономические показатели производственного комплекса представлены ниже в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Показатели технико-экономической эффективности предприятия по изготовлению алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама

Показатели проекта	Единицы измерения	Значение показателя
Программа производства	т	13560,8
Себестоимость 1 тонны готовых пропантов	руб.	491860,49
Отпускная цена 1 тонны готовых пропантов	руб.	580395,38
Затраты на 1 руб. товарной продукции	коп./ руб.	1,05
Сумма инвестиционных вложений	руб.	90710138,38
Цикл жизни проекта	лет	5
Чистый дисконтированный доход	руб.	46235626,59
Индекс проектной доходности	руб./ руб.	7,45
Период проектной окупаемости	год	2
Проектная фондоотдача	руб./ руб.	1,4

В результате расчета технико-экономических показателей (таблица 5.2) видно, что предполагаемые проект по производству пропантов жизнеспособный.

Также проводилось сравнение показателей технологических свойств и стоимости разработанных пропантов с рыночными аналогами. Сравнение представлено ниже в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Сравнение стоимости и свойств аналогов продукции на рынке

Производитель	Характеристика, ед. измер.						
	Стоимость, руб., за 1 тонну	Рабочая фракция, (остаток, мас. %)	Насыпная плотность, кг/м ³	Сопротивление раздавливанию при усилии 865 кН (68,9 МПа), %	Растворимость в смеси соляной и фтороводородистой кислот, %	Сферичность/округлость, усл. ед.	Растворимость в соляной кислоте, %
АО «Боровичский комбинат огнеупоров» (Россия)	2,8 млн	12/18 (94,1)	1540	21,5	4,5	0,8/0,8	0,6
ORENBURG Propant (Россия)	2,6 млн	12/18 (95,3)	1760	22,1	6,7	0,8/0,8	0,6
ООО «ВЕЛ-ЛПРОП» (Россия)	2,8 млн	12/18 (95,0)	1650	21,9	3,8	0,7/0,8	0,7
Henan Hongtai Kiln Refractory Co., Ltd. (Китай)	3,9 млн	12/18 (92,5)	1840	23,5	5,2	0,7/0,7	0,8
Bowman Propnants (США)	5,4 млн	12/18 (93,9)	1690	23,3	5,5	0,7/0,8	0,6
Разработанный пропант	580 тыс.	12/18 (96,2)	1740	20,2	2,6	0,8/0,9	0,4

Из сравнительной таблица 5.3 видно, что разработанные алюмосиликатные пропанты не проигрывают в цене аналогам на рынке. Из этого следует, что алюмосиликатные пропанты на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения, как и рыночные пропанты из природных сырьевых материалов, характеризуются также повышенными технико-эксплуатационными характеристиками, что позволяет их использовать при добыче нефти на всей территории Южного федерального округа.

5.4 Выводы к Главе 5

1. Представлена аппаратурно-технологическая схема синтеза гранул алюмосиликатных пропантов разработанного состава, мас. %: буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 83, стеклобой марки БТ-1 – 17, технический глинозем марки ГК – 5 (сверх 100), порошок фторида натрия – 4 (сверх 100);

2. Проведены экономические расчёты для синтеза гранул алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама: прибыльность и окупаемость разрабатываемого проекта: 2 года (что меньше 6 лет), чистый дисконтированный доход – 46235626,59 руб. (> 0), индекс проектной доходности – 7,45 руб./руб. (> 1 руб./руб.), проектная фондоотдача — 1,4 руб./руб. (> 1 руб./руб.). Эти показатели демонстрируют высокую конкурентоспособность пропантов по сравнению с аналогами на рынке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования:

1. Получен состав алюмосиликатного пропанта (буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 83 мас. %, стеклобой марки БТ-1 – 17 мас. %, технический глинозем марки ГК (сверх 100 мас. %) – 5 мас. %, порошок фторида натрия (сверх 100 мас. %) – 4 мас. %);
2. Определен оптимальный режим обжига гранул алюмосиликатных пропантов, заключающийся в изотермической выдержке во вращающейся печи при 1100 °С в течение 20 мин;
3. Установлены закономерности структурообразования алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама от типа вводимой добавки, заключающиеся в образовании в процессе обжига волластонита и муллита, представляющих из себя кристаллы игольчатого типа, которые при формировании структуры во время обжига создают армирование алюмосиликатного каркаса в результате повышения их количества в процессе обжига;
4. Доказано, что повышение количества добавки плавня NaF от 4,0 до 4,5 мас. % приводит при обжиге к повышению количества расплава, растворению в нем кристаллов волластонита, муллита, кварца и соответственному повышению содержания стеклофазы. Кроме этого, переизбыток расплава обуславливает формирование пор и вспенивание пропанта за счет невозможности улетучивания газов, образовавшихся в результате разложения органических, карбонатных и сульфатных примесей;
5. Показано, что образование кристаллических фаз муллита и волластонита обеспечивает получение пропанта со следующими характеристиками: фракция 12/18, насыпная плотность – 1740 кг/м³, сопротивление при раздавливании – 20,2 %, растворимость в смеси соляной и фтороводородистой кислот – 2,6 %, растворимость в соляной кислоте – 0,4 %, округлость/сферичность – 0,8/0,9;

6. Разработана ресурсосберегающая технология синтезированных расклинивающих материалов (алюмосиликатных пропантов) на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения, бесцветного стеклянного боя марки БТ-1, технического глинозема марки ГК и легкоплавкой добавки – порошка фторида натрия;

7. Разработана аппаратно-технологическая схема синтеза алюмосиликатных пропантов на основе буровых шламов, позволяющая синтезировать гранулы пропантов непосредственно на месте добычи нефти.

Результаты диссертационной работы **могут быть внедрены** на предприятиях по производству расклинивающих материалов, а также в нефтедобывающих компаниях, использующих горизонтально-направленное бурение с гидравлическим разрывом пласта.

Дальнейшие исследования могут быть направлены на разработку технологии алюмосиликатных пропантов с использованием буровых шламов из других нефтедобывающих регионов России, таких как Восточная и Западная Сибирь. Также возможно изучение вопроса получения буровых растворов для разработанных алюмосиликатных пропантов, что в будущем может способствовать увеличению нефтеотдачи скважин.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. *Буриштар, М.С.* Основы теории формирования залежей нефти и газа. – М.: Недра, 1973. – 256 с.
2. *Гиматудинов, Ш.К.* Справочная книга по добыче нефти. – М.: Недра, 1974. – 704 с.
3. *Кудряшов, С.И.* Гидроразрыв пласта как способ разработки низкопроницаемых коллекторов / С.И. Кудряшов, С.И. Бачин, И.С. Афанасьев [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 2005. – № 3. – С. 80.
4. Международный стандарт ISO 13053-2:2006 «Нефтяная и газовая промышленность. Растворы и материалы для вскрытия продуктивных пластов. Часть 2. Измерение свойств пропантов, используемых при операциях гидроразрыва пласта и установки гравийного фильтра». – 2006. – 28 с.
5. *Liang, Feng.* A Comprehensive Review on Proppant Technologies / Feng Liang, Mohammed Sayed, Ghaithan A. Al-Muntasheri [et. all] // Petroleum. – 2016. – № 2. – P. 26-39.
6. *Решетова, А.А.* Керамические пропанты на основе природного алюмосиликатного сырья: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.17.11. – Томск, 2009. – 20 с.
7. *McDaniel, G.* Changing the Shape of Fracturing: New Proppant Improves Fracture Conductivity / G. McDaniel, J. Abbott, F. Mueller, A. Mokhtar, S. Pavlova [et. all] // Proceedings–SPE Annual Technical Conference and Exhibition. – 2010. – Vol. 6. – P. 4764-4784.
8. Patent № 8562900 B2 USA, Int.Cl. B28B 3/20. Method of Manufacturing and Using Rod-Shaped Proppants and Anti-Flowback Additives / J.A. Alary, T. Parias. Appl. №.: 11/624,057. Data of Patent 22.10.2013. – 14 p.
9. *Edelman, J.* Rod-shaped Proppant Provides Superior Proppant Flowback Control in the Egyptian Eastern Desert / J. Edelman, K. Maghrabia, M. Semary [et

all] // Society of Petroleum Engineers–SPE Middle East Unconventional Gas Conference and Exhibition 2013, Unconventional and Tight Gas: Bridging the Gaps for Sustainable Economic Development. – 2013. – P. 659-665.

10. Пат. 2448142 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80, С 04 В 35/64. Пропанты и добавки от обратного выноса, сделанные из силлиманитовых минералов, способы получения и способы применения / УИНДЕБАНК Марк (GB), ХАРТ Джеррод (GB), АЛАРИ Жан Андре (FR); заявитель и патентообладатель ИМЕРИС (FR). – № 2010111727/03; заявл. 12.08.2008; опубл. 20.04.2012, Бюл. № 11. – 28 с

11. *Economides, M.J. Reservoir Stimulation* / M.J. Economides, K.G. Nolte. – Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 07632. – 1989. – 430 p.

12. Официальный сайт компании ООО «ФОРЭС» (Fores) [Электронный ресурс]. URL: <http://www.foresltd.com/ru/> (Дата обращения 25.01.2023 г.)

13. Официальный сайт компании АО «Боровичский комбинат огнеупоров» [Электронный ресурс]. URL: <http://www.aobko> (Дата обращения: 25.01.2023 г.)

14. Применение расклинивающих агентов при гидроразрывах. Propping Agents in hydraulic fracturing // ROGTEC Russian oil & gas technologies, ISSUE 6 [Электронный ресурс]. – URL: http://www.rogtecmagazine.com/PDF/Issue_006/10.pdf (Дата обращения: 27.01.2023 г.)

15. Пат. 2336293 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80, С 03 В 19/10. Способ изготовления пропанта из стеклянных сфер / Шмотьев С.Ф., Плинер С.Ю.; заявитель и патентообладатель Шмотьев С.Ф., Плинер С.Ю. – № 2007135495/03; заявл. 24.09.2007; опубл. 20.10.2008, Бюл. №29. – 6 с.

16. *Моисеев, В.Н.* Применение геофизических методов в процессе эксплуатации скважин. – М.: Недра, 1990. – 240 с.

17. *Юрченко, А.А.* Об использовании отечественных кварцевых песков для интенсификации добычи нефти из низкопроницаемых пластов методом ГРП (Гидравлического разрыва пласта) / А.А. Юрченко, З.А. Горлова // Нефтепромысловое дело. – 1998. – № 12. – С. 5-8.

18. *Рябоконь, С.А.* Технологические жидкости для заканчивания и ремонта скважин. – Краснодар, 2002. – 274 с.
19. *Уоррел, У.* Глины и керамическое сырье: пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 237 с.
20. *Петров В.П.* Генезис и ресурсы каолинов и огнеупорных глин / В.П. Петров, С.С. Чекин. – М.: Наука, 1990. – 253 с.
21. *Грехнев, Н.И.* Минеральные отходы горных предприятий – Экономические и экологические проблемы недропользования в дальневосточном регионе / Н.И. Грехнев // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – № 8. – С. 337-343.
22. *Ионкин, К.В.* Оценка отходов переработки оловянной руды как источника загрязнения экосистем юга Дальнего Востока / К.В. Ионкин, А.В. Крупский // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2012. – № 1. – С. 172-176.
23. *Бродская, Н.Г.* О трех генетических типах кремнистых пород в геосинклинальных формациях. – М.: Наука, 1966. – 80 с.
24. *Логвиненко, Н.В.* Петрография осадочных пород: Учебное пособие. – М.: Высшая школа, 1967. – 416 с.
25. *Грехнев, Н.И.* Техногенные месторождения в минеральных отходах Дальневосточного региона как новый источник минерального сырья // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2009. – № S5. – С. 38-46.
26. *Hubbert, M.K.* Mechanics of hydraulic fracturing / M.K. Hubbert, D.G. Willis // Trans. AIME. – 1957. – Vol. 210. – P. 153-168.
27. *Лисовский, Н.Н.* Состояние разработки нефтяных месторождений России и задачи по дальнейшему ее усовершенствованию / Н.Н. Лисовский, В.П. Филиппов // Материалы совещания "Разработка нефтяных и нефтегазовых месторождений". – 1996. – С. 303-323.
28. *Мигаль, В.И.* Анализ критериев выбора пропантов / В.И. Мигаль, В.И. Скурухин // Нефтегазовая вертикаль. – 2008. – №8. – С. 74-78.

29. *Можжерин, В.А.* Российские пропанты для гидроразрыва пластов / В.А. Можжерин, А.Н. Новиков, С.П. Сибирев // Нефтяное хозяйство. – 2001. – №1. – С. 56-58.

30. *Dusterhoft, R.G.* Fracturing high-permeability reservoirs increases productivity / R. G. Dusterhoft, B. J. Chapman // Oil and Gas J. – 1994. – № 20. – P. 40-44.

31. *Юрченко, А.А.* Об использовании отечественных кварцевых песков для интенсификации добычи нефти из низкопроницаемых пластов методом ГРП (Гидравлического разрыва пласта) / А.А. Юрченко, З.А. Горлова // Нефтепромысловое дело. – 1998. – № 12. – С.5-8.

32. *Шишов, О.Ф.* Спрос на пропанты задается развитием технологии ГРП // Нефтегазовая вертикаль. – 2008. – №8. – С.72-73.

33. ГОСТ Р 51761-2013 «Пропанты алюмосиликатные. Технические условия». – М.: Изд-во стандартов, 2013. – 28 с.

34. *Миллер, М.* Гидравлический разрыв и создание капсулированных разрушителей / М. Миллер, К. Дисмюк // РХЖ. – № 4 (т. XLVII). – 2003. – С.78-91.

35. *Yatsenko, E.* Prospects for the use of drilling slurries for the synthesis of aluminosilicate propanants / E. Yatsenko, A. Tretyak, **A. Chumakov**, D. Golovko // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 38. – P. 1886-1888.

36. *Mader, D.* Hydraulic proppant fracturing and gravel packing. // Developments in petroleum science. Elsevier Science Publishers. –1989. – Vol. 26. – P. 12-40.

37. *Муравьев, Е.Л.* Повышение прочности огнеупорных гранул путем нанесения силикатных защитных покрытий / Е.Л. Муравьев, Г.Д. Янкин // Стекло и керамика. – 2002. – № 10. – С. 37-38.

38. *Meese, C.A.* Offshore hydraulic fracturing technique / C.A. Meese, M.E. Mullen, R.D. Barree // J. Petrol. Technol. – 1994. – Vol. 46 (№ 3). – P. 226-229.

39. *Roodhard, L.P.* Frac-and-pack stimulation: application, design, and field experience / L.P. Roodhard, P.A. Fokker, D.R. Davies, [et. all] // *J. Petrol. Technol.* – 1994. – Vol. 46 (№ 3). – P. 230-238.

40. *Yatsenko, E.A.* Research on the Synthesis of Propants Applied for Oil Production by the Method of Hydraulic Fracturing / E.A. Yatsenko, B.M. Goltsman, **A.A. Chumakov** [et. all] // *Materials Science Forum.* – 2021. – Vol. 1037. – P. 181-188.

41. **Чумаков, А.А.** Преимущество пропантов на основе буровых отходов над пропантами, применяемыми в нефтедобыче / А.А. Чумаков, О.С. Цеповязова // Студенческая научная весна - 2022: материалы региональной науч.-техн. конф. (конкурса науч.-техн. работ) студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Рост. обл., г. Новочеркасск, 11 мая – 8 июля 2022 г. / Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова. – Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2022. – С. 137.

42. *Яценко, Е.А.* Оценка возможности использования буровых шламов в синтезе алюмосиликатных пропантов / Е.А. Яценко, **А.А. Чумаков** // Результаты исследований - 2020: материалы V Национальной конф. профессорско-преподавательского состава и научных работников, г. Новочеркасск, 15 мая 2020 г. / Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М. И. Платова. – Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2020. – С. 174-175.

43. *Tretyak, A.A.* Drilling Waste as a Promising Man-Made Material for the Synthesis of Aluminosilicate Proppant / A.A. Tretyak, **A.A. Chumakov**, V.A. Smoliy, [et. all] // *Lecture Notes in Civil Engineering.* – 2023. – Vol. 308 LNCE: Proceedings of the 6th International Conference on Construction, Architecture and Technosphere Safety ICCATS 2022, Yekaterinburg on 4-10 of September 2022. – P. 478-488.

44. **Чумаков, А.А.** Оценка возможности использования бурового отхода Восточно-Чумаковского месторождения в синтезе алюмосиликатных пропантов / А.А. Чумаков, Д.А. Головкин, К.В. Беляев // Актуальные проблемы недропользования: тез. докл. XVIII Международного форум-конкурса студентов и

молодых ученых, г. Санкт-Петербург, 15-21 мая 2022 г./ Санкт-Петербургский горный университет. – Санкт-Петербург: СПГУ, 2022. – Т. 3. – С. 305-308.

45. *Yatsenko, E.A.* Research of the Possibility of Using Glass and Sodium Hydroxide for Synthesis of Aluminum Silicate Proppants Based on Drill Sludges / E.A. Yatsenko, A.A. Tretyak, **A.A. Chumakov**, V.A. Smoliy // Key Engineering Materials. – 2022. – Vol. 910. – P. 678-683.

46. *Yatsenko, E.A.* Influence of metallurgical slag additives on proppants synthesis processes based on drilling muds / E.A. Yatsenko, B.M. Goltsman, A.A. Tretyak, **A.A. Chumakov** // Chernye metally. – 2021. – Т. 2021, № 8. – P. 49-53.

47. *Иванов, С.И.* Интенсификация притока нефти и газа к скважинам. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2006. – 565 с.

48. *Арбузов, В.Н.* Эксплуатация нефтяных и газовых скважин. Ч. 1. – Томск: Изд-во Томского политехнического ин-та, 2011. – 200 с.

49. *Силин, М.А.* Промысловая химия: учеб. пособие / М.А. Силин, Л.А. Магадова, Л.И. Толстых. – М.: Изд-во центра РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2016. – 350 с.

50. **Чумаков, А.А.** Влияние модифицирующих добавок на свойства алюмосиликатных пропантов, полученных на основе буровых шламмов // Студенческая научная весна – 2021: материалы региональной науч.-техн. конф. (кон-курса науч.-техн. работ) студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Рост. обл., г. Новочеркасск, 13-14 мая 2021 г. / Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) им. М.И. Платова. - Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2021. - С. 181.

51. *Tasqu'e, Joana E.* Ultra-light weight proppant: Synthesis, characterization, and performance of new proppants / Joana E. Tasqu'e, Isabel N. Vega, Sim'on Marco, Pablo A. Raffo, Norma B. D'Accorso // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2021. – Vol. 85. – # 103717.

52. *Bandara, K.M.A.S.* Extensive analysis of single ceramic proppant fracture mechanism and the influence of realistic extreme reservoir conditions on proppant mechanical performance / K.M.A.S. Bandara, P.G. Ranjith, T.D. Rathnaweera // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2020. – Vol. 195. – #107586.

53. *Danso, David Kwaku*. Recent advances in multifunctional proppant technology and increased well output with micro and nano proppants / David Kwaku Danso, Berihun Mamo Negash, Tigabwa Y. Ahmed [et. all] // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2021. – Vol. 196. – #108026.

54. *Ahamed, M.A.A*. Investigating the proppant damage mechanisms expected in a propped coal fracture and its effect on fracture flow / M.A.A. Ahamed, M.S.A. Perer, Jay R. Black [et. all] // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2021. – Vol. 198. – #108170.

55. *Ren, Yuhan*. Mechanism of low temperature sintered high-strength ferric-rich ceramics using bauxite tailings / Yuhan Ren, Qiang Ren, Xiulan Wu [et. all] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – Vol. 238. – #121929.

56. *Wang, Jiehao*. Fracture penetration and proppant transport in gas- and foam-fracturing / Jiehao Wang, Derek Elsworth // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 77. – #103269.

57. *El-Kader, M. Ab*. Novel light-weight glass-ceramic proppants based on frits for hydraulic fracturing process / M. Ab El-Kader, M.I. Abdou, A.M. Fadl [et. all] // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – P. 1947-1953.

58. *Correas, Covadonga*. Hydration induced morphological change on proppant surfaces employing a calcium-silicate cement system / Covadonga Correas, Kourtney Wright, Enrico Andreoli [et. all] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2018. – Vol. 537. – P. 197-209.

59. *Szymanska, Joanna*. Determination of loamy resources impact on granulation of ceramic proppants and their properties / Joanna Szymanska, Pawel Wisniewski, Paulina Wawulska-Marek [et. all] // *Applied Clay Science*. – 2018. – Vol. 166. – P. 327-338.

60. *Zhang, Kaiyi*. Utilization of zeolite as a potential multi-functional proppant for CO₂ enhanced shale gas recovery and CO₂ sequestration: A molecular simulation study on the competitive adsorption of CH₄ and CO₂ in zeolite and organic matter / Kaiyi Zhang, Hao Jiang, Guan Qin // *Fuel*. – 2019. – Vol. 249. – P. 119-129.

61. *Guo-hui, Qing Tang*. Study on the preparation of a free-sintered inorganic polymer-based proppant using the suspensions solidification method / Qing Tang Guo-hui, Xue Si-jie, Yang Kaituo [et. all] // Journal of Cleaner Production. – 2017. – Vol. 148. – P. 276-282.

62. *Shirin, Alexander*. Assembly of porous hierarchical copolymers/resin proppants: New approaches to smart proppant immobilization via molecular anchors / Alexander Shirin, Charles W. Dunnill, Andrew R. Barron // Journal of Colloid and Interface Science. – 2016. – Vol. 466. – P. 275-283.

63. *Xiang, Jichun*. Effect of Fuller-fine sand on rheological, drying shrinkage, and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer grouting materials / Jichun Xiang, Leping Liu, Xuemin Cui [et. all] // Cement and Concrete Composites. – 2019. – Vol. 104. – #103381.

64. *Tan, J*. Preliminary study on compatibility of metakaolin-based geopolymer paste with plant fibers / J. Tan, W. Lu, Y. Huang, [et. all] // Construction and Building Materials. – 2019. – Vol. 225. – P. 772-775.

65. *Xiang, J*. Early mechanical properties and microstructural evolution of slag/metakaolin-based geopolymers exposed to karst water / J. Xiang, L. Liu, Y. He [et. all] // Cement and Concrete Composites. – 2019. – Vol. 99. – P. 140-150.

66. *Wu, Xiulan*. Preparation and characterization of ceramic proppants with low density and high strength using fly ash / Xiulan Wu, Zhezhe Huo, Qiang Ren [et. all] // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 702. – P. 442-448.

67. *Ren, Q*. Influence of Eu^{3+} Doping on Luminescence Properties of $\text{Na}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ and the Relevant Energy Transfer Mechanism / Q. Ren, T. Wei, X. Wu [et. all] // Cailiao Daobao/Materials Review. – 2017. – Vol. 31 (Is. 3). – P. 7-10.

68. *Vakalova, T.V*. Effect of thermochemical activation of clay raw materials on phase formation, microstructure and properties of aluminosilicate proppants / T.V. Vakalova, A.A. Reshetova, I.B. Revva [et. all] // Applied Clay Science. – 2019. – Vol. 183. – #105335.

69. Вакалова, Т.В. Критерии выбора глинистого сырья для получения алюмосиликатных пропантов / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, А.А. Решетова // Стекло и керамика. – 2009. – № 9. – С. 10-14.

70. Вакалова, Т.В. Перспективы использования отечественного огнеупорного сырья в технологии керамических материалов для цветной металлургии и нефтегазодобывающей отрасли / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, В.И. Верещагин [и др.] // Новые огнеупоры. – 2009. – № 4. – С. 10-11.

71. Вакалова, Т.В. Активация процесса синтеза муллита и спекания алюмосиликатной керамики на основе огнеупорного глинистого сырья / Т.В. Вакалова, А.А. Решетова, В.И. Погребенков [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 7-8. – С. 74-80.

72. Adilov, G.A. Receiving Proppant from Metallurgical Slag for Petroleum Industry / G.A. Adilov, A.D. Povolotsky, S.V. Zyryanov [et. all] // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy. – 2018. – Vol. 18 (№ 1). – P. 58–63.

73. Roshchin, V.E. Complex Processing of Copper Smelting Slags with Obtaining of Cast Iron Grinding Media and Proppants / V.E. Roshchin, G.A. Adilov [et. all] // IV Congress "Fundamental Research and Applied Developing of Recycling and Utilization Processes of Technogenic Formations", Yekaterinburg, 18-21 июня 2019 года. – Yekaterinburg: Knowledge E Engaging minds, 2020. – P. 462-471.

74. Пат. 2333901 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/16. Алюмокремниевая композиция для производства пропантов / Рукавишников С.Н., Королев Ю.А.; патентообладатель Закрытое акционерное общество «Южно-уральский завод керамики». – №2006123736/03; заявл. 04.07.2006; опубл. 20.09.2008.Бюл. №26. – 7 с.

75. Пат. 2211198 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/10, С 04 В 20/04, Е 21 В 43/267. Шихта для изготовления высокопрочных сферических гранул и способ их производства / Можжерин В.А., Мигаль В.П., Сакулин В.Я., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Штерн Е.А., Скурихин В.В., Булин В.В., Морданова

Л.В., Симановский Б.А., Розанов О.М.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Боровичский комбинат огнеупоров». – №2001130849/03; заявл. 13.11.2001; опубл. 27.08.2003. Бюл. № 24. – 6 с.

76. Пат. 2215712 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/16, С 04 В 35/18. Шихта для получения легковесных высокопрочных керамических пропантов / Ипатов С.А., Потапов М.А.; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Тригорстроймонтаж». – № 2003100030/03; заявл. 05.01.2003; опубл. 10.11.2003. Бюл. № 31. – 5 с.

77. Пат. 2261847 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/00, Е 21 В 43/267. Способ производства пропанта для проведения гидроразрыва пласта / Кашкаров Н.Г., Козубовский А.И., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Маслов А.А., Макулов А.И., Сапаргалиев Е.М.; патентообладатель ООО «Алтайская сырьевая компания». – № 2004111635/03; заявл. 16.04.2004; опубл. 10.10.2005. Бюл. № 28. – 5с.

78. Пат. 2196889 Российская Федерация, МПК Е 21 В 43/267. Пропанты и способ их изготовления / Хорошавин Л.Б., Кочкин Д.К., Фомкин Н.И., Хромов В.Д., Силютин В.А.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Научно-производственное объединение Восточный институт огнеупоров», Открытое акционерное общество «Юргинский абразивный завод». – №2001113937/03; заявл. 21.05.2001; опубл. 20.01.2003. Бюл. № 2. – 6 с.

79. Пат. 2521680 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80, С 04 В 35/10. Пропант и способ его применения / Кэннен Чед, Кэнова Стив, Рукавишников В.В.; патентообладатель КАРБО Керамикс Инк. – № 2013104654/03; заявл. 05.02.2013; опубл. 10.07.2014. Бюл. № 19. – 8 с.

80. Заявка на изобретение 2014100524 Российская Федерация, МПК В 01 J 2/00. Многослойный пропант и способ его получения / Можжерин В.А., Мигаль В.П., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Сакулин В.Я., Штерн Е.А., Симановский Б.А., Розанов О.М.; заявитель Открытое акционерное общество «Боровичский комбинат огнеупоров». – № 2014100524/05; заявл. 09.01.2014; опубл. 20.07.2015. Бюл. № 20. – 2 с.

81. Пат. 2392295 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80, С 04 В 35/64. Пропант и способ его получения. / Можжерин В.А., Мигаль В.П., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Сакулин В.Я., Штерн Е.А., Симановский Б.А., Розанов О.М.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Боровичский комбинат огнеупоров». – № 2009102735/03; заявл. 27.01.2009; опубл. 20.06.2010. Бюл. № 17. – 8 с.

82. Пат. 2267010 Российская Федерация, МПК Е 21 В 43/267. Пропант и способ его получения. / Можжерин В.А., Мигаль В.П., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Сакулин В.Я., Штерн Е.А., Симановский Б.А., Розанов О.М.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Боровичский комбинат огнеупоров». – № 2004126647/03; заявл. 02.09.2004; опубл. 27.12.2005 Бюл. № 36. – 10 с.

83. Пат. 2383578 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80, С 04 В 35/64, Е 21 В 43/267. Пропант, способ его получения и способ гидравлического разрыва пласта с использованием полученного пропанта / Хосе Рафаэль Ферреро Силва, Першикова Е.М.; патентообладатель Шлюмберже Текнолоджи Б.В. – № 2008115420/03; заявл. 18.09.2007; опубл. 10.03.2010. Бюл. № 7. – 10 с.

84. Пат. 2257465 Российская Федерация, МПК Е 21 В 43/267, С 04 В 41/83. Способ получения пропанта и пропант / Пястолов А.М.; патентообладатель закрытое акционерное общество «Уралсервис». – №2003130323/03; заявл. 13.10.2003; опубл. 27.07.2005. Бюл. № 21. – 6 с.

85. Пат. 2346971 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80, Е 21 В 43/267. Пропант, способ его получения и способ его применения / Першикова Е.М., Джозеф Эймонн О'Нилл.; патентообладатель Шлюмберже Текнолоджи Б.В. – № 2006146362/03; заявл. 27.12.2006; опубл. 20.02.2009. Бюл. № 5. – 7 с.

86. Пат. 2518618 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80, С 04 В 35/1. Способ получения пропанта и пропант. / Можжерин В.А., Мигаль В.П., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Сакулин В.Я., Штерн Е.А., Симановский Б.А., Розанов О.М.; патентообладатель Открытое акционерное общество «Боровичский

комбинат огнеупоров». – № 2012156729/03; заявл. 25.12.2012; опубл. 10.06.2014. Бюл. № 16. – 10 с.

87. *Liu, Z.* Lowerature sintering of bauxite-based fracturing proppants containing CaO and MnO₂ additives / Z. Liu, J. Zhao, Y. Li, [et. all] // *Materials Letters*. – 2016. – Vol. 171. – P. 300-303.

88. Пат. 2309971 Российская Федерация, МПК С 09 К8/80. Пропант / Прибытков Е.А., Плинер С.Ю., Шмотьев С.Ф., Сычев В.М., Пейчев В.Г.; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «ФОРЭС». – № 2006115146/03; заявл. 02.05.2006; опубликовано 10.11.2007. Бюл. № 31. – 10 с.

89. Заявка на изобретение 2010146556 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/00. Способ получения пропанта (варианты) и способ гидравлического разрыва пласта с использованием полученного пропанта (варианты) / Першикова Е.М., Усова З.Ю., Найдуклова С.А.; заявитель Шлюмберже Текнолоджи Б.В. – № 2010146556; заявл. 28.04.2008; опубл. 10.06.2012. Бюл. № 16. – 3 с.

90. Пат. 2140875 Российская Федерация, МПК С 22 И1/14. Алюмокремниевая шихта для производства гранул / Симановский Б.А., Розанов О.М., Можжерин В.А., Мигаль В.П., Сакулин В.Я., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Штерн Е.А.; заявитель и патентообладатель ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров». – № 98118361/12; заявл. 02.11.1998; опубл. 10.11.1999. Бюл. № 98.

91. Пат. 2589785 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80. Армирующий материал для полимерного покрытия, наносимого на поверхность пропанта / Пейчев В.Г., Плотников В.А., Сидоров Е.О., Плинер С.Ю., Прибытков Е.А.; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «ФОРЭС». – № 2015108733/03; заявл. 12.03.2015; опубл. 10.07.2016. Бюл. № 19. – 6 с.

92. Пат. 2448142 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80, С 04 В 35/64. Пропанты и добавки от обратного выноса, сделанные из силлиманитных минералов, способы получения и способы применения / Уиндебанк М., Харт Д., Алари Ж.А.; патентообладатель ИМЕРИС. – № 201011727/03; заявл. 12.08.2008; опубл. 20.04.2012. Бюл. № 11. – 28 с.

93. Заявка на изобретение 2014132310 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80, С 04 В 35/18. Пропант и способ получения пропанта / Можжерин В.А., Мигаль В.П., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Сакулин В.Я., Штерн Е.А., Симановский Б.А., Розанов О.М.; заявитель ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров». – № 2014132310; заявл. 05.08.2014; опубл. 27.02.2016. Бюл. № 6. – 2 с.

94. Пат. 2346910 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/16. Керамический пропант с низкой плотностью и способ его приготовления / Усова З.Ю., Першикова Е.М. Заявитель и патентообладатель Шлюмбергер Текнолоджи Б.В. № 2007114804/03; заяв. 20.04.2007; опубл. 20.02.2009. Бюл. № 5. – 5 с.

95. Пат. 2476476 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80, С 04 В 35/622. Способ изготовления керамического пропанта и пропант / Алексеев В.В., Пейчев В.Г., Баламыгин Д.И., Полухин М.С. Заявитель и патентообладатель ООО «ФОРЭС». № 2011123622/03; заяв. 10.06.2011; опубл. 27.02.2013 Бюл. № 6. – 8 с.

96. Пат. 2447126 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80, С 04 В 35/635. Пропант и способ его получения / Новиков А.Н. Заявитель и патентообладатель ООО «НОРМИН». № 2010109964/03; заяв. 17.03.2010; опубл. 10.04.2012 Бюл. № 10. – 12 с.

97. *Попова, Г.Г.* Мониторинг основных нефтяных месторождений Краснодарского края и сравнительная характеристика нефтяных шламов, образующихся в процессе их эксплуатации / Г.Г. Попова, В.Т. Панюшкин, К.Е. Северин [и др.] // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. – № 4 – С. 293-301.

98. *Боброва, О.Ю.* Современное состояние, проблемы и перспективы развития нефтяной и газовой промышленности Краснодарского края / О.Ю. Боброва // Молодой ученый. – 2013. – № 8 (55). – С. 158-162.

99. *Котляр, В.Д.* Кремнистые опоковидные породы Краснодарского края – перспективное сырье для стеновой керамики / В.Д. Котляр // Строительные материалы. – 2010. – № 4. – С. 34-35.

100. *Агарков, Ю.В.* Кремнистые породы Северного Кавказа и перспективы их практического использования; Ростовский гос. ун-т. / Ю.В. Агарков, Н.И. Бойко, В.И. Седлецкий. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1992. – 205 с.

101. *Боляк, В.И.* Физико-химические основы формирования фазового состава, структуры и свойств керамического кирпича / В.И. Боляк, А.П. Зубехин, Н.Д. Яценко // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2011. – Т. 11 (154). – С. 18-20.

102. ГОСТ 22551-2019 «Песок кварцевый, молотые песчаник, кварцит и жильный кварц для стекольной промышленности. Технические условия». – М.: Стандартиформ, 2019. – 8 с.

103. *Власов, А.А.* Использование глинозема песчаного типа для производства алюминия / А.А. Власов, В.М. Сизяков, В.Ю. Бажин // Вестник Иркутского государственного технического университета – 2017 – № 6 (125). – С. 111-118.

104. *Плетнев, П.М.* Структурно-фазовые и технические характеристики глинозема разных марок и производителей / П.М. Плетнев, Ю.К. Непочатов // Новые огнеупоры – 2023 – № 2 – С. 3-7

105. *Суменков, А.Л.* Механические характеристики нанопорошков оксида алюминия / А.Л. Суменков, А.И. Зимин, И.И. Сёмочкин // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2014. – № 2. – С. 68-73.

106. *Гусева, Ю.О.* Формирование шлаков металлургического передела и основные направления их применения / Ю.О. Гусева, Т.С. Сычева, О.С. Моторина [и др.] // Теория и технология металлургического производства. – 2013. – №1 (13). – С. 59-63.

107. *Goltsman, B.M.* Synthesis of Porous Silicate Materials Using Sodium Fluoride as Fluxing Agent / B.M. Goltsman, E.A. Yatsenko, L.A. Yatsenko [et. all] // Tsvetnye Metally. – 2021. – Vol. 2021 (6). – P. 44-49.

108. *Yatsenko, E.A.* Influence of Various Coal Energy Wastes and Foaming Agents on Foamed Geopolymer Materials' Synthesis / E.A. Yatsenko, B.M. Goltsman, S.V. Trofimov [et. all] // *Materials*. – 2023. – Vol. 16. – # 264.

109. *Яценко, Е.А.* Разработка составов и исследование свойств блочного и гранулированного пеностекла, изготовленного с использованием шлаковых отходов ТЭС / Е.А. Яценко, В.А. Смолий, Б.М. Гольцман [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки*. – 2012. – № 5. – С. 115-119.

110. *Изварин, А.И.* Исследование отходов угольной энергетики в качестве прекурсора для синтеза геополимеров / А.И. Изварин, Е.А. Яценко, С. Чаудхари [и др.] // *Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология : Сборник докладов Международной научной конференции, Алушта-Белгород, 05-09 июня 2023 года*. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2023. – С. 214-219.

111. *Яценко, Е.А.* Конструкционные геополимерные материалы на основе отходов угольной энергетики / Е.А. Яценко, Б.М. Гольцман, Л.А. Яценко, А.И. Изварин // XII Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: сборник статей, Санкт-Петербург, 27-29 сентября 2022 года. – Санкт-Петербург: Политех-Пресс, 2022. – С. 90-92.

112. ГОСТ 21216-2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний». – М.: Стандартинформ, 2015. – 40 с.

113. ГОСТ 530-2012 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия». – М.: Стандартинформ, 2013. – 28 с.

114. *Васильев, Е.К.* Качественный рентгенофазовый анализ / Е.К. Васильев, Н. С. Нахнасон. – Новосибирск: Наука, 1986. – 59 с.

115. *Миркин, Л.Н.* Рентгеноструктурный анализ / Л.Н. Миркин. – М.: Наука, 1996. – 328 с.

116. *Шнюков, Е.Ф.* Мир минералов / Е.Ф. Шнюков. – Киев: Изд-во «Наукова Думка», 1986. – 173 с.
117. *Ферсман, А.Е.* Очерки по минералогии и геохимии / А.Е. Ферсман. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 200 с.
118. *Булах, А.Г.* Общая минералогия. Изд. второе, испр. и перераб.: Учебник / А.Г. Булах. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1999. – 356 с.
119. *Ларионов, А.К.* Основы минералогии, петрографии и геологии. 2-е изд. / А.К. Ларионов, В.П. Ананьев. – М.: Высш. шк., 1969. – 464 с.
120. ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов». – М.: Стандартинформ, 2007. – 25 с.
121. СанПиН 2.6.1.2523 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)». – М.: Стандартинформ. 2010. – 222 с.
122. *Бекман, И.Н.* Радиоактивность и радиация. Радиохимия. Т. 1: учеб. пособие / И.Н. Бекман. – МО, Щелково: Изд-ль Мархотин П. Ю., 2011. – 398 с.
123. *Ярошинская, А.А.* Ядерная энциклопедия / А.А. Ярошинская. – М.: Благотворительный фонд Ярошинской, 1996. – 656 с.
124. *Алексахин, Р.М.* Ядерная энергия и биосфера / Р.М. Алексахин. – М.: Энергоиздат, 1982. – 215 с.
125. *Баранов, В.Ю.* Изотопы: свойства, получение, применение. В 2 т. Т. 1 / В.Ю. Баранов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 600 с.
126. *Яценко, Н.Д.* Скоростные режимы сушки для производства строительной керамики на основе глин различных месторождений / Н.Д. Яценко, С.Г. Закарлюка // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2013. – №3 (172). – С. 87-90.
127. *Лотов, В.А.* Регулирование формовочных и сушильных свойств глиняных масс при производстве керамического кирпича / В.А. Лотов // Строительные материалы. – 2005. – № 3. – С. 81-85.

128. *Горшков, В.С.* Федоров. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.

129. *Яценко, Н.Д.* Формирование структуры и свойств эффективной стеновой керамики на основе отходов металлургического производства / Н.Д. Яценко, Н.А. Вильбицкая, А.И. Яценко // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2019. – № 2 (202). – С. 43-47.

130. *Shevelev, S.* Investigation of the Influence of the Mode of Heat Treatment of the Initial Powder on the Efficiency of Sintering Zirconium Ceramics by Dilatometry / S. Shevelev, E. Aheveleva, O. Stary // Bulletin of the Karaganda University. Physics Series. – 2021. – № 3 (103). – P. 17-24.

131. *Lyamkina, N.E.* Influence of chromium-containing Al_2O_3 nanopowders on structural modifications in aluminum oxide micropowders / N.E. Lyamkina, G.A. Chiganova, A.S. Sokolov // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2018 – № 11(4). – P. 453-460.

132. *Бобкова, Н.М.* Общая технология силикатов / Н.М. Бобкова, Е.М. Дятлова, Т.С. Куницкая. – Мн.: Выш. шк., 1987. – 288 с.

133. *Айнштейн, В.Г.* Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Кн. 2 / В.Г. Айнштейн. – М.: Химия, 2002. – 872 с.

134. *Касаткин, А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии: учеб. для вузов, 10-е изд., стереотип. и дораб. / А.Г. Касаткин. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. – 753 с.

135. *Игнатович, Э.* Химическая техника. Процессы и аппараты / Э. Игнатович. – М.: Техносфера, 2007 г. – 656 с.,

136. *Усов, П.Г.* Изменение механической прочности изделий из глин в связи со структурными изменениями глинистых минералов при обжиге / П.Г. Усов, Э.А. Губер // Известия ТПУ. – 2003. – №7. – С. 66-71.

137. *Абдрахимов, В.З.* Исследование тепломассообменных процессов при обжиге керамических материалов на основе межсланцевой глины и нефтяного шлама / В.З. Абдрахимов // Бурение и нефть. – 2019. – № 3. – С. 52-55.

138. *Фасеева, Г.Р.* Влияние карбонатсодержащих пород на свойства керамических материалов / Г.Р. Фасеева, А.М. Салахов, Р.М. Нафиков, [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №8. – С. 230-235.

139. *Зубехин, А.П.* Керамический кирпич на основе различных глин: фазовый состав и свойства / А.П. Зубехин, Н.Д. Яценко, Е.В. Филатова, [и др.] // Строительные материалы. – 2010 – № 11. – С. 47-49.

140. *Зубехин, А.П.* Влияние окислительно-восстановительных условий обжига на фазовый состав железа и цвет керамического кирпича / А.П. Зубехин, Н.Д. Яценко, К.А. Вережкин // Строительные материалы. – 2011. – № 8. – С. 8-11.

141. *Романюк, В.С.* Исследование возможности применения буровых шламов при синтезе керамических строительных материалов / В.С. Романюк, Е.А. Яценко, Л.В. Климова // Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2022): всерос. науч. конф. молод. исслед. с междунар. участ., 18-20 апр. 2022 г. / Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство). – Москва, 2022. – Ч. 2. – С. 239-244.

142. *Семененко, С.В.* Стеновая керамика на основе техногенных отходов промышленности (новые составы и технология плазменной обработки) / С.В. Семененко, В.С. Бессмертный, О.Н. Соколова. – Воронеж: Научная книга, 2006. – 128 с.

143. *Салахов, А.М.* Использование промышленных отходов *нефтехимического* комплекса в технологии строительной керамики / А.М. Салахов, Р.Р. Кабиров // Вестник Технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 14. – С. 81-83.

144. *Везенцев, А.И.* Эколого-технологические аспекты использования глин Шебекинского района Белгородской области / А.И. Везенцев, Л.Ф. Голдовская, М.А. Трубицын [и др.] // Проблемы региональной экологии. – 2006. – № 5. – С. 72-75.

145. *Яценко, Е.А.* Влияние добавки песка на прочностные характеристики алюмосиликатного пропанта на основе бурового шлама Морозовского месторождения / Е.А. Яценко, **А.А. Чумаков** // Актуальные вопросы современного строительства промышленных регионов России: труды III всероссийской научно-практической конференции с международным участием / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Сибирский государственный индустриальный университет, Архитектурно-строительный институт; под общей редакцией А.Ю. Столбоушкина. – Новокузнецк, Изд. Центр СибГИУ. – 2022. – С. 202-205.

146. *Яценко, Е.А.* Влияние кварцевого песка на прочностные характеристики синтезированных алюмосиликатных пропантов на основе отходов бурения / Е.А. Яценко, **А.А. Чумаков** // Результаты исследований – 2022: материалы VII Национальной конф. профессорско-преподавательского состава и научных работников, г. Новочеркасск, 13 июня 2022 г. / Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М. И. Платова. – Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2022. – С. 89-92.

147. *Yatsenko, E.A.* Influence of metallurgical slag additives on proppants synthesis processes based on drilling muds / E.A. Yatsenko, B.M. Goltsman, A.A. Tretyak, **A.A. Chumakov** // Chernye metally. – 2021. – Т. 2021, № 8. – Р. 49-53.

148. *Пучка, О.В.* Высокоэффективные теплоизоляционные материалы на основе техногенного сырья / О.В. Пучка, С.В. Сергеев, С.С. Вайсера [и др.] // Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова. – 2013. – №2. – С. 51-55.

149. *Пугин, К.Г.* Снижение экологической нагрузки при обращении со шлаками черной металлургии: монография / К.Г. Пугин, Я.И. Вайсман, Б.С. Юшков, [и др.]. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2008 – 316 с.

150. *Зайцев, А.И.* Физическая химия металлургических шлаков / А.И. Зайцев, Б.М. Могутнов, Е.Х. Шахпазов. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. – 351 с.

151. *Yatsenko, E.A.* Foamed Slag Glass – Eco-Friendly Insulating Material Based on Slag Waste / E.A. Yatsenko, B.M. Goltsman, V.A. Smolii [et. all] // 2015

IEEE 15TH International Conference on Environment and Electrical Engineering, EEEIC 2015 - Conference Proceedings, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc. – 2015. – P. 819-823.

152. *Яценко, Е.А.* Разработка составов и исследование свойств блочного и гранулированного пеностекла, изготовленного с использованием шлаковых отходов ТЭС / Е.А. Яценко, В.А. Смолий, Б.М. Гольцман [и др.] // Известия высших учебных заведений. Северо-кавказский регион. Технические науки. – 2012. – № 5 (168). – С. 115-119.

153. *Ефимов, Н.Н.* Экологические аспекты и проблемы утилизации и рециклинга золошлаковых отходов тепловых электростанций / Н.Н. Ефимов, Е.А. Яценко, В.А. Смолий [и др.] // Экология промышленного производства. – 2011. – № 3. – С. 40-44.

154. *Ефимов, Н.Н.* Проблемы комплексной переработки золошлаковых отходов ТЭС и синтеза на их основе силикатных материалов строительного назначения / Н.Н. Ефимов, Е.А. Яценко, В.И. Паршуков [и др.] // Техника и технология силикатов. – 2010. – Т. 17 № 2. – С. 17-21.

155. *Пискунова, Ю.Р.* Добавки-плавни в технологии алюмосиликатных пропантов на основе буровых отходов и котельного шлака Новочеркасской ГРЭС / Ю.Р. Пискунова, **А.А. Чумаков**, Н.Д. Терехова // Научная школа "Зеленое будущее" для молодых ученых, аспирантов и студентов: тез. докл., г. Новочеркасск, 28 мая – 2 июня 2023 г. / Лаборатория «Рециклинг отходов топливной энергетики». – Новочеркасск: НОК, 2023. – С. 61-67.

156. ГОСТ Р 50151-92 «Глинозем. Технические условия». – М.: Издательство стандартов, 1994. – 18 с.

157. ГОСТ 6912.1-93 «Глинозем. Технические условия». – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1994. – 16 с.

158. *Попов, Р.Ю.* Влияние модифицирующих огнеупорных и высокопрочных добавок на физико-технические характеристики муллито-кордиери-

товой керамики / Р.Ю. Попов, Е.М. Дятлова, О.А. Сергиевич, В.М. Погребенков // Труды Кольского научного центра РАН. – 2018. – Т. 9, № 2-2. – С. 889-894.

159. **Чумаков, А.А.** Буровые отходы нефтегазовых месторождений Южного федерального округа как перспективное сырье в технологии алюмосиликатных пропантов / А.А. Чумаков, Е.А. Яценко, Б.М. Гольцман // Актуальные проблемы недропользования: тез. докл. XIX Международного форум-конкурса студентов и молодых ученых, г. Санкт-Петербург, 22-27 мая 2023 г./ Санкт-Петербургский горный университет. – Санкт-Петербург: СПГУ, 2023. – Т. 2. – С. 164-167.

160. *Яценко, Е.А.* Влияние порошка оксида алюминия и плавней на свойства алюмосиликатных пропантов на основе бурового отхода Восточно-Чумаковского месторождения / Е.А. Яценко, **А.А. Чумаков**, В.С. Яценко [и др.] // Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2022): всерос. науч. конф. молод. исслед. с междунар. участ., 18-20 апр. 2022 г. / Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство). – Москва, 2022. – Ч. 2. – С. 262-268.

161. *Курбатов, А.П.* Исследование кинетики измельчения кальцинированного глинозёма / А.П. Курбатов, М.А. Трубицын, Н.А. Воловичева // Innovations in Life Sciences. Сборник материалов IV международного симпозиума. – Белгород, 2022. С. 250-252.

162. *Pivinskii, Y.E.* Highly concentrated ceramic bonding suspensions / Y.E. Pivinskii, S.G. Semikova, F.S. Kaplan [et. all] // Mechanism and features of structure formation during drying. Refractories. – 1990. – Vol. 30. – P. 272–278.

163. *Nemets, I.I.* Slag resistance of vibration-cast refractory concretes with an aluminosiliceous composition / I.I. Nemets, M.A. Trubitsyn // Refractories. – 1996. – Vol. 37. – P. 64–67.

164. *Yatsenko, E.A.* Research of the Possibility of Using Glass and Sodium Hydroxide for Synthesis of Aluminum Silicate Propants Based on Drill Sludges /

Е.А. Yatsenko, А.А. Tretyak, **А.А. Chumakov** [et. all] // Key Engineering Materials. – 2022. – Vol. 910. – P. 678-683.

165. *Минько, Н.И.* Гидроксид натрия в стекольной промышленности / Н.И. Минько, Р.В. Лавров // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 3. – С. 53-57.

166. *Дьяков, А.О.* Интенсификация процессов стеклообразования стекловидных щелочных силикатов / А.О. Дьяков, Р.В. Лавров // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии - 2018. Международная научно-практическая конференция. Сборник тезисов. Юго-Западный университет. – 2018. – С. 94-98.

167. *Яценко, Е.А.* Синтез сырьевых смесей для получения алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама и модифицирующих добавок / Е.А. Яценко, **А.А. Чумаков** // Результаты исследований – 2021: материалы VI Национальной конф. профессорско-преподавательского состава и научных работников, г. Новочеркасск, 17 мая 2021 г. – Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2021. – С. 136-139.

168. *Минько, Н.И.* Технологические особенности использования вторичных продуктов в производстве силикатных материалов / Н.И. Минько, О.А. Добринская, А.С. Булгаков // Физика и химия стекла. – 2018. – Т. 44. – № 3. – С. 308-314.

169. *Лазько, Е.А.* Современные тенденции сбора и переработки стекольного боя / Е.А. Лазько, Н.И. Минько, В.С. Бессмертный, А.А. Лазько // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2011. – № 2. – С. 109-112.

170. *Дорохова, Е.С.* Безусадочный облицовочный материал на основе стеклобоя и колеманита / Е.С. Дорохова, Ф.Е. Жерновой, Н.Ф. Жерновая [и др.] // Стекло и керамика. – 2016. – № 3. – С. 34-37.

171. *Бессмертный, В.С.* Методология разработки состава и прогнозирования свойств композита на основе стекольного боя / В.С. Бессмертный, Ф.Е.

Жерновой, Е.С. Дорохова, И.А. Изотова // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2015. – № 3. – С. 130-134.

172. *Павлушкина, Т.К.* Использование стекольного боя в производстве строительных материалов / Т.К. Павлушкина, Н.Г. Кисиленко // Стекло и керамика. – 2011. – №5. – С. 27-34.

173. *Miller, I.J.* Uses for waste glass a survey / I.J. Miller, M.D. Bailey // Report. – 1981. – № 2289. – P. 33.

174. *Горлов, Ю.П.* Пути эффективного использования стеклобоя / Ю.П. Горлов, Г.В. Капитонов, Л.Н. Волочиенко, О.К. Потапова // Сб. тр. МИСИ им. В.В. Куйбышева. – М.: МИСИ, 1989. – 240 с.

175. *Кетов, П.А.* Использование вяжущих свойств дисперсных силикатных стекол при утилизации стеклобоя / П.Л. Кетов, В.С. Корзанов, С.И. Пузанов // Строительные материалы. – 2007. – № 5. – С. 2-3.

176. *Пучка, О.В.* Селективный сбор стеклобоя как способ снижения себестоимости пеностекла / О.В. Пучка, Т.П. Кириченко, С.В. Сергеев // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов. Сборник докладов (XIX научные чтения). – 2010. – Т. 2. – С. 230-234.

177. **Чумаков, А.А.** Исследование свойств бурового шлама с использованием модифицирующих добавок для производства пропантов / А.А. Чумаков, Е.А. Яценко, А.А. Третьяк [и др.] // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2023. – № 4. – С. 131–141.

178. *Tretyak, A.A.* Drilling Waste as a Promising Man-Made Material for the Synthesis of Aluminosilicate Proppant / A.A. Tretyak, **A.A. Chumakov**, V.A. Smoliy [et. all] // Lecture Notes in Civil Engineering. – 2023. – Vol. 308 LNCE : Proceedings of the 6th International Conference on Construction, Architecture and Technosphere Safety ICCATS 2022, Yekaterinburg on 4-10 of September 2022. – P. 478-488.

179. *Кулага, А.С.* Влияние структуры на прочность и теплофизические характеристики пенобетона / А.С. Кулага, О.В. Пучка // Актуальные проблемы менеджмента качества и сертификации. Сборник докладов VI международной научно-практической интернет-конференции. Белгородский государственный технологический университет им В.Г. Шухова. – 2016. – С. 68-72.

180. *Чумаков, А.А.* Влияние фторида натрия и оксида алюминия на прочностные характеристики алюмосиликатных пропантов, полученных на основе бурового шлама / А.А. Чумаков, Е.А. Яценко, А.А. Третьяк // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2022. – № 2. – С. 40-46.

181. *Ланкин, А.М.* Планирование эксперимента в научных исследованиях: Методические указания к лабораторным работам / Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т. / А.М. Ланкин, М.В. Ланкин, Д.В. Шайхутдинов. – Новочеркасск: ЮРГПУ им. М.И. Платова, 2015. – 42 с.

182. *Халафян, А.А.* Промышленная статистика, Контроль качества, анализ процессов, Планирование экспериментов в пакете STATISTICA, учебное пособие. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2013. – 384 с.

183. *Пащенко, А.А.* Физическая химия силикатов / А.А. Пащенко, А.А. Мясников, Е.А. Мясникова. – М.: Высш. шк., 1989. – 368 с.

184. *Эйтель, В.* Физическая химия силикатов / В. Эйтель. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 1056 с.

185. *Манушина, А.С.* Влияние вида метакеолина на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего / А.С. Манушина, М.С. Зырянов, Е.Н. Потопова // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – № 3 (184). – С. 63-65.

186. *Мавлютов, Р.А.* Сравнение влияния метакеолина и микрокремнезёма на прочность бетона / Р.А. Мавлютов, П.Л. Десятова, К.Д. Хритова // Синергия наук. – 2017. – № 18. – С. 699-710.

187. *Яковлев, Г.И.* Строительные материалы на основе молотого боя кирпичной кладки с наномодифицирующей добавкой на основе метакеолина и

эфира поликарбоната / Г.И. Яковлев, К.А. Кисляков // Интеллектуальные системы в производстве. – 2015 – № 1 (25). – С. 176-178.

188. *Аргынбаев Т.М.* Месторождение каолинов Журавлиный Лог – комплексное сырье для производства строительных материалов / Аргынбаев Т.М., Стафеева З.В., Белогуб Е.В. // Строительные материалы. – 2014. – №5. – С. 68-71.

189. *Зеленюк, Т.В.* Исследование фазовых превращений в Мурзинских каолинах при производстве метакАОлина / Т.В. Зеленюк, Н.С. Кайда, О.Б. Скородумова [и др.] // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – №6 (63). – С. 41-44.

190. *Брыков, А.С.* Влияние структуры метакАОлина на его вяжущие свойства в условиях щелочной гидратации / А.С. Брыков, А.С. Панфилов, М.В. Мокеев // Журнал прикладной химии. – 2012. – № 5. Т. 85. – С. 718-722.

191. *Минниханова, М.Б.* Применение метакАОлина в цементных смесях / М.Б. Минниханова // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2012. – № 70. Т. 2. – С. 186-187.

192. *Марин-Лопес, С.* Получение и свойства бетона на основе геополимера метакАОлина / С. Марин-Лопес, Х.Л. Рейес Арайса, А. Мансано-Рамирес [и др.] // Неорганические материалы. – 2009. – № 12. Т. 45. – С. 1528-1531.

193. *Болдырев, В.В.* Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 3. – С. 203-216.

194. *Молчанов, В.И.* Активация минералов при измельчении / В.И. Молчанов, О.Г. Селезнева, Е.Н. Жирнов – М.: Недра, 1988. – 208 с.

195. *Аввакумов, Е.Г.* Механические методы активации химических процессов– 2-е изд. перераб. и доп. / Е.Г. Аввакумов – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.

196. *Молчанов, В.И.* Физические и химические свойства тонко-диспергированных минералов / В.И. Молчанов, Т.С. Юсупов – М.: Недра, 1981. – 161 с.

197. *Салахов, А.М.* Повышение прочности изделий строительной керамики: от теории к практике / А.М. Салахов, Л.Р. Тагиров, Р.А. Салахова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 17. – С. 18-22.
198. *Геодакян, Д.А.* Возможность получения термостойкой керамики повышенной прочности / Д.А. Геодакян, И.М. Макарян, О.К. Геочян [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – № 3. – С. 14-21.
199. *Бучилин, Н.В.* Особенности спекания высокопористых керамических материалов на основе оксида алюминия / Н.В. Бучилин, Г.Ю. Люлюкина // Авиационные материалы и технологии. – 2016. – № 4 (45). – С. 40-46.
200. *Фелюфьянова, А.В.* Влияние влажности пресс-порошка на прочность алюмооксидной керамики / А.В. Фелюфьянова, Н.Ю. Черкасова, Р.И. Кузьмин [и др.] // Материалы 54-й международной научной студенческой конференции МНСК-2016: новые конструкционные материалы. – 2016. – С. 52.
201. *Zhegera, K.V.* Adhesive Dry Mix Using An Amorphous Aluminosilicates / K.V. Zhegera, I.S. Pyshkina, G.V. Martyashin // Magazine of Civil Engineering. – 2018. – № 6 (82). – P. 23-31.
202. *Верещагин, В.И.* Спекание и прочность стеновой керамики и фаянса из композиций глинистого и диопсидсодержащего сырья / В.И. Верещагин, Н.В. Могилевская, Т.В. Сафонова // Вестник ТГАСУ. – 2019. – № 6. – С. 122-133.
203. *Belchinskaya, L.I.* Influence of Structural Features on Sorption Processes of Alumosilicates / L.I. Belchinskaya // All-Russian Internet-Symposium with International Participation Chemically Modified Minerals and Biopolymers in XXI Century Chemopolys Dedicated to 100th Anniversary of Polymer Science and 90th Anniversary of Voronezh State University of Forestry and Technologies. – 2020. – P. 86-90.

204. *Логанина, В.И.* Свойства тонкодисперсных окрашенных наполнителей на основе силикатов кальция для сухих строительных смесей / В.И. Логанина, Л.В. Макарова // Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова. – 2010. – № 3. – С. 29-31.

205. *Логанина, В.И.* Синтез окрашенных наполнителей на основе силикатов кальция для сухих строительных смесей / В.И. Логанина, Л.В. Макарова, Ю.А. Мокрушина // Региональная архитектура и строительство. – 2010. – № 2. – С. 67-71.

206. *Исламова, Г.Г.* Кинетика твердофазного синтеза силикатов кальция и качественная диагностика продуктов синтеза / Г.Г. Исламова, Т.З. Лыгина, А.М. Губайдуллина // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 8. – С. 257-262.

207. *Гордиенко, П.С.* Элементный, химический и фазовый состав материала на основе силикатов кальция, полученного из техногенных отходов / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, Ю.В. Сушков, [и др.] // Перспективные материалы. – 2011. – № 11. С. 144-149.

208. *Мотайло, Е.С.* Механическая прочность горячепрессованной керамики систем $\text{SiC-MoSi}_2\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ / Е.С. Мотайло, С.В. Вихман, Д.Д. Несмелов [и др.] // Функциональные материалы: синтез, свойства, применение. – 2020. – С. 58-59.

209. *Солоненко, А.П.* Синтез композитов на основе фосфатов и силикатов кальция / А.П. Солоненко, А.И. Блесман, Д.А. Полонянкин, [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2018. № 8. Т. 63. – С. 953-960.

210. *Дорошко, Г.П.* Определение параметров прямого синтеза муллита по матричной диаграмме для повышения прочности технической керамики / Г.П. Дорошко, В.И. Зубков // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре. Материалы 70-ой юбилейной Всероссийской научно-технической конференции по итогам НИР 2012 г. Том 1. Часть 2. Самарский государственный архитектурно-строительный университет. – 2013. – С. 136-137.

211. *Рощупкина, И.Ю.* Исследование муллитизации стеклофазы в композиционных кислотоупорных керамических материалах / И.Ю. Рощупкина, В.З. Абдрахимов, М.В. Репин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 4-5. – С. 41-44.

212. *Болдырев, В.В.* Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ / В.В. Болдырев – Новосибирск: Наука, 1983. – 65 с.

213. *Ходаков, Г.С.* Тонкое измельчение строительных материалов / Г.С. Ходаков – М.: Издательство литературы по строительству, 1972. – 239 с.

214 *Вакалова, Т.В.* Активация процесса синтеза муллита и спекания алюмосиликатной керамики на основе огнеупорного глинистого сырья / Т.В. Вакалова, А.А. Решетова, В.М.Погребенков, В.И. Верещагин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 7-8. – С. 74-80.

215 *Мальков, М.А.* Влияние вида исходных веществ на синтез муллита / М.А. Мальков, Н.Т. Андрианов, Т.А. Шильдер // Тр. Моск. хим-техн. института. –1987. – Вып. 146. – С. 58-65.

216 *Okada, K.* Процесс образования муллита, муллит и композиционные материалы на его основе / К. Okada, N. Otsuka // Proc. Int. Conf. Mullite. – 1987. – Tokyo. – Westville, 1990. – P. 375-378.

217. *Brindley, J.W.* The thermal reactions of nacrite and formation of metakaolin, alumina and mullite / J.W. Brindley, 1C. Hunter // Mineral. Mag. – 1955. – Vol. 30. – № 228. – P. 574-578

218. *Прутцков, Д.В.* Синтез муллита из шлама нормального электрокорунда и каолина / Д.В. Прутцков, И.П. Троян, И.П. Малышев // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 10. – С. 13-17.

219. *Полубояринов Д.Н.* Диффузионное расширение синтетических муллитовых масс / Д.Н. Полубояринов, Е.Б. Кроль // Труды НИИ Стройкерамики. – Вып. 24. – М.: Стройиздат, 1964. – 240 с.

220. *Горошева, В.М.* Синтетический муллит и материалы на его основе / В.М. Горошева, Д.Н. Карпинос, В.М. Панасевич – Киев: Техника, 1971. – 54 с.

221. Руми, М.Х. Исследование процессов муллитизации в плавленых материалах на основе каолинитовой глины и отходов производства / М.Х. Руми, Ш.К. Ирматова, Ш.А. Файзиев [и др.] // Стекло и керамика. – 2020. – № 7. – С. 8-12.

222. Перевислов, С.Н. Химическая стойкость жидкофазно-спеченных материалов на основе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ / С.Н. Перевислов, В.С. Слабов, И.Б. Пантелеев, В.Н. Нараев [и др.] // Стекло и керамика. – 2019. – Т. 92, № 12. – С. 17-24.

223. Martinson, K.D. Pre-Ceramic Nanostructured Liznmn-Ferrite Powders: Synthesis, Structure, and Electromagnetic Properties / K.D. Martinson, A.A. Ivanov, I.B. Panteleev [et al.] // Glass Ceram. – 2020. – Vol. 77. – P. 215-220.

224. Барзаковский, В.П. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы / В.П. Барзаковский, Н.Н. Курцева, В.В. Лапин, Н.А. Торопов. – Л.: Наука, 1969 г. – 822 с.

225. Горелова, Л.А. Кристаллохимия ряда природных и синтетических боросиликатов и силикатов бария и кальция : специальность 25.00.05 "Минералогия, кристаллография" : диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук / Горелова Людмила Александровна, 2017. – 128 с.

226. Бегларян, А.А. Низкотемпературный синтез силиката бария / А.А. Бегларян, С.А. Меликян, А.М. Терзян [и др.] // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием "III Байкальский материаловедческий форум", Улан-Удэ, 09–15 июля 2018 года / Ответственный редактор Е. Г. Хайкина. Том Часть 2. – Улан-Удэ: Бурятский научный центр Сибирского отделения РАН, 2018. – С. 19-21.

227. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. / Ю.Г. Фролов – М.: Химия, 1988. – 464 с.

228. Clean Washington Center (CWC). Best practices in glass recycling: Recycled glass in Portland cement concrete. – November 1996. – P. 1-2.

229. *Somayaji, S. Civil Engineering Materials / S. Somayaji // New York: Pearson Education, 2001. – 351 p.*

230. *Бондаренко, О.П. Стеклосодержащие шлакопортландцементные материалы / О.П. Бондаренко, С.Г. Гузий, Е.Д. Захарченко // ScienceRise. – 2015. – № 11/2 (16). – С. 35-40.*

231. *Bessmertniy, V. The glass powders' dispersion effect on the glass reinforced concrete performance properties / V. Bessmertniy, O. Puchka, M. Bondarenko, V. Gorety // Materials Science Forum. – 2020. – Vol. 1011. – P. 85-91.*

232. *Лукин Е.С. Особенности выбора добавок в технологии корундовой керамики с пониженной температурой спекания / Е.С. Лукин, Н.А. Макаров // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 9. – С. 10-13.*

233. *Макаров Н.А. Использование добавок, образующих жидкую фазу при обжиге, в технологии корундовой керамики // Стекло и керамика. – 2003. – № 8. – С. 35-41.*

234. *Грум-Гржимайло, О.С. Муллит в керамических материалах / О.С. Грум-Гржимайло // Труды НИИ Стройкерамика. – 1975. – Вып. 40-41. – С. 79-116.*

235. **Чумаков, А.А.** Алюмосиликатный пропант / А.А. Чумаков, А.А. Третьяк // Актуальные проблемы недропользования – 2023: материалы Междунар. науч.-практ. конф., г. Новочеркасск, 27 окт. 2023 г. / Южно-Российский государственный политехнический университет. – Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2024. – С. 220-225.

236. **Чумаков, А.А.** Исследование свойств гранул алюмосиликатных пропантов, синтезированных на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения и различных модифицирующих добавок / А.А. Чумаков, Е.А. Яценко // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2024. – № 1. – С. 119-127.

237. *Лозовская, Т.А.* Методические указания по выполнению экономической части дипломных научно-исследовательских работ / Т.А. Лозовская, Г.И. Сычева. – Новочеркасск: НПИ, 1983 – 38 с.

238. *Рекитар, Я.А.* Экономика производства и применения строительных материалов / Я.А. Рекитар. – М.: Высшая школа, 1972. – 302 с.

239. *Моторина, А.Н.* Методические указания к курсовой работе и экономической части дипломного проекта для студентов специальности «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» / А.Н. Моторина. – Новочеркасск: ЮРГТУ, 2007. – 40 с.

240. *Моторина, А.Н.* Методические указания к лабораторным работам по курсу «Экономика и управление производством» для студентов специальности «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» / А.Н. Моторина, М.А. Комиссарова. – Новочеркасск: ЮРГТУ, 2007. – 40 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
Федеральное бюджетное учреждение здравоохранения «Центр гигиены и эпидемиологии в Ростовской области»
Аккредитованный испытательный лабораторный центр

Адрес места нахождения: ул. 7-я линия, 67, г. Ростов-на-Дону, 344019
ИНН/КПП 6167080156/616701001, ОКПО 76921470, ОКВЭД 85.14.5, р/сч №40501810260152000001 БИК 046015001 УФК по
Ростовской области (ФБУЗ «ЦГиЭ в РО» л/с 20586U63640) Отделение по Ростовской области Южного главного управления
Центрального банка Российской Федерации (г. Ростов-на-Дону) Телефон: (863) 251-04-92, факс: (863) 251-02-06
Адрес места осуществления деятельности в области аккредитации: ул. 7-я линия, 67, литер А-Г, г. Ростов-на-Дону, 344019

Уникальный номер записи об аккредитации
в реестре аккредитованных лиц
RA.RU.510114
Дата внесения в реестр сведений об
аккредитованном лице
09.09.2016 г.



ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ

№ 9508-B от 04.09.2020г.

1. Наименование, место нахождения (регистрации), ИНН, ОГРН/ОГРНИП заказчика:

гр. Яценко Е.А.

2. Наименование юридического лица, индивидуального предпринимателя или физического лица, у которого отбирались пробы (образцы), место нахождения (регистрации):

гр. Яценко Е.А.

3. Место отбора проб (образцов), его адрес:

образец отобран заказчиком по адресу, указанному в заявлении: Морозовское месторождение Краснодарского края

4. Объект испытаний и его характеристика:

Буровой шлам Морозовского месторождения
дата изготовления: -

5. Изготовитель продукции (наименование, адрес производства, включая страну):

6. Акт отбора проб (образцов) № -

Время и дата отбора проб (образцов): -

Фамилия, инициалы, должность (с указанием наименования организации) проводившего отбор проб (образцов):
образец доставлен заказчиком

Время и дата доставки проб (образцов) в ИЛЦ:

12 час. 00 мин. 17.08.2020г.

Условия транспортирования пробы (образцов):

автотранспортом

Условия хранения пробы (образца) до отправки в ИЛЦ:

-

Отклонения от процедуры отбора проб:

-

7. Цель проведения испытаний: Личные цели, заявление № 01-11/3311 от 17.08.2020г.

8. Дополнительные сведения: ответственность за соблюдение процедуры отбора и доставки несет заказчик

9. Документы, устанавливающие методику отбора проб:

-

10. Документ, в соответствии с которым произведена и может быть идентифицирована продукция:

11. Документы, устанавливающие требования к объекту испытаний:

Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Глава II. Раздел 11. Требования к продукции, изделиям, являющимся источником ионизирующего излучения, в том числе генерирующего, а также изделиям и товарам, содержащим радиоактивные вещества. СанПиН 2.6.1.2523-09 "Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)"

Код образца (пробы): 170820P9508-B.1

Общее количество страниц: 3 Страница: 1

Настоящий протокол подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия ИЛЦ ФБУЗ «ЦГиЭ в РО»

12. Сведения об оборудовании, которое применялось при отборе проб и проведении испытаний:

Наименование, инвентарный номер, (заводской номер), год ввода в эксплуатацию	Сведения о государственной поверке/аттестации	
	Номер	Срок поверки/ аттестации от...до
Шкаф сушильный SNOL 67/350, 447983 (07926), 2006 г.	03р.6245/20п	от 14.01.2020 г. до 14.01.2022 г.
Весы лабораторные электронные AJ-12KCE, ос-72397 (BL121245009), 2012 г.	03.070834.20	от 28.07.2020 г. до 27.07.2021 г.
Установка спектрометрическая МКС-01А «МУЛЬТИРАД», 471791(0904-Ар-Б-Г), 2009 г.	08.022567.20	от 24.04.2020 г. до 23.04.2021 г.

Код образца (пробы): 170820P9508-B.1

Общее количество страниц: 3 Страница: 2

Настоящий протокол подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия ИЛЦ ФБУЗ «ЦГиЭ в РО»

№ п/п	Определяемые показатели	Результаты исследований; единицы измерения; доверительная вероятность (при наличии в НД на МВИ)	Величина допустимого уровня; единицы измерения	НД на метод исследования
----------	-------------------------	---	---	-----------------------------

Радиологические исследования:

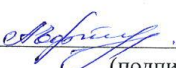
Образец поступил: 12 час. 00 мин. 17.08.2020г. Код: 170820P9508-B.1
 № протокола испытаний: 9508-B

Дата окончания проведения исследований: 31.08.2020 г.

1.	Эффективная удельная активность природных радионуклидов Ra-226, Th- 232, K-40	(89 ± 14) Бк/кг, $P=0.95$	Не более 370 Бк/кг (I класс)	ГОСТ 30108-94 МИ ЦМИИ ГНМЦ «ВНИИФТРИ» от 22.12.2003 г.
----	--	-------------------------------	------------------------------------	--

Результаты лабораторных испытаний распространяются на представленный образец.

Ответственный за оформление данного протокола:  Величко Н.Г.
(подпись)

 Руководитель испытательного лабораторного центра:  Кульвец И.П.
(подпись)

Код образца (пробы): 170820P9508-B.1

Общее количество страниц: 3 Страница: 3

Настоящий протокол подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия ИЛЦ ФБУЗ «ЦГиЭ в РО»



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ПРАВ
ПОТРЕБИТЕЛЕЙ И БЛАГОПОЛУЧИЯ ЧЕЛОВЕКА
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
"ЦЕНТР ГИГИЕНЫ И ЭПИДЕМИОЛОГИИ В РОСТОВСКОЙ ОБЛАСТИ"**

Место нахождения и адрес места фактической деятельности:
ул. 7-я линия 67, Ростов-на-Дону, 344019
Тел.: (863) 251 04 92, факс: (863) 251 02 06; E-mail: master@donses.ru
ОКПО 76921470, ОГРН 1056167011944, ИНН/КПП 6167080156 / 616701001

Аттестат аккредитации
№ RA.RU.710028
Дата включения
аккредитованного лица в реестр
24.04.2015 г.

УТВЕРЖДАЮ
Главный врач
ФБУЗ "ЦГиЭ в РО"
Г.В. Карпущенко
«07» сентября 2020 г.

**Экспертное заключение
по результатам лабораторных испытаний
№ 09.09-35/3876.2-ЭЗ от 07.09.2020 г.**

Дата проведения инспекции: 07.09.2020г.

Наименование и местонахождение заказчика: гр. Яценко Е.А.

Наименование образца: Буровой шлам Морозовского месторождения.

Наименование места отбора образца, его адрес: образец отобран заказчиком по адресу, указанному в заявлении: Морозовское месторождение Краснодарского края.

Материалы, представленные на санитарно-эпидемиологическую экспертизу:

1. Заявление № 01-11/3311 от 17.08.2020г., гр. Яценко Е.А.

2. Протокол лабораторных испытаний ИЛЦ ФБУЗ «ЦГиЭ в РО» № 9508-В от 04.09.2020г.

Дополнительные сведения: ответственность за отбор и доставку проб несёт заказчик.

Санитарно-эпидемиологическая экспертиза проведена в соответствии с Едиными санитарно-эпидемиологическими и гигиеническими требованиями к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Глава II. Раздел 11. Требования к продукции, изделиям, являющимся источником ионизирующего излучения, в том числе генерирующего, а также изделиям и товарам, содержащим радиоактивные вещества, СанПиН 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)».

Вывод: образец Бурового шлама Морозовского месторождения соответствует Единым санитарно-эпидемиологическим и гигиеническим требованиям к товарам,

Экспертное заключение № 09.09-35/3876.2-ЭЗ от 07.09.2020 г.

Общее количество страниц: 1
Страница: 1

Ответственность за результаты лабораторных испытаний несет ИЛЦ ФБУЗ "ЦГиЭ в РО"
Настоящее заключение подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия органа инспекции
ФБУЗ "ЦГиЭ в РО"

подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Глава II. Раздел 11. Требования к продукции, изделиям, являющимся источником ионизирующего излучения, в том числе генерирующего, а также изделиям и товарам, содержащим радиоактивные вещества, СанПиН 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности» (НРБ-99/2009), по значению эффективной удельной активности природных радионуклидов Ra-226, Th-232, K-40 и относится к I-му классу строительных материалов, может быть использован для всех видов строительства, в том числе в жилых и общественных зданиях.

Экспертное заключение распространяется на образец, прошедший лабораторные испытания.

Врач по общей гигиене
отделения радиационной гигиены
экспертизы физических факторов

Галушкин А.С.

Экспертное заключение № 09.09-35/3876.2-ЭЗ от 07.09.2020 г.	Общее количество страниц: 1 Страница: 2
Ответственность за результаты лабораторных испытаний несет ИЛЦ ФБУЗ "ЦГиЭ в РО" Настоящее заключение подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия органа инспекции ФБУЗ "ЦГиЭ в РО"	

Приложение Б

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (Роспотребнадзор)
Федеральное бюджетное учреждение здравоохранения «Центр гигиены и эпидемиологии в Ростовской области»
(ФБУЗ «ЦГиЭ в РО»)

Испытательный лабораторный центр

Адрес места нахождения: 344019, г. Ростов-на-Дону, 7-я линия, 67, телефон: (863) 251-04-92, факс: (863) 251-02-06
ИНН/КПП 6167080156/616701001, ОГРН 1056167011944, ОКПО 76921470, ОКВЭД 86.90.1, КС № 03214643000000015800,
ЕКС 40102810845370000050, БИК 016015102, УФК по Ростовской области (ФБУЗ «ЦГиЭ в РО» л/с 20586U63640),
ОТДЕЛЕНИЕ РОСТОВ-НА-ДОНУ БАНКА РОССИИ/УФК по Ростовской области г. Ростов-на-Дону,
Адрес места осуществления деятельности: 344019, г. Ростов-на-Дону, 7-я линия, 67, литер А

Уникальный номер записи об аккредитации
в реестре аккредитованных лиц
RA.RU.510114
Дата внесения в реестр сведений об
аккредитованном лице 09.09.2016 г.

УТВЕРЖДАЮ
Зам. главного врача
ФБУЗ «ЦГиЭ в РО»

Егорущкин Е.В.

«03» марта 2021 г.

М.П.

ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ

№ 21-2102-В

от 03.03.2021 г.

1. Наименование, место нахождения (регистрации), ИНН, ОГРН/ОГРНИП заказчика:

Гр. Яценко Елена Альфредовна

2. Наименование юридического лица, индивидуального предпринимателя или физического лица, у которого отбирались пробы (образцы), место нахождения (регистрации):

-

3. Место отбора проб (образцов), его адрес:

образец отобран по адресу, указанному в заявлении: Краснодарский край, Восточно-Чумаковское месторождение, скважина № 2

4. Наименование образца испытаний и его характеристики:

Буровой шлам

вид упаковки предприятия-изготовителя, количество продукции в упаковке: -

вид упаковки пробы (образца):

объем, масса пробы (образца):

объем, номер партии: -

дата изготовления (розлива):

срок годности: -

5. Изготовитель продукции (наименование, адрес производства, включая страну):

-

6. Акт отбора проб (образцов) №

-

Время и дата начала и окончания отбора проб (образцов):

-

Фамилия, инициалы, должность (с указанием наименования организации) проводившего отбор проб (образцов):

образец отобран заказчиком

Время и дата доставки проб (образцов) в ИЛЦ:

12 час. 30 мин. 01.03.2021 г.

Условия транспортирования пробы (образцов):

автотранспортом заказчика

Условия хранения пробы (образца) до отправки в ИЛЦ:

-

7. Цель проведения испытаний: Личные цели, вх. № 01-11/705 от 01.03.2021 г.

8. Дополнительные сведения:

ответственность за соблюдение процедуры отбора и доставки образца (пробы) несет: заказчик

9. Документы, устанавливающие методику отбора проб:

-

10. Документ, в соответствии с которым произведена и может быть идентифицирована продукция:

-

11. Документы, устанавливающие требования к объекту испытаний:

Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Глава II. Раздел 11. Требования к продукции, изделиям, являющимся источником ионизирующего излучения, в том числе генерирующего, а также изделиям и товарам, содержащим радиоактивные вещества, СанПиН 2.6.1.2523-09 "Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)"

Код образца (пробы): 010321P2102-В.1

Общее количество страниц: 3 Страница: 1

Настоящий протокол подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия ИЛЦ ФБУЗ «ЦГиЭ в РО»

12. Сведения об оборудовании (средства измерения, испытательное оборудование, вспомогательное оборудование), которое применялось при отборе проб и проведении исследований (испытаний):

Наименование, инвентарный номер, (заводской номер), год ввода в эксплуатацию	Сведения о государственной поверке/ аттестации	
	Номер	Срок поверки/ аттестации от...до
Шкаф сушильный SNOL 67/350, 447983 (07926), 2006 г.	03р.6245/20п	от 14.01.2020 г. до 14.01.2022 г.
Весы лабораторные электронные AJ-12КСЕ, ос-72397 (BL121245009), 2012 г.	03.070834.20	от 28.07.2020 г. до 27.07.2021 г.
Установка спектрометрическая МКС-01А «МУЛЬТИРАД», 471791(0904-Ар-Б-Г), 2009 г.	08.022567.20	от 24.04.2020 г. до 23.04.2021 г.

Код образца (пробы): 010321P2102-B.1

Общее количество страниц: 3 Страница: 2

Настоящий протокол подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия ИЛЦ ФБУЗ «ЦГиЭ в РО»

№ п/п	Определяемые показатели	Результаты исследований; единицы измерения; доверительная вероятность (при наличии в НД на МВИ)	Величина допустимого уровня; единицы измерения	НД на методы исследований
----------	----------------------------	--	--	------------------------------

Радиологические исследования (испытания):

Код: 010321P2102-B.1

№ протокола испытаний: 21-2102-B

Дата и время начала и окончания проведения исследований (испытаний):
« 01 » марта 2021г. 14 час. 00 мин. - «02» марта 2021г. 16 час. 20 мин.

1.	Эффективная удельная активность природных радионуклидов Ra-226, Th-232, K-40	(108 ± 14) Бк/кг, $P=0.95$	Не более 370 Бк/кг (I класс)	ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов» МИ ЦМИИ ГНМЦ «ВНИИФТРИ» «Методика измерения активности радионуклидов с использованием сцинтилляционного гамма-спектрометра с программным обеспечением «ПРОГРЕСС» от 22.12.2003 г.
----	---	--------------------------------	------------------------------------	---

Результаты лабораторных исследований распространяются на представленный образец.

Ответственный за оформление данного протокола: _____ Величко Н.Г.
(подпись)

Руководитель испытательного лабораторного центра: _____ Кульвев И.П.
(подпись)

Код образца (пробы): 010321P2102-B.1

Общее количество страниц: 3 Страница: 3

Настоящий протокол подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия ИЛЦ ФБУЗ «ЦГиЭ в РО»



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ПРАВ
ПОТРЕБИТЕЛЕЙ И БЛАГОПОЛУЧИЯ ЧЕЛОВЕКА
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
"ЦЕНТР ГИГИЕНЫ И ЭПИДЕМИОЛОГИИ В РОСТОВСКОЙ ОБЛАСТИ"
АККРЕДИТОВАННЫЙ ОРГАН ИНСПЕКЦИИ**

Место нахождения и адрес места фактической деятельности:

ул. 7-я линия 67, г. Ростов-на-Дону, 344019

Тел.: (863) 251 04 92, факс: (863) 251 02 06, E-mail: master@donses.ru
ОКПО 76921470, ОГРН 1056167011944, ИНН/КПП 6167080156 / 616701001

Аттестат аккредитации
№ RA.RU.710028
Дата включения
аккредитованного лица в
реестр 24.04.2015 г.

УТВЕРЖДАЮ

Главный врач
ФБУЗ "ЦГиЭ в РО"

Г.В. Карпушенко

«04» марта 2021 г.

**Экспертное заключение
по результатам лабораторных испытаний
№ 01.4-06/582.1-ЭЗ от 04.03.2021 г.**

Дата проведения инспекции: 04.03.2021г.

Наименование и местонахождение заказчика: Гр. Яценко Елена Альфредовна.

Наименование образца: буровой шлам.

Наименование места отбора образца, его адрес: образец отобран заказчиком по адресу, указанному в заявлении: Краснодарский край, Восточно-Чумаковское месторождение, скважина № 2.

Изготовитель продукции (наименование, адрес производства, включая страну): -

Материалы, представленные на санитарно-эпидемиологическую экспертизу:

1. Заявление № 01-11/705 от 01.03.2021г., Гр. Яценко Елена Альфредовна, (личные цели).

2. Протокол лабораторных испытаний ИЛЦ ФБУЗ «ЦГиЭ в РО» № 21-2102-В от 03.03.2021г.

Дополнительные сведения: ответственность за отбор и доставку проб несёт заказчик.

Санитарно-эпидемиологическая экспертиза проведена в соответствии с Едиными санитарно-эпидемиологическими и гигиеническими требованиями к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Глава II. Раздел 11. Требования к продукции, изделиям, являющимся источником ионизирующего излучения, в том числе генерирующего, а также изделиям и товара,

Экспертное заключение № 01.4-06/582.1-ЭЗ от 04.03.2021 г.	Общее количество страниц: 1
Страница: 1	
Ответственность за результаты лабораторных испытаний несет ИЛЦ ФБУЗ "ЦГиЭ в РО" Настоящее заключение подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия органа инспекции ФБУЗ "ЦГиЭ в РО"	

содержащим радиоактивные вещества, СанПиН 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)».

Вывод: образец бурового шлама соответствует Единым санитарно-эпидемиологическим и гигиеническим требованиям к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Глава II. Раздел 11. Требования к продукции, изделиям, являющимся источником ионизирующего излучения, в том числе генерирующего, а также изделиям и товарам, содержащим радиоактивные вещества, СанПиН 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности» (НРБ-99/2009), по значению эффективной удельной активности природных радионуклидов Ra-226, Th-232, K-40, относится к I-му классу строительных материалов и может быть использован для всех видов строительства, в том числе в жилых и общественных зданиях.

Экспертное заключение распространяется на образец, прошедший лабораторные испытания.

Врач по общей гигиене
отделения радиационной гигиены
и экспертизы физических факторов
отдела санитарно-эпидемиологической
инспекционной деятельности

А.С. Галушкин

Экспертное заключение № 01.4-06/582.1-ЭЗ от 04.03.2021 г.	Общее количество страниц: 1 Страница: 2
Ответственность за результаты лабораторных испытаний несет ИЛЦ ФБУЗ "ЦГиЭ в РО" Настоящее заключение подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия органа инспекции ФБУЗ "ЦГиЭ в РО"	

Приложение В

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (Роспотребнадзор)
Федеральное бюджетное учреждение здравоохранения «Центр гигиены и эпидемиологии в Ростовской области»
(ФБУЗ «ЦГиЭ в РО»)
Испытательный лабораторный центр

Адрес места нахождения: 344019, г. Ростов-на-Дону, 7-я линия, 67, телефон: (863) 251-04-92, факс: (863) 251-02-06
ИНН/КПП 6167080156/616701001, ОГРН 1056167011944, ОКПО 76921470, ОКВЭД 86.90.1, КС № 03214643000000015800,
ЕКС 40102810845370000050, БИК 016015102, УФК по Ростовской области (ФБУЗ «ЦГиЭ в РО» л/с 20586U63640),
ОТДЕЛЕНИЕ РОСТОВ-НА-ДОНУ БАНКА РОССИИ/УФК по Ростовской области г. Ростов-на-Дону,
Адрес места осуществления деятельности: 344019, г. Ростов-на-Дону, ул. 7-я линия, 67, литер А

Уникальный номер записи об аккредитации
в реестре аккредитованных лиц
RA.RU.510114
Дата внесения в реестр сведений об
аккредитованном лице 09.09.2016 г.

УТВЕРЖДАЮ
И.о. заведующего отделом
лабораторного обеспечения,
Руководитель ИЛЦ
ФБУЗ «ЦГиЭ в РО»
Ефимова А.В.
«18» августа 2022 г.

**ПРОТОКОЛ
ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ**
№ 22-10007-B от 18.08.2022г.

1. Наименование, место нахождения (регистрации), ИНН, ОГРН/ОГРНИП заказчика:
Гр. Головки Дмитрий Андреевич РФ, РО, г. Новочеркасск, пр. Баклановский, 104, кв. 69

2. Наименование юридического лица, индивидуального предпринимателя или физического лица, у которого отбирались пробы (образцы), место нахождения (регистрации):
Гр. Головки Дмитрий Андреевич РФ, РО, г. Новочеркасск, пр. Баклановский, 104, кв. 69

3. Место отбора проб (образцов), его адрес:
образец отобран заказчиком по адресу, указанному в заявлении: Новочеркасская ГРЭС, РФ, РО, г. Новочеркасск

4. Наименование образца испытаний и его характеристики:
шлак Новочеркасской ГРЭС
вид упаковки предприятия-изготовителя, количество продукции в упаковке: -
вид упаковки пробы (образца): Пакет для проб
объем, масса пробы (образца): 2,0 кг
дата изготовления (розлива): -
объем, номер партии: -
срок годности: -

5. Изготовитель продукции (наименование, адрес производства, включая страну):

6. Акт отбора проб (образцов) № -
Время и дата начала и окончания отбора проб (образцов): -
Фамилия, инициалы, должность (с указанием наименования организации) проводившего отбор проб (образцов): -
Время и дата доставки проб (образцов) в ИЛЦ: 11 час. 00 мин. 11.08.2022г.
Условия транспортирования пробы (образцов): автотранспортом заказчика
Условия хранения пробы (образца) до отправки в ИЛЦ: -

7. Цель проведения испытаний: Личные цели, вх. № 13-04/3520 от 11.08.2022г.

8. Дополнительные сведения:
ответственность за соблюдение процедуры отбора и доставки образца (пробы) несет: заказчик

9. Документы, устанавливающие методику отбора проб:
-

10. Документ, в соответствии с которым произведена и может быть идентифицирована продукция:
-

11. Документы, устанавливающие требования к объекту испытаний:
Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Глава II. Раздел 11. Требования к продукции, изделиям, являющимся источником ионизирующего излучения, в том числе генерирующего, а также изделиям и товарам, содержащим радиоактивные вещества, СанПиН 2.6.1.2523-09 "Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)"

Код образца (пробы): 110822P10007-B.1 Общее количество страниц: 2 Страница: 1
Настоящий протокол подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия ИЛЦ ФБУЗ «ЦГиЭ в РО»

12. Сведения об оборудовании (средства измерения, испытательное оборудование, вспомогательное оборудование), которое применялось при отборе проб и проведении исследований (испытаний):

Наименование, инвентарный номер, (заводской номер), год ввода в эксплуатацию	Сведения о государственной поверке/ аттестации	
	Номер	Срок поверки/ аттестации от...до
Шкаф сушильный SNOL 67/350, 447983 (07926), 2006 г.	02с.8710/21п	от 13.10.2021 г. до 13.10.2023 г.
Весы лабораторные электронные AJ-12КСЕ, ос-72397 (BL121245009), 2012 г.	С-ВР/22-07- 2022/172453116	от 22.07.2022 г. до 21.07.2023 г.
Установка спектрометрическая МКС-01А «МУЛЬТИРАД», 471791(0904-Ар-Б-Г), 2009 г.	С-ВР/25-04- 2022/151320768	от 25.04.2022 г. до 24.04.2023 г.

13. Результаты испытаний:

№ п/п	Определяемые показатели	Результаты исследований; единицы измерения; доверительная вероятность (при наличии в НД на МВИ)	Величина допустимого уровня; единицы измерения	НД на метод исследования
----------	-------------------------	---	--	--------------------------

РАДИОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ (ИСПЫТАНИЯ):

Код: 110822P10007-B.1

№ протокола испытаний: 22-10007-B

Дата и время начала и окончания проведения исследований (испытаний):
«12» августа 2022 г. 13 час. 00 мин. – «16» августа 2022 г. 14 час. 30 мин.

1.	Эффективная удельная активность природных радионуклидов Ra-226, Th-232, K-40	(287 ± 29) Бк/кг, $P=0.95$	Не более 370 Бк/кг (I класс)	ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов» МИ ЦМИИ ГНМЦ «ВНИИФТРИ» «Методика измерения активности радионуклидов с использованием сцинтилляционного гамма-спектрометра с программным обеспечением «ПРОГРЕСС» от 22.12.2003 г.
----	---	--------------------------------	------------------------------------	---

Результаты лабораторных испытаний распространяются на представленный образец.

Ответственный за оформление данного протокола:  зав. отд., врач-лаборант Величко Н.Г.
(подпись)

Код образца (пробы): 110822P10007-B.1

Общее количество страниц: 2 Страница: 2

Настоящий протокол подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия ИЛЦ ФБУЗ «ЦГиЭ в РО»



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ПРАВ
ПОТРЕБИТЕЛЕЙ И БЛАГОПОЛУЧИЯ ЧЕЛОВЕКА
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
"ЦЕНТР ГИГИЕНЫ И ЭПИДЕМИОЛОГИИ В РОСТОВСКОЙ ОБЛАСТИ"
ОРГАН ИНСПЕКЦИИ**

Место нахождения и адрес места фактической деятельности:

ул. 7-я линия 67, г. Ростов-на-Дону, 344019

Тел.: (863) 251 04 92, факс: (863) 251 02 06, E-mail: master@donses.ru, http://www.61.rospotrebnadzor.ru
ОКПО 76921470, ОГРН 1056167011944, ИНН/КПП 6167080156 / 616701001

Уникальный номер записи об аккредитации
в реестре аккредитованных лиц
№ RA.RU.710028.

Дата внесения в реестр сведений об
аккредитованном лице 24.04.2015 г.

УТВЕРЖДАЮ
И.о. главного врача
ФБУЗ "ЦГиЭ в РО"
Е.В. Егоровский
«29» августа 2022г.

Экспертное заключение
№ 01.4-06/6193 от 29.08.2022г.

Мною, врачом по общей гигиене отделения радиационной гигиены и экспертизы физических факторов отдела санитарно-эпидемиологической инспекционной деятельности А.С. Галушкиным, на основании заявления Гр. Головки Дмитрия Андреевича (РФ, Ростовская область, г. Новочеркасск, пр. Баклановский, 104, кв. 69), вх. № 13-04/3520 от 11.08.2022г., проведена санитарно-эпидемиологическая экспертиза шлака Новочеркасской ГРЭС (фирма-изготовитель: -), отобранного заказчиком по адресу: РФ, Ростовская область, г. Новочеркасск, Новочеркасская ГРЭС.

Дата проведения инспекции: 29.08.2022 г.

Материалы, представленные на санитарно-эпидемиологическую экспертизу: протокол лабораторных испытаний ИЛЦ ФБУЗ «ЦГиЭ в РО» № 22-10007-В от 18.08.2022г.

Характеристика представленной документации: документы представлены в полном объеме.

Санитарно-эпидемиологическая экспертиза проведена в соответствии с п.12. Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Глава II. Раздел 11. Требования к продукции, изделиям, являющимся источником ионизирующего излучения, в том числе генерирующего, а также изделиям и товарам, содержащим радиоактивные вещества, п. 5.3.4. СанПиН 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)».

В ходе санитарно-эпидемиологической экспертизы установлено:

Образец отобран заказчиком.

Образец доставлен заказчиком.

Отклонения, допущенные при отборе, транспортировании, хранении образцов (проб): -.

Лабораторные испытания проведены в ИЛЦ ФБУЗ «ЦГиЭ в РО» (уникальный номер записи об аккредитации в реестре аккредитованных лиц RA.RU.510114. Дата внесения в реестр сведений об аккредитованном лице в реестр 09.09.2016г.).

Экспертное заключение № 01.4-06/6193 от 29.08.2022 г.	Общее количество страниц: 2
	Страница: 1
Настоящее экспертное заключение подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия органа инспекции ФБУЗ "ЦГиЭ в РО"	

Выводы: шлак Новочеркасской ГРЭС (фирма-изготовитель: -), отобранный заказчиком по адресу: РФ, Ростовская область, г. Новочеркасск, Новочеркасская ГРЭС, соответствует требованиям п.12 Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Глава II. Раздел 11. Требования к продукции, изделиям, являющимся источником ионизирующего излучения, в том числе генерирующего, а также изделиям и товарам, содержащим радиоактивные вещества», п. 5.3.4. СанПиН 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)», по значению эффективной удельной активности ($A_{эфф}$) природных радионуклидов, относится к I-му классу строительных материалов, и может быть использована для всех видов строительства, в том числе в жилых и общественных зданиях.

Экспертное заключение распространяется на образец, прошедший лабораторные испытания.

Врач по общей гигиене
отделения радиационной гигиены
и экспертизы физических факторов
отдела санитарно-эпидемиологической
инспекционной деятельности

А.С. Галушкин

Экспертное заключение № 01.4-06/6193 от 29.08.2022 г.	Общее количество страниц: 2
Настоящее экспертное заключение подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия органа инспекции ФБУЗ "ЦГиЭ в РО"	Страница: 2

Приложение Г

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ООО НПП

«Ростовская буровая компания»

Нагибин А.В.

«27» 11 2023 г.

АКТ АПРОБАЦИИ

Мы, нижеподписавшиеся, главный инженер ООО НПП «Ростовская буровая компания» Семиков Е. А. и инженер лаборатории «Рециклинг отходов топливной энергетики» (РОТЭ) ФГБОУ ВО «ЮГРПУ (НПИ) имени М. И. Платова» Чумаков А. А., составили настоящий акт о том, что разработанные в ФГБОУ ВО «ЮГРПУ (НПИ) имени М. И. Платова» в рамках кандидатской диссертации инженера лаборатории РОТЭ Чумакова А. А. алюмосиликатные пропанты на основе бурового шлама (буровой шлам – 83 мас. %, стеклбой марки БТ-1 – 17 мас. %, технический глинозем марки ГК (сверх 100) – 5 мас. %, порошок фторида натрия (сверх 100) – 4 мас. %), прошли испытания в специализированной лаборатории, в ходе которых были установлены следующие характеристики: рабочая фракция – 12/18 (96,2 %), насыпная плотность – 1740 кг/м³, сопротивление при раздавливании – 20,2 %, растворимость в смеси HCl : NH₄NF – 2,6 %, растворимость в соляной кислоте – 0,4 %, округлость/сферичность – 0,8/0,9. По результатам исследований планируется использование разработанных пропантов на Леоновском газоконденсатном месторождении (Тарасовский район, Ростовская область), с целью повышения его нефтеотдачи.

Главный инженер

ООО НПП «Ростовская

буровая компания»

Семиков Е.А.

Инженер лаборатории РОТЭ

ФГБОУ ВО «ЮГРПУ (НПИ)

имени М.И. Платова»

Чумаков А.А.

Приложение Д

Общество с ограниченной ответственностью научно-производственное
предприятие «Ростовская буровая компания»
ИНН/КПП 6165150175/610201001
346720, Ростовская область, Аксайский р-н, г Аксай, Промышленная ул, ба
Тел.: +7(989)711-83-33

УТВЕРЖДАЮ:

Директор ООО НПП

«Ростовская буровая компания»

Нагибин А.В.



«12» мая 2024 г.

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
НА ТЕХНОЛОГИЮ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПРОПАНТОВ
НА ОСНОВЕ БУРОВОГО ШЛАМА**

РАЗРАБОТАНО:

Науч. руков.: д-р техн. наук, проф.

_____ Е.А. Яценко

«13» мая 2024 г.

Исполнитель: инженер лаборатории РОТЭ

_____ А.А. Чумаков

«13» мая 2024 г.

Новочеркасск

2024

Приложение Е

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2823725**Состав для получения алюмосиликатного проппанта**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова" (RU)*

Авторы: *Яценко Елена Альфредовна (RU), Чумаков Андрей Алексеевич (RU)*

Заявка № **2023134600**Приоритет изобретения **22 декабря 2023 г.**Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **29 июля 2024 г.**Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **22 декабря 2043 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат: 42916690fe3853164ba196f683673b4aa7
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 19.06.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов