

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Белгород – 2024

Работа выполнена на кафедре «Общая химия и технология силикатов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

Научный руководитель:

Яценко Елена Альфредовна

доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Общая химия и технология силикатов»

Официальные оппоненты:

Пучка Олег Владимирович

доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», заведующий кафедрой «Стандартизация и управление качеством»

Котляр Владимир Дмитриевич

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», заведующий кафедрой «Строительные материалы»

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Защита состоится «5» декабря 2024 года в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.276.01 при ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» по адресу: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, д. 46, ауд. 214

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БГТУ им В.Г. Шухова и на сайте: https://gos_att.bstu.ru/dis/Chumakov

.

Автореферат разослан «27» сентября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.т.н.



В.А. Полуэктова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 нефтеносный 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 глинозёмом марки ГК и фторидом натрия, и получение на их основе пропантов, обладающих повышенными качественными характеристиками.

Цель работы: разработка ресурсосберегающей технологии алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения.

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), повышению прочности пропантов до 43,5 МПа.

Выявлено влияние легкоплавкой добавки фторида натрия на процессы структурообразования алюмосиликатных пропантов, заключающееся 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 муллито-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, модифициро-

ванного 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 рентгено-спектрального 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 микроструктуры алюмосиликатных пропантов в зависимости от типа (упрочняющие и легкоплавкие) и вида (технический глинозем, 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 бу-

ровая 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении аргументирована актуальность темы диссертации, представлены цель и задачи работы, а также научная новизна, теоретическая и практическая ценность исследования. Кроме того, описаны процесс апробации и внедрения полученных результатов и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ использования расклинивающих материалов в нефтедобывающей отрасли. Проанализированы виды и свойства расклинивающих материалов (пропантов). Изучены мировые и российские разработки составов алюмосиликатов. Уделено внимание теоретическим сведениям в области синтеза гранул пропантов из техногенных отходов.

Во второй главе описаны объекты исследований и методики для изучения физико-химических и физико-механических свойств синтезированных на основе буровых шламов алюмосиликатных пропантов.

Идея создания ресурсосберегающей технологии производства алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама возникла из-за проблем, связанных с загрязнением окружающей среды техногенными отходами и использованием дорогостоящего сырья (бокситов, каолинитов и т. д.) в стандартных технологиях производства пропантов.

На основе этого была выявлена **научная гипотеза** о том, что буровой шлам может быть использован в качестве основного сырья для производства алюмосиликатных пропантов с улучшенными характеристиками. В процессе плавления легкоплавких добавок образуется расплав, который влияет на формирование структуры обжигаемого пропанта. В результате увеличения количества расплава происходит рекристаллизация и активное образование зародышей силикатных

минералов, что, в свою очередь, оказывает влияние на технологические свойства синтезируемого алюмосиликатного пропанта.

В третьей главе представлены результаты исследований по определению физико-химических, радиологических и технологических характеристик буровых шламов Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений. Ниже в таблице 1 приведен химический состав буровых шламов.

Таблица 1 – Химический состав буровых шламов

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

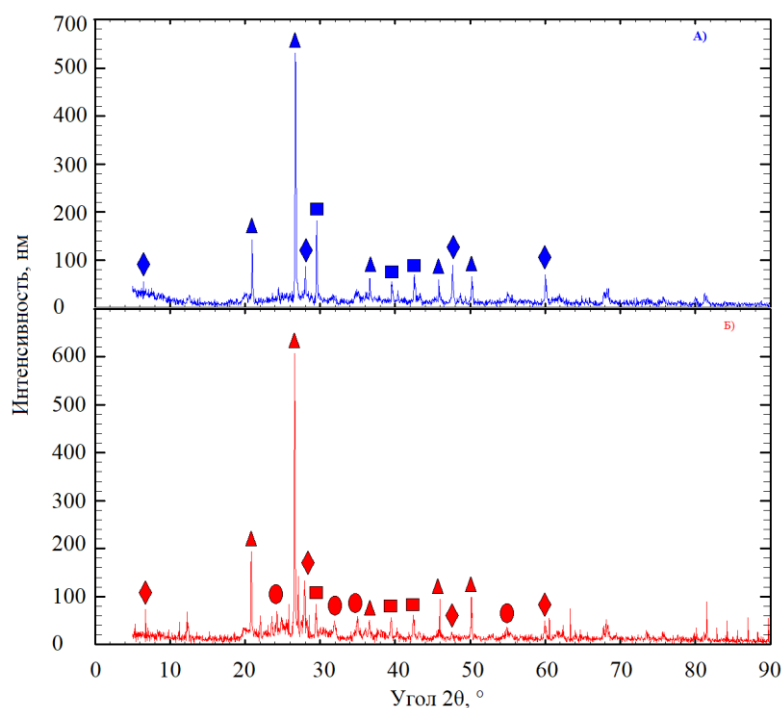


Рисунок 1 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма буровых шламов нефтяных месторождений: А) Морозовского; Б) Восточно-Чумаковского: Δ – β -кварц, $\square$ – кварцит (CaCO₃), $\diamond$ – каолинит (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O), $\circ$ – барит (BaSO₄)

Анализ фазового состава буровых шламов (рисунок 1) показал, что в буровом шламе Морозовского нефтяного месторождения преобладают такие фазы, как β -кварц, карбонат кальция и каолинит. В то же время в буровом шламе Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения основными фазами являются β -кварц, карбонат кальция, каолинит и барит.

В ходе радиологических исследований установлено, что удельная эффективная активность природных радионуклидов Ra-226, Th-232, K-40 для бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения составляет (89 ± 14) Бк/кг, а для бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – (108 ± 14) Бк/кг.

Таким образом, выбранные буровые шламы считаются малоопасными отходами IV класса (до 740 Бк/кг) и могут быть применены без ущерба для окружающей среды и здоровья людей.

Также были изучены технологические характеристики буровых шламов в соответствии с ГОСТ 21216-2014 «Сырьё глинистое. Методы испытаний». Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Технологические характеристики буровых шламов

Буровой шлам нефтяного месторождения	Характеристики буровых шламов			
	Влажность, W, %	Истинная плотность (средняя), ρ , кг/м ³	Число пластичности, ЧП, %	Гранулометрический состав, мас. %
Морозовского	35-40	1950	4,6	Фракция более 1,0 мм – 46,0 Фракция 0,05-1,0 мм – 39,1 Фракция менее 0,05 мм – 14,9
Восточно-Чумаковского	35-40	2450	7,6	Фракция более 1,0 мм – 46,7 Фракция 0,05-1,0 мм – 39,5 Фракция менее 0,05 мм – 13,8

Для определения оптимального состава были изготовлены модельные образцы в форме кубиков массой 10 г методом полусухого прессования под давлением 5 МПа. Обжиг образцов проводился в холодной печи, которая затем нагревалась со скоростью 15–16 °С/мин в течение 70 минут с последующей выдержкой при максимальной температуре в течение 30 минут.

В качестве сырья выбран буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения, который превосходит по прочности (10,5 МПа) образцы на основе бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения (9,9 МПа). Разработка Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения продолжается, что позволит беспрепятственно получать буровой шлам.

Исследования серии А показали, что технический глинозём марки ГК оптимально упрочняет образцы до 30,8 МПа (А5.5), способствуя образованию кристаллов волластонита ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) и первичного муллита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Для достижения такой прочности необходимо вводить 5,0 мас. % глинозёма в сырьевую смесь. Однако повышение содержания Al_2O_3 увеличивает температуру обжига примерно на 50 °С, что недопустимо. Поэтому нужно подобрать флюсующие добавки.

В качестве перспективных плавней были выбраны: порошок гидроксида натрия, порошок стекла марки БТ-1 и порошок NaF. Введение 20 мас. % порошка стекла повышает прочность до 43,5 МПа, но этого недостаточно. Поэтому дополнительно был выбран порошок NaF, который при введении его в количестве 4 мас. %, способствует повышению прочности до 64,8 МПа.

В серии Б4 в основную массу бурового шлама и стеклобоя марки БТ-1 ввели технический глинозём и фторид натрия. В результате обжига образуется достаточное количество расплава. Прочность образцов на основе этого состава (Б4.3) составляет 73,6 МПа. Увеличение содержания фторида натрия на 0,5 мас. % приводит к ещё большему количеству расплава. В ходе обжига образцов состава Б4.4

в расплаве происходит плавление кристаллов волластонита, муллита и кварца, что приводит к последующему вспениванию образцов.

Таким образом, результаты подбора оптимального можно свести в таблицу 3, приведенную ниже.

Таблица 3 – Показатели прочностных характеристик в зависимости от модификации состава

Шифр состава	Содержание компонентов в составе, мас. %	Средняя прочность, МПа	Средняя плотность, кг/м ³
A0	Буровой шлам – 100	10,5	1425
A5.5	Буровой шлам – 95, технический глинозем марки ГК – 5	30,8	1668
B2.2	Буровой шлам – 95, технический глинозем марки ГК – 5, стеклобой марки БТ-1 (сверх 100) – 20	43,5	1959
B3.4	Буровой шлам – 95, технический глинозем марки ГК – 5, стеклобой марки БТ-1 (сверх 100) – 20, порошок NaF (сверх 100) – 4	60,3	2095
B4.3	Буровой шлам – 83, стеклобой марки БТ-1 – 14, технический глинозем марки ГК (сверх 100) – 5, порошок NaF (сверх 100) – 4	73,6	2284
B4.4	Буровой шлам – 80, стеклобой марки БТ-1 – 20, технический глинозем марки ГК (сверх 100) – 5, порошок NaF (сверх 100) – 4,5	41,2	1560

Из таблицы 3 видно, что с увеличением содержания добавок средняя плотность и прочность образцов возрастают. Максимальные значения составляют 73,6 МПа и 2284 кг/м³ для оптимального состава Б4.3. Однако повышение содержания порошка фторида натрия с 4,0 до 4,5 мас. % приводит к снижению плотности до 1560 кг/м³ и прочности до 41,2 МПа из-за вспенивания образца. Внешний вид модельных образцов составов представлен на рисунке 3.

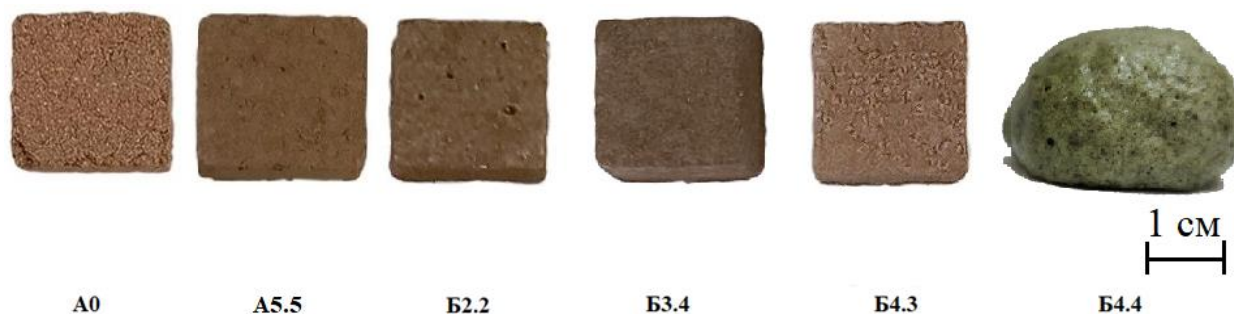


Рисунок 3 – Внешний вид модельных образцов

В четвертой главе описаны результаты изучения физико-химических процессов, которые происходят при обжиге гранул алюмосиликатных пропантов. Также в этой главе представлена технология синтеза алюмосиликатных пропантов и анализ физико-механических свойств полученных гранул.

На рисунке 4 приведены результаты дериватографических исследований пропантов оптимального состава Б4.3. На дериватограмме состава Б4.3 заметны интенсивные пики образования метакеолина (583,10 °С), α -кварца (600,08 °С) и декарбонизации CaCO_3 (881,04 °С). Такая интенсивность характеризуется активным расплавлением добавок-плавней в следующих интервалах температур 399-511 °С, 688-795 °С и 918-952 °С, способствующих рекристаллизации из расплава волластонита (861,95 °С) и активную муллитизацию, которая начинается

при 795,23 °С и продолжается вплоть до 918,62 °С. Протекание жидкофазовых реакций, в результате которых образуются волластонит и муллит, способствует достижению образцом оптимального значения максимальной прочности – 73,6 МПа.

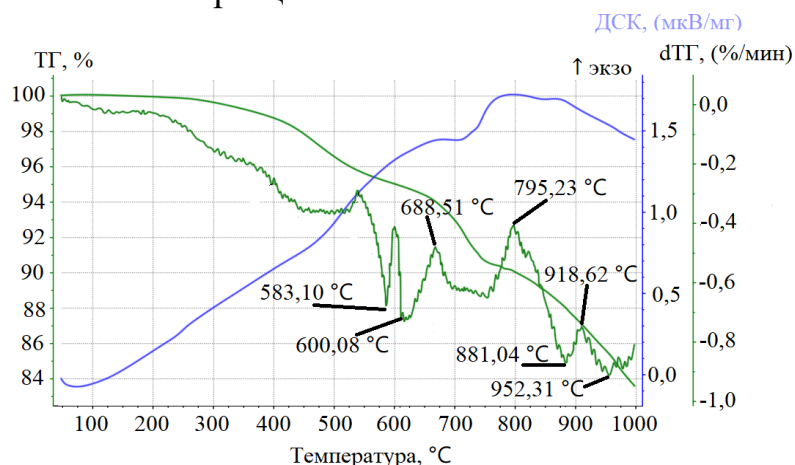


Рисунок 4 – Результаты дериватографических исследований состава Б4.3

ли проведены рентгенографические исследования. Ниже на рисунке 5 приведена рентгенограмма состава Б4.3.

Это связано с тем, что силикаты, которые образуются в процессе, имеют игольчатое строение кристаллов. В структуре материала они переплетаются между собой, создавая армированный каркас, который постепенно цементируется образующимся расплавом.

Для подтверждения определенных фазовых превращений при обжиге образцов оптимального состава были

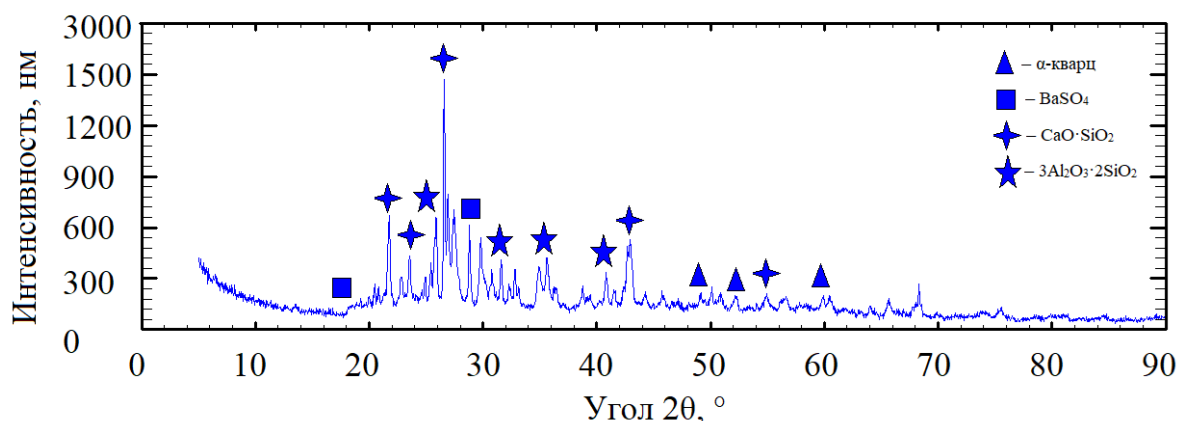


Рисунок 5 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма оптимального состава Б4.3

Рентгенограмма оптимального состава характеризуется наличием галло в интервале 19-60°, которое характеризует активное образование расплава при обжиге, что подтверждает наличие областей расплава на дериватограмме состава. Основные фазы в составе Б4.3: α-кварц, барит, волластонит и муллит. Барит содержится в буровом шламе Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения. Из-за высокой температуры плавления (1580 °С) он не реагирует с SiO₂ и не образует силикаты бария. Присутствие фаз волластонита и муллита подтверждается пиками на дериватограмме, которые характеризуют их формирование.

Для подтверждения армирующего влияния кристаллов волластонита и муллита необходимо изучить микроструктуру пропантов оптимального состава Б4.3 (рисунок 6).

В структуре пропанта обнаружено большое количество игольчатых кристаллов волластонита и муллита (рисунок 6). Они переплетаются между собой, создавая армирующий эффект.

В структуре также присутствует стеклофаза, которая образовалась при плавлении стекла и фторида натрия и заполнила пустоты между кристаллами. Таким образом, благодаря взаимодействию кристаллов муллита и волластонита с

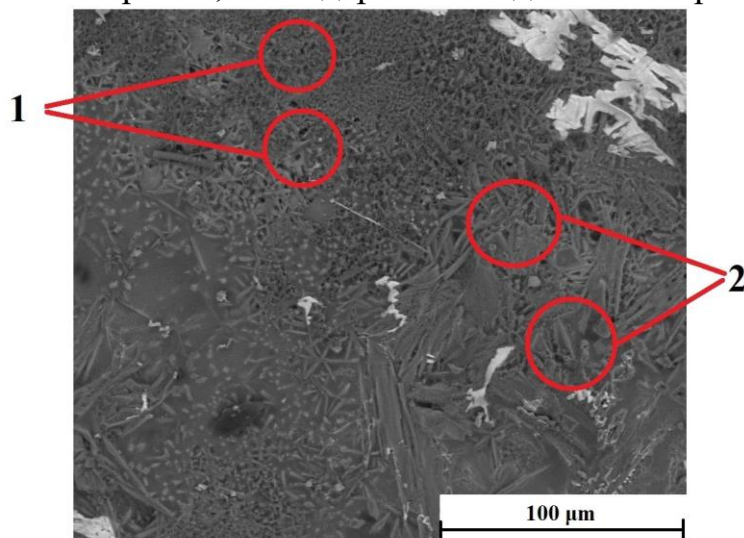


Рисунок 6 – Фотография микроструктуры алюмосиликатных пропантов на основе оптимального состава Б4.3 при увеличении $\times 1000$: 1 – волластонит ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), 2 – муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

расплавом, был сформирован прочный каркас, который обеспечил образцам высокую прочность – 73,6 МПа.

Дополнительно были проведены расчеты количества фаз в каждом составе (таблица 3), результаты которых представлены ниже в таблице 4.

Как следует из таблицы 4, постепенное добавление модифицирующих добавок влияет на количество фаз, которые непосредственно определяют прочность пропантов.

Таблица 4 – Количественное распределение фаз в образцах

Фаза	Содержание фаз в образцах, %					
	А0	А5.5	Б2.2	Б3.4	Б4.3	Б4.4
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

Ниже на рисунке 7 приведена графическая зависимость изменения содержания фаз. Введение добавок-плавней в виде стеклобой марки БТ-1 и порошка фторида натрия способствует увеличению количества волластонита и муллита и повышению количества стеклофазы. Для получения образца с максимальной прочностью (состав Б4.3) требуется 43,98 % стеклофазы, которая будет способствовать цементированию каркаса, образуя прочную стеклокристаллическую структуру.

Для изучения технологических характеристик была создана технология производства алюмосиликатных пропантов, которая включает следующие этапы: сушка при 105 °С; дробление и тонкий помол компонентов; отвешивание и смешение (буровой шлам, стеклобой, технический глинозём, фторид натрия); грануляция; обсыпка тонкодисперсным каолином; обжиг во вращающейся печи при температуре 1100 °С в течение 20 минут; итоговый рассев по фракциям.

Исследования характеристик пропантов на основе бурового шлама и модифицирующих добавок проводились в соответствии с ГОСТ Р 51761-2013. Результаты представлены в таблице 5.

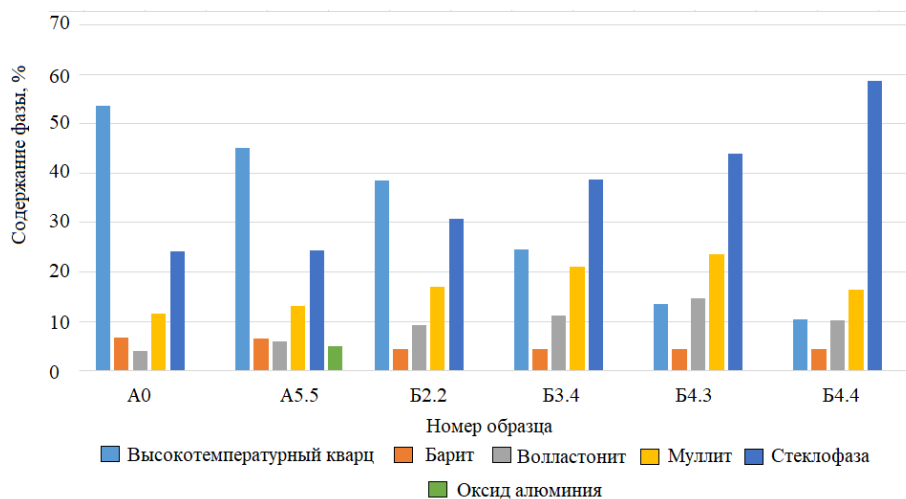


Рисунок 7 – Содержание фаз в составах в зависимости от типа и вида добавки

Как видно из таблицы 5, разработанные алюмосиликатные пропанты на основе бурового шлама обладают повышенными характеристиками и могут быть рекомендованы для использования их на нефтегазовых месторождениях, основной способ добычи которых горизонтальное бурение с гидравлическим разрывом пласта.

В пятой главе представлены результаты исследований по разработке промышленной технологии алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама и модифицирующих добавок, а также расчёт экономической эффективности. Проведено сравнение полученных пропантов с промышленными.



Рисунок 8 – Обоженные гранулы алюмосиликатных пропантов

Таблица 5 – Свойства разработанных пропантов

Характеристика, ед. измер.	Полученное значение	Требования по ГОСТ Р 51761-2013 «Пропанты алюмосиликатные. Технические условия»
Рабочая фракция (остаток, мас. %)	12/18 (96,2)	12/18 (не менее 90,0 мас. %)
Насыпная плотность, кг/м ³	1740	Не более 1900 кг/м ³
Сопротивление раздавливанию при усилии 68,9 МПа, %	20,2	Не более 25 %
Растворимость в смеси соляной и фтороводородистой кислот, %	2,6	Не более 8,0 %
Сферичность/округлость, условные единицы	0,8/0,9	Не менее 0,7/0,7
Растворимость в соляной кислоте, %	0,4	Не более 1,0 %

Апробация результатов диссертационных исследований проводилась в ООО НПП «Ростовская буровая компания». Испытания свойств разработанных пропантов показали следующие результаты: 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. Разработанные пропанты могут быть рекомендованы для повышения нефтеотдачи Леоновского газоконденсатного месторождения.

Ниже на рисунке 9 представлена аппаратурно-технологическая схема синтеза алюмосиликатных пропантов.

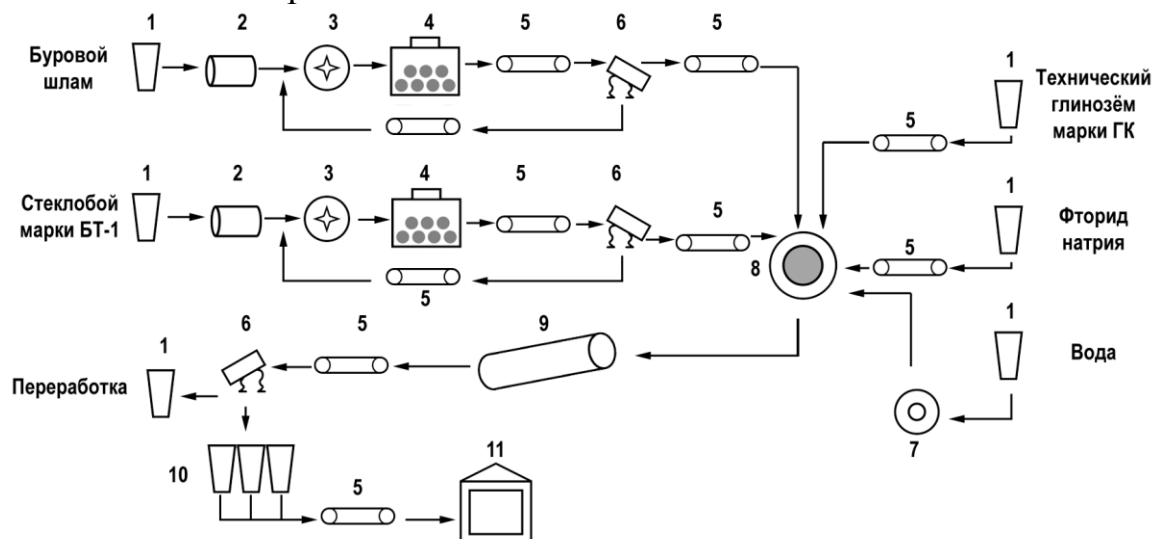


Рисунок 9 – Обобщенная технологическая схема синтеза алюмосиликатных пропантов: 1 – накопительный бункер; 2 – сушилка барабанная марки С-0,15; 3 – молотковая дробилка марки МПС-150; 4 – мельница шаровая непрерывного действия марки МШН-2; 5 – ленточный питатель типа ПЛ; 6 – вибрационный грохот легкого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

Для оценки экономической эффективности проведенных исследований необходимо было провести соответствующие расчеты, результаты которых приведены ниже в таблице 6.

Таблица 6 – Оценка экономической эффективности разработанной технологии алюмосиликатных пропантов

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

Показатели экономико-технической эффективности, такие как срок окупаемости (2 года), чистый дисконтированный доход в размере 46 235 626,59 рублей, индекс доходности проекта 7,45 и проектная фондоотдача 1,4, свидетельствуют о том, что данный инвестиционный проект является жизнеспособным.

Кроме этого проводилось сравнение себестоимости и технологических характеристик разработанных пропантов с аналогами (таблица 7).

Таблица 7 – Сравнение разработанных пропантов с аналогами

Производитель	Характеристика, ед. измер.						
	Стоимость, руб., за 1 тонну	Рабочая фракция, (остаток, мас. %)	Насыпная плотность, кг/м ³	Сопротивление раздавливанию при усилии 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 Propanant (Россия)	2,6 млн	12/18 (95,3)	1760	22,1	6,7	0,8/0,8	0,6
ООО «ВЕЛЛПР ОП» (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 Proppants (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

Как видно из сравнительной таблицы 7, стоимость разработанных алюмосиликатных пропантов сопоставима с аналогами на рынке. Это означает, что алюмосиликатные пропанты, изготовленные из бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения, обладают такими же улучшенными технико-эксплуатационными характеристиками, как и рыночные пропанты из природных сырьевых материалов. Благодаря этому они могут быть использованы при добыче нефти на всей территории Южного федерального округа.

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 аппаратурно-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.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

*В журналах, входящих в перечни рецензируемых научных изданий и международных реферативных баз данных, рекомендованных
ВАК при Минобрнауки России:*

1. **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. (DOI: 10.17213/1560-3644-2024-1-119-127, K2).

2. **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. (DOI: 10.17213/1560-3644-2023-4-131-141, K2);

3. **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. (DOI: 10.17213/1560-3644-2022-2-40-46);

4. *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. – № 8. – P. 49-53. (DOI: 10.17580/chm.2021.08.09, Scopus Q2, CA (pt));

В изданиях, индексируемых в базе данных Scopus и Web of Science:

5. *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, D.A. Golovko, N.S. Goltzman // *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. (DOI: 10.1007/978-3-031-21120-1_46, Scopus Q4).

6. *Yatsenko, E.A.* Research of the Possibility of Using Glass and Sodium Hydroxide for Synthesis of Aluminum Silicate Propants 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. (DOI: 10.4028/p-mm175, Scopus Q4);

7. *Yatsenko, E.A.* Research on the synthensis of proppants applied for oil production by the method of hydraulic facing / E.A. Yatsenko, B.M. Goltsman, **A.A. Chumakov**, N.A. Vilbitskaya, Li Wensheng // *Materials Science Forum*. – 2021. – Vol. 1037. – P. 181-188. (DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1037.181, Scopus Q4);

8. *Yatsenko, E.* Prospects for the use of drilling slurries for the synthesis of aluminosilicate propants / E. Yatsenko, A. Tretyak, **A. Chumakov**, D. Golovko // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 38, Part 4: International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment 2020 (ICMTMTE 2020), Sevastopol; Russian Federation; 7-11 September 2020. – P. 1886-1888. (DOI: 10.1016/j.matpr.2020.08.575, Scopus Q3);

В сборниках трудов научных конференций:

9. **Чумаков, А.А.** Алюмосиликатный проппант / 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.

10. **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: СПбГУ, 2022. – Т. 3. – С. 305-308.

11. **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: СПбГУ, 2023. – Т. 2. – С. 164-167.

12. **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.

13. **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.

14. **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.

15. **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.

16. **Яценко, Е.А.** Влияние добавки песка на прочностные характеристики алюмосиликатного пропанта на основе бурового шлака 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.

17. **Чумаков, А.А.** Влияние модифицирующих добавок на свойства алюмосиликатных пропантов, полученных на основе буровых шламов // Студенческая научная весна – 2021: материалы региональной науч.-техн. конф. (конкурса науч.-техн. работ) студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Рост. обл., г. Новочеркасск, 13-14 мая 2021 г. – Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2021. – С. 181.

18. **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.

19. **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. – Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2020. – С. 174-175.

Объекты интеллектуальной собственности:

20. Пат. № 2823725 РФ С1 МПК В09В 3/40 Состав для получения алюмосиликатного пропанта / Е. А. Яценко, **А. А. Чумаков**; заявитель и патентообладатель ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова; № 2023134600, заявл. 22.12.2023; опубл. 29.07.2024. Бюл. № 22. – 9 с.

ЧУМАКОВ АНДРЕЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

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

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 20.09.2024
Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1,07. Тираж 150 экз. Заказ №46-0508.

Отпечатано в издательстве ИД «Политехник»
346428, г. Новочеркасск, ул. Первомайская, 166
idp-npi@mail.ru