

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Институт политехнический
Факультет материаловедения и металлургических технологий
Кафедра пирометаллургических процессов

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент

д.т.н., профессор

(должность)

_____ / А.Д. Дрозин _____ /

(подпись)

(И.О.Ф.)

« _____ » _____ 2018 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

И.о. заведующего кафедрой,

к.т.н.

_____ / П.А. Гамов _____ /

« _____ » _____ 2018 г.

Исследование возможности использования металлургических шлаков для получения
расклинивающего агента (пропанта)

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–22.04.02.2018.145 ПЗ ВКР

Консультант

к.т.н., доцент

(должность)

_____ / А.Д. Поволоцкий _____ /

(подпись)

(И.О.Ф.)

« _____ » _____ 2018 г.

Руководитель работы

д.т.н., профессор

(должность)

_____ / В.Е. Роцин _____ /

(подпись)

(И.О.Ф.)

« _____ » _____ 2018 г.

Автор работы

студент группы П-241

_____ / Г.А. Адилев _____ /

(подпись)

(И.О.Ф.)

« _____ » _____ 2018 г.

Нормоконтролер

к.т.н., доцент

(должность)

_____ / С.П. Салихов _____ /

(подпись)

(И.О.Ф.)

« _____ » _____ 2018 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	4
1.1 Назначение и применение пропантов.....	4
1.2 Свойства и характеристика пропантов.....	5
1.3 Классификация пропантов.....	7
1.4 Технологические особенности производства пропантов.....	8
1.5.1 Характеристика системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$	13
2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	16
2.1 Рентгенспектральный микроанализ.....	16
2.2 Определение кажущейся плотности и водопоглощения обожженных образцов.....	16
2.3 Определение сопротивления пропантов к раздавливанию.....	18
2.4 Определение сферичности и округлости пропантов.....	19
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЕ ПРОПАНТОВ ИЗ ДОМЕННОГО ШЛАКА.....	21
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	27
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	28

ВВЕДЕНИЕ

Слова "керамика" происходит из древнегреческого языка (κέρραμος – глина.). Под этим словом подразумевают изделия, полученные из неорганических веществ с различными минеральными добавками.

Среди керамических изделий особое место занимают магний-силикатные керамические изделия разной плотности, имеющие высокую огнеупорность, химическую стойкость и повышенную прочность. Строгие требования к керамическим изделиям требуют необходимость увеличения доли керамики из синтетического сырья. .

Одно из многообещающих направлений использования керамики это расклинивающие агенты, так называемые пропанты использующиеся при осуществление операции гидравлического разрыва пласта (ГРП) для повышения нефтеотдачи пластов.

Расклинивающий агент (пропант) не допускает смыкания трещины разрыва, следовательно, он должен иметь высокие показатели эксплуатационных свойств. В действительности, расклинивающие агенты (пропанты) на основе каолинов и огнеупорных глин обладают невысокой прочностью, поскольку имеют высокое содержание стекловидной фазы и потерю массы, но при прокаливании их стойкость улучшается.

Основным направлением для получения высокопрочного пропанта является повышение содержания кристаллической фазы и понижение содержания стеклообразующих компонентов в изделии, подбор добавок, которые могли бы обеспечивать минимальную пористость после обжига.

Зарубежная и отечественная практика получения расклинивающего агента. Свидетельствует, что основные трудности, с которыми сталкиваются при создании керамических пропантов, не зависят от их разновидности, а обусловлены требованиями, предъявляемыми к эксплуатационным свойствам

пропанта к которым относятся такие свойства, как сохранение малых значений насыпной плотности при высокой прочности.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Назначение и применение пропантов

Пропант в переводе с англ. «propping agent» — «расклинивающий агент» — материал в виде мелких гранул, который используется для повышения дебета скважин при операции гидроразрыва пласта (ГРП) в нефтедобывающей промышленности. Служит для заполнения (предотвращения смыкания) трещин.

Гидравлический разрыв пласта (ГРП) – это расклинивающее воздействие на нефтеносный пласт, вследствие которого порода разрушается по плоскостям минимальной прочности под действием давления, создаваемого при заполнение жидкости в скважину разрыва. Вследствие давления жидкости трещина раздвигается и соприкасается с местами повышенной проницаемости и с естественными трещинами, не достигнутыми скважиной. В появившиеся трещины разрыва подают гранулированный расклинивающий агент (пропант), заполняющий трещины в раскрытом состоянии после снятия давления.

Пропанты представляют собой прочные мелкие гранулы (0,5 до 1,2 мм.). В качестве пропантов используются различные материалы; из них наиболее часто природный песок (в естественном виде или с полимерным покрытием) и керамические пропанты. Увеличение потребления пропантов, вызванное расширением добычи нефти, обуславливает разработку продуктов с заданными показателями плотности, прочности, округлости, а также изделий со специфическими свойствами. В частности, для лучшей проницаемости пропантового слоя на поверхности гранул создают выступы; для снижения насыпной плотности внутри каждой гранулы создают поры определенного размера [1].

Более 85% пропантов, используемых в настоящее время, представляют собой рассеянный до определенных фракций кварцевый песок, который

добывается на природных месторождениях, а также песок с полимерным покрытием. Но в связи с истощением легкодоступных запасов нефти компании интенсифицируют разработку труднодоступных нефтяных полей, что приводит к более широкому применению высокопрочных керамических пропантов с повышенными показателями сферичности. Однако, этих показателей пропанта недостаточно для увеличения извлечения нефти. Так как после проведения ГРП степень извлечения в большой мере определяется проницаемостью слоя пропантов, к пропантам предъявляют дополнительные требования - он должен быть термостойкими, химически инертными, экологически чистыми.

Условия работы диктуют главные эксплуатационные характеристики пропанта, которые должны препятствовать воздействию агрессивных сред: растворов солей, кислых газов, выдерживать высокие давления пластов, а также обеспечивать высокую скорость проникновения добываемой нефти сквозь слой пропантов. В последнее время на рынке расклинивающих материалов наметилась тенденция увеличения доли пропантов, изготовленных из магнийсиликатного сырья. Это вызвано дешевизной и доступностью сырья, а также тем, что по основным эксплуатационным свойствам (степени сферичности, округлости, прочности при раздавливании, плотности, проницаемости, растворимости в кислотах и запыленности) они не уступают, а зачастую превосходят другие виды расклинителей.

1.2 Свойства и характеристика пропантов

Согласно международному стандарту качество пропанта определяется такими показателями как сферичность и округлость, растворимость в кислотах, насыпная плотность, сопротивление раздавливанию. К физическим характеристикам пропанта относятся такие параметры как размер гранул, гранулометрический состав и прочность [2].

Прочность является одним из главных критериев при подборе пропантов для определенных пластовых условий с намерением обеспечивать длительную проводимость трещины на глубине залегания пласта. В глубоких скважинах

образуются преимущественно вертикальные трещины, поскольку горизонтальные трещины имеют минимальное напряжение. С глубиной напряжение минимальных горизонтальных трещин повышается приблизительно на 19 МПа/км. Поэтому по глубине скважины пропанты используют в следующих областях: естественные пески — до 2500 м; пропанты не высокой прочности — до 3500 м; пропанты с высокой прочностью — выше 3500 м.

Так же известно, что применение пропантов невысокой прочности экономически целесообразно и на глубинах менее 2500 м. Пропанты не высокой прочности являются керамическими пропантами плотностью 2,7 - 3,3 г/см³ их применяют при напряжении сжатия до 69 МПа.

Наиболее часто используемые пропанты имеют размеры гранул 0,425 - 0,85 мм, реже 0,85 - 1,7 мм, 0,85 - 1,18 мм, 0,212 - 0,425 мм. Подбор требуемого размера пропанта определяется целым комплексом факторов. Поскольку чем крупнее размер зерна, тем большей проницаемостью обладает пропант в трещине.

Однако применение пропанта в крупных фракциях сопряжено с дополнительными проблемами при его переносе в трещине пласта. С увеличением размеров пропант снижается их прочность. Кроме того, использование пропанта более мелкой фракции в слабосцементированных коллекторах предпочтительно, так как за счет выноса из пласта мелкодисперсных частиц упаковка более крупной фракции пропанта постепенно засоряется и ее проницаемость снижается. Плотность, фильтрационное сопротивление упаковки пропанта в трещине зависит от сферичности и округлости гранул, а также к этому можно отнести степень разрушения гранул под действием горного давления. Перенос и расположение пропанта вдоль трещины определяется плотностью пропанта. Пропанты, обладающие высокой плотностью, труднее поддерживаются во взвешенном состоянии в жидкости разрыва при их переносе по длине трещины. В последнее время иностранные фирмы стали изобретать более облегченные

пропанты, обуславливающие пониженную плотность [3].

1.3 Классификация пропантов

Поскольку в 1947 году была проведена первая операция по разрыву с использованием расклинивающего агента из кварцевого песка, многие материалы использовались в качестве расклинивающих наполнителей, включая корпуса грецкого ореха, натуральный песок, стекло, песок с покрытием из смолы, спеченный боксит и каолин, плавленный цирконий. Общий песок, извлеченный из реки Арканзас, был впервые введен в качестве пропанта для гидравлического разрыва в 1947 году. Даже сейчас песчинки и керамические пропанты являются двумя наиболее распространенными расклинивающими агентами в процессах разрыва.

1 Песок (песок песка / кварцевый песок) «Песок», «Фракционный песок» или «кварцевый песок» состоит из обработанного и градуированного кварцевого песка с высоким содержанием кремнезема. Так как Stanolind Oil провела первый экспериментальный трещин на месторождении Хьюгтон с использованием песка из реки Арканзас в 1947 году, песок оставался наиболее часто используемым расклинивающим наполнителем для процесса гидравлического разрыва из-за экономических преимуществ. Как правило, песок не используется в чистом виде без обработки. Для обеспечения оптимальной производительности он подвергается дальнейшей обработке. Эти процессы включают извлечение материала из отложений на кварцевом песке, дробление, промывку, очистку, сушку и калибровку зерен песка. Есть два основных типа песка ГРП: белый песок и коричневый песок. Большинство белых песков добывается из геологических образований, найденных в Среднем Западе США. Из-за их светлого цвета (из-за небольшого количества примесей) эти пески часто называют белым песком. Коричневый песок не содержит такой высокий процент кремнезема, как белый песок. Его коричневатый цвет обусловлен более высоким содержанием примесей, что делает его более дешевым и более склонным к дроблению при более низком напряжении.

2 Керамические расклинивающий агенты. Поскольку песок не способен выдерживать высокие замыкающие напряжения, на рынок были введены более прочные керамические пропанты. Керамические пропанты изготавливают из спеченного боксита, каолина, силиката магния или смесей бокситов и каолина. По сравнению с кварцевым песком керамический пропант имеет более высокую прочность и обладает большей устойчивостью к раздавливанию, особенно там, где напряжения закрытия превышают 8000-10 000 фунтов на квадратный дюйм. Кроме того, он более однородный по размеру и форме и имеет более высокую сферичность и округлость, что обеспечивает более высокую пористость и проницаемость слоя расклинивающего наполнителя. Кроме того, керамический расклинивающий наполнитель имеет самую высокую термическую и химическую стабильность, что может свести к минимуму диагенез. Все эти свойства способствуют его более высокой проводимости как в краткосрочной, так и в долгосрочной перспективе внутри трещины. Будучи спроектированным продуктом с более сложным производственным процессом, керамический пропант является более дорогостоящим, чем песок без покрытия или смолы. Керамические пропанты можно разделить на три широкие классификации, основанные на их плотности, а именно: легкая керамика, керамика с промежуточной плотностью и высокоплотная керамика. Содержание оксида алюминия в керамических расклинивающих наполнителях хорошо коррелирует с прочностью гранул и плотностью расклинивающего наполнителя [4].

1.4 Технологические особенности производства пропантов

Технологический процесс получения керамических пропантов выполняется в семь основных стадий – это кальцинирование, измельчение, тонкий помол, грануляция, обжиг, распределение по фракциям и упаковка .

Кальцинация – это получение новых свойств керамики путём удаления летучих примесей нагреванием до высоких температур (не достигая точки плавления). В барабанной вращающейся печи при температуре производят

термическую обработку каолина. При нагревание до 980°C происходит испарение молекул воды, тем самым увеличивая массовую долю оксидов алюминия и кремния.

После кальцинации деградированный материал измельчают до размера частиц 60 мм. Измельчение проводят в щековых дробилках. Принцип работы щековых дробилок основан на раздавливание рабочими поверхностями (щеками) материала, что приводит к возникновению больших напряжений сжатия в разрушающем материале.

Мелкий помол прокаленного материала проводят в шаровых мельницах для получение более мелкой фракций (до 5 мкм). Шаровые мельницы выполняют обработку продукта шарами. Материал вместе с шарами находится во вращающемся барабане полый конструкции. Мелющие шары в барабане соударяются с материалом, тем самым разбивая и истирая его. Полученный материал после тонкого помола обеспечивает плотную упаковку частиц в грануле при формировании, а также усиливает процесс спекания.

После тонкого помола полученный материал (дисперсный порошок) отправляют на гранулирование, где получают гранулы размером менее 2 мм. Процесс осуществляется с помощью формирования в смесителях грануляторах с последовательным добавлением связующего и реагентного материала. Процесс гранулирования подразделяют на два этапа:

- 1 перемешивание гранул
- 2 формирование гранул

Оба процесса происходят в общем резервуаре. Частицы дисперсного порошка соударяются и распыляются во вращающемся состоянии в закрепленном резервуаре с последующим полным перемешиванием. Под воздействием высокоскоростного процесса гранулирования увлажненный материал постепенно превращается в однородные мелкие гранулы. После подается в выпускное отверстие. От особенностей сырьевого материала зависят размеры гранул, а так же от способа его подготовки и времени формирования гранул [5].

После сгранулированный материал высушивают и подают на обжиг. Обжиг проводят во вращающихся печах. Вращающиеся печи представляют собой цилиндрический сосуд, наклонённый к горизонтали, который медленно вращается вокруг своей оси. С верхнего конца цилиндра подают гранулы для обжига. Поскольку печь вращается, материал постепенно переходит вниз по направлению нижнего конца. Горячие газы проходят вдоль печи, иногда в том же направлении, что и процесс материала (прямоточная), но обычно в обратном направлении (против тока). Горячие газы могут быть получены во внешних печах или могут быть сформулированы пламенем внутри печи. Пламя выходит из горелки трубы. В виде топлива используют газ, нефть или угольную пыль. Процесс спекания происходит во время обжига, который определяет эксплуатационные способности керамических пропантов. Температура обжига керамических пропантов не превышает 1450°C . Спекание в керамических системах протекает, как правило, по диффузионному механизму. Таким образом, самым эффективным фактором, активирующим спекание, является температура. Увеличение температуры процесса приводит к экспоненциальному росту скорости диффузионных процессов. К тепловым методам активации следует отнести и длительность выдержки при температуре спекания. На скорость спекания и достижение спеченного состояния материала, прежде всего, влияют максимальная температура спекания и скорость подъема температуры [6].

Частицы обладающего различными дефектами кристаллического и технологического характера, в процессе медленного повышения температуры некоторым образом их исчерпывают, в связи с чем вклад этих дефектов в ускорение спекания при последующем изотермическом режиме не высок. С увеличением скорости нагрева значительная часть дефектов сохраняется до высоких температур, что интенсифицирует процесс спекания. Если максимальная температура спекания определяется свойствами материала и требованиями получения заданной пористости, то скорость подъема температуры, в основном, ограничивается необходимостью равномерного

прогрева обжигаемого материала и получения материала без дефектов (брака). Скорость нагревания и характер газовой среды (режим обжига) устанавливаются опытом с учетом физико-химических процессов, происходящих в спекаемом материале. Для собственно спекания, как уже отмечалось, более благоприятен период подъема температуры, чем изотермическая выдержка.

В промышленных условиях повышение температуры обжига изделий приводит к увеличению стоимости готового продукта, поэтому весьма актуальным является изыскание путей активации процесса спекания иными способами, тем самым создание энергосберегающих технологий [7].

1.5 Сырьевые материалы для получения магнезиально – силикатных керамических пропантов

Магнезиально - силикатные пропанты занимают особое положение в ряду керамических расклинвателей, применяемых для гидроразрыва пласта.

Это обусловлено дешевизной и доступностью природного сырья для их производства, а также тем, что химический и минералогический состав сырья позволяет получать пропанты с заданными физико-химическими характеристиками. В частности, природные серпентиниты и оливиниты содержат в своем составе железо в количестве до 8,5 мас.% в пересчете на Fe_2O_3 причем железо в основном представлено в виде двухвалентного оксида FeO . Во время подготовки исходных компонентов шихты с целью удаления химически связанной воды и стабилизации фазового состава природные серпентиниты и оливиниты, как правило, подвергают окислительному обжигу при температуре 900-1100°C. Во время термообработки происходит окисление FeO до Fe_3O_4 . Поскольку Fe_3O_4 (магнетит) обладает выраженными магнитными свойствами, его сохранение в составе материала при последующих технологических операциях позволяет придать конечной продукции магнитные свойства [8].

Так как при измельчении и формовании шихты происходит существенного изменения валентности железа, спекающий обжиг изделий

необходимо производить при температурах ниже температуры инверсии $\text{Fe}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ в условиях окислительного обжига и ниже температуры инверсии $\text{Fe}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{FeO}$ в условиях восстановительного обжига.

В зависимости от температуры обработки огнеупоров происходящие в них физико – химические процессы формирования (переход дисперсных систем в монолитные системы) условно подразделяют на следующие процессы:

1 твердение – до температуры 300°C (низкая температура), конечная продукция – бетонные (безобжигове) огнеупоры.

Основным показателем процессов твердения огнеупоров является зависимость

$$\sigma_{\text{сж}} = f(T) \quad (1.1)$$

где $\sigma_{\text{сж}}$ – предел прочности при сжатии, МПа;

T – температура сушки, $^\circ\text{C}$;

2 разупрочнение (упрочнение) – $300 - 1000^\circ\text{C}$ (средняя температура), конечная продукция – термообработанные огнеупоры.

Основным показателем процессов разупрочнения (упрочнения) огнеупоров является коэффициент разупрочнения – $K_{\text{разупр}}$.

3 спекание – выше 1000°C (высокая температура), конечная продукция – обожженные огнеупоры.

Основными показателями процессов спекания являются коэффициент спекания – $K_{\text{сп}}$ или относительная плотность огнеупоров – отн.

4 литье – выше температуры плавления огнеупоров (сверхвысокая температура), конечная продукция – литые огнеупоры.

Эти процессы характеризуются просто $\sigma_{сж}$ огнеупоров

Температурные границы процессов твердения, разупрочнения и спекания условны, так как они зависят от конкретного состава и вида огнеупоров [9].

1.5.1 Характеристика системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$

Диаграммы трехкомпонентных систем, изображаемые на концентрационном треугольнике, представляют собой проекции поверхности ликвидуса и солидуса вместе. Огнеупорность смеси данного состава выражают соотношениями солидуса – ликвидуса. Фазовый состав огнеупора при температуре службы лежит между поверхностями солидуса и ликвидуса. Состав твердых фаз при температуре солидуса дает непосредственно солидусная диаграмма, а состав жидкой фазы при любой температуре между ликвидусом и солидусом косвенно определяют при помощи построения траектории кристаллизации.

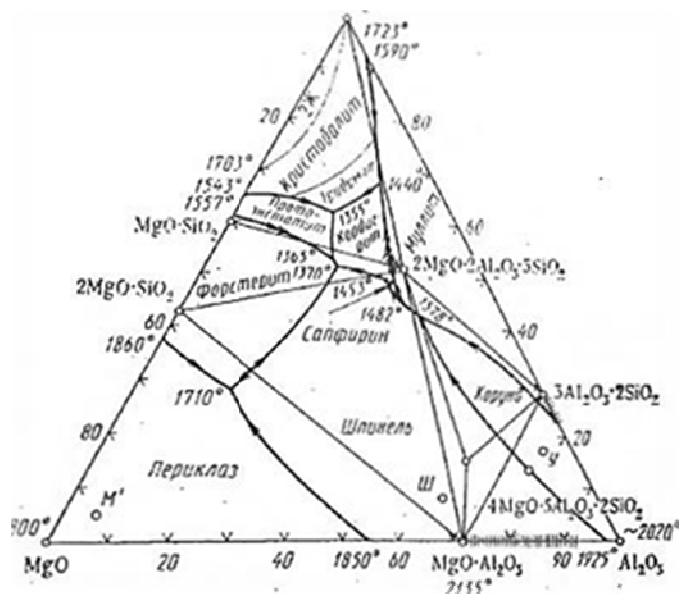


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ системы по ОСбону и Муану

Диаграмма состояния системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ представлена на рисунке – 1.1. Всего в системе насчитывается 9 химических соединений, из которых три являются простыми оксидами, два – сложными тройными соединениями, остальные – бинарными. Тройными соединениями являются кордиерит $2\text{MgOAl}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ и сапфирин $4\text{MgOAl}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. Оба тройных соединения плавятся с разложением [10].

Кордиерит образует серию стабильных и метастабильных твердых растворов и имеет ряд полиморфных модификаций. α – кордиерит получен быстрой высокотемпературной кристаллизацией стекла кордиеритового состава; имеет гексагональную симметрию и неупорядоченную структуру. Редко встречающиеся природные кордиериты сходны с искусственным α – кордиеритом. β – кордиерит получен длительной низкотемпературной кристаллизацией стекол; имеет ромбическую симметрию, упорядоченную структуру. α – кордиерит при 1400°C переходит в ромбический, последний при 1460°C переходит обратно в α – модификацию. Кордиерит не является огнеупорным (температура инконгруэнтного разложения 1465°C), но он имеет сравнительно низкое значение коэффициента термического расширения – $1,5 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$. Поэтому кордиерит входит в состав масс некоторых огнеупоров в качестве связки для повышения их термостойкости. После кристаллизации кордиерита на тройной диаграмме состояния системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ граничит с полями кристаллизации шести химических соединений: MgAl_2O_4 , $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, $4\text{MgO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (сапфирин), $2\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2$, $\square\text{SiO}_2$. Структурная формула кордиерита $\text{Mg}_2\text{Al}_2[\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}]$. При увеличении соотношения оксидов $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ от $2 : 2 : 5$ до $2 : 2 : 8$ образуются твердые растворы кордиерита с кристобалитом. При большем содержании SiO_2 ($2 : 2 : 10$) кристобалит не входит полностью в твердый раствор, а частично остается в свободном состоянии. Кордиерит склонен к образованию большого

количества твердых растворов путем изоморфных замещений по двум схемам: по первой схеме катионы магния и кремния замещают два катиона алюминия и по второй схеме два катиона алюминия и катион магния замещают два катиона кремния. В результате возникают четыре вида кордиеритовых твердых растворов: кордиерит с избытком или недостатком кремнезема и кордиерит с избытком или недостатком глинозема. Кордиерит с избытком глинозема относится уже к огнеупорным материалам. При этом сохраняется низкое значение т.к.л.р. и соответственно – хорошая термостойкость [11].

В системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ при соотношении оксидов, отвечающих кордиериту (2 : 2 : 5), наиболее низкая температура плавления расплава составляет $1345^{\circ}C$. Такой расплав эвтектического состава содержит 20,3 % MgO ; 18,3 % Al_2O_3 и 64,4 % SiO_2 , характеризуется весьма малой вязкостью.

А его количество быстро нарастает при повышении температуры за счет растворения в нем примесей оксидов щелочных и щелочноземельных элементов, содержащихся, как правило, в сырьевых материалах. По этой причине контакт в службе алюмосиликатных и магнезитовых огнеупоров является совершенно недопустимым.

2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для достижения поставленных целей необходимо было применять современные методы исследования, которые использовались совместно для получения объективных результатов анализа с незначительной погрешностью.

2.1 Рентгенспектральный микроанализ

Рентгеноспектральный микроанализ (микро-рентгеновский микроанализ, электронный зондовый рентгеновский спектральный анализ, электронный зондовый микроанализ) - метод, позволяющий использовать электронный микроскоп или специальный электронный микроанализатор («микрозонд») для получения информации о химический состав образца в случайно выбранной области микроскопических размеров. Суть метода заключается в том, что образец помещается в вакуумную камеру сканирующего или просвечивающего электронного микроскопа и облучается фокусом направленного пучка электронов высоких энергий. Электронный пучок (электронный зонд) взаимодействует с поверхностной частью образца, обычно менее чем на несколько микрон. Объем зоны взаимодействия зависит как от ускоряющего напряжения, так и от плотности материала образца, а массивная мишень находится в диапазоне от первых десятых до десяти кубических микрон. Генерация рентгеновских лучей является результатом неупругого взаимодействия между электронами и образцом. Рентгеновские лучи являются результатом двух основных процессов: излучения характерного излучения и фонового излучения или тормозного излучения.

2.2 Определение кажущейся плотности и водопоглощения обожженных образцов

Кажущейся плотность - это отношение массы тела к общему объему, включая поры. Экспресс в $\text{г} / \text{см}^3$, $\text{кг} / \text{м}^3$.

Водопоглощение представляет собой отношение массы воды, поглощенной пористым телом при полном ее насыщении, к массе сухого образца. Выражается в процентах. Тест выполняется следующим образом. Образцы берут в количестве не менее трех, взвешивают в технической шкале с точностью до 0,01 г. Для насыщения поры образцов жидкостью использовали метод кипения или вакуум.

В способе кипения сухие образцы помещают в кастрюлю, заливают водой и наносят на плитку. С момента кипячения воды время обнаруживается (2 часа) и в течение всего времени образцы находятся под слоем воды. Образцы, насыщенные жидкостью, в воздухе и в погруженном состоянии, взвешиваются на гидростатических весах. При взвешивании в погруженном состоянии образец помещают на подставку из светлой сетки или подвешивают с помощью проволочной ленты. Перед взвешиванием образца чашки выравниваются с помощью устройства подвески. Для взвешивания в воздухе пробы, насыщенной текучей средой, предварительно прессуют полотенцем и удаляют с его поверхности избыток жидкости. Явная плотность рассчитывается с точностью 0,001 $\text{г} / \text{см}^3$, а величина поглощения воды - 0,1%. Водопоглощение и кажущаяся плотность определяются по формулам:

$$B = \frac{m_1 + m}{m} 100 \quad (2.1)$$

$$\rho = \frac{m\gamma_{\text{ж}}}{m_1 - m_2} \quad (2.2)$$

где m – масса сухого образца при взвешивании на воздухе, в г;

m_1 , m_2 – масса образца, насыщенного жидкостью, при взвешивании, соответственно, на воздухе и в жидкости, в г;

$\gamma_{\text{ж}}$ – плотность используемой жидкости, в $\text{г}/\text{см}^3$.

2.3 Определение сопротивления пропантов к раздавливанию.

Устойчивость к раздавливанию является прочностной характеристикой пропанта, которая определяется структурой материала, его совершенством, распределением фаз, наличием дефектов, состоянием границ их контакта, вследствие чего при применении может произойти разрушение частиц пропанта.

Суть метода заключается в следующем: сопротивление к разрушению определяется массовой долей гранул, разрушенных сжимающей нагрузкой заданного значения. Образец пропанта просеивают на лабораторном вибраторе в течение 10 минут через набор сит: 12 и 20 (фракции 12/20); 16 и 20; 16 и 30; 20 и 40; 40 и 70. Пропанты, оставшиеся на верхнем сите и прошедшие через нижнее сито, отбрасываются, а остальные пригодны для испытаний. Серия испытаний проводится на восьми измерительных проводах: два параллельных измерительных провода при удельном давлении 51,7; 68,9; 86,1; 103,3 Н / мм².

До начала испытаний, необходимо взвесить массу пропантов:

$$m = \frac{1,22\pi\rho_n D^3}{4} \quad (2.3)$$

где 1,22 – объем пропантов, который должен быть загружен на 1 см² площади дна приспособления для раздавливания, см³;

ρ_n – насыпная масса, г/см³;

D – внутренний диаметр приспособления для раздавливания, см.

Рассчитайте количество просеиваемых пропантов, взвешенных с точностью 0,1 г, и засыпают в приспособленному устройству, перемещая точку истечения расклинивающих агентов, чтобы обеспечить наиболее гладкую поверхность.

Поверхность загруженных расклинивающих насадок выравнивается, поворачивая пуансон на 180° без применения силы. Затем, не встряхивая, дробильное устройство ставят машину для испытания на сжатие.

Образец погружают равномерно в течение 1 минуты с заданным удельным давлением, которое поддерживается в течение 2 минут. Затем устройство удаляют из тестовой машины, а ее содержимое переносят в набор сит с помощью щетки. После просеивания измельченные гранулы пропанта из поддона взвешивают на весах с точностью до 0,1 г.

Определяют долю уничтоженных гранул по формуле:

K_a : две параллельные связи при удельном давлении 51,7; 68,9; 86,1; 103,3 Н / мм².

$$f = \frac{m_2}{m_1} 100 \quad (2.4)$$

где m_2 – масса разрушенных гранул, г;

m_1 – масса гранул до испытания, г;

За результат испытаний принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений при заданном удельном давлении.

2.4 Определение сферичности и округлости пропантов

Для определения сферичности и округлости пропантов из образца высыпают на лист белой бумаги, который помещают на столик микроскопа. Используя график Крумбейна для визуального определения сферичности и округлости, определяют с соответствующим увеличением сферичности 20-25 гранул. На рисунке 2.1 показано графическое представление формул гранул с точностью до 0,1.

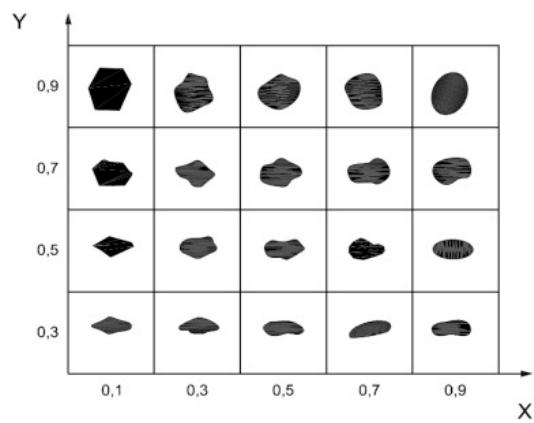


Рисунок 2.1 – Диаграмма для визуального определения сферичности и округлости

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЕ ПРОПАНТОВ ИЗ ДОМЕННОГО ШЛАКА

В качестве исходного материала использовали складированные отвальные доменные шлаки. Состав шлака по результатам определения в 3-х пробах приведён в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Состав доменного шлака, % масс

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO
1	0,6	14	13	39	1,0	32
2	0,7	4	9	45	1,3	40
3	0,6	9	12	42	1,1	35

Шихта для пропантов представляла из себя смесь доменного шлака (45 % масс.), кварцита (45%), магнезита (10%). Предварительно на лабораторном оборудовании произвели измельчение шихтовых материалов. Полученную шихту сушили для удаления влаги.

Экспериментальная партия пропантов была изготовлена путем плавления шихты и ее диспергирования непосредственно из расплава. При таком способе сферы образуются за счет поверхностного натяжения частиц расплава с последующим их охлаждением.

Данный способ по сравнению с традиционным (метод спекания) имеет ряд преимуществ: исключение трех технологических переделов: помола шихты, ее гранулирования и сушки гранул. Это существенно упрощает и удешевляет производство пропантов. Далее в индукционной печи в графитовом тигле шихту расплавили, а расплав подвергли грануляции на специально сконструированной и изготовленной центрифуге. Полученный материал разделяли на фракции 0,2...0,63 мм, 0,63...1,0 мм, 1,0...1,6 мм, 1,6...2,5 мм и 2,5...4мм 12...18, 8...12 и 5...8. Далее проводили термообработку.

Полученные пропанты проверяли на соответствие стандарту по нескольким параметрам:

- 1 Подвергали химическому и структурному анализу.
- 2 Определяли водопоглощение и сопротивление раздавливанию.
- 3 Определяли кислотостойкость.

Для проведения химического состава и структурного анализа пропанты заливали эпоксидной смолой, изготавливали микрошлифы, которые изучали на электронном микроскопе JeolJSM -7001F. Вид пропантов на шлифе и результаты определения химического состава показаны на рисунке 3.1 и таблице 3.2.

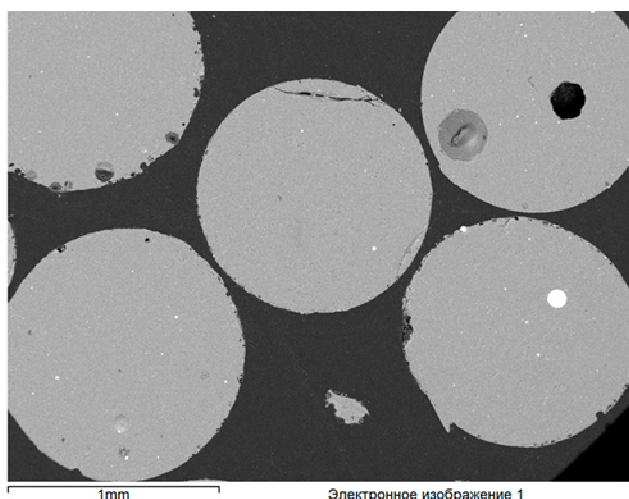


Рисунок 3.1 – Вид пропантов в разрезе на шлифе :

Таблица 3.2 – Химический состав пропантов, %

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO
2,1	11	11	56	1,0	18	1,1

Сведения о микроструктуре пропантов разного состава представляны на рисунке 3.2. По данному рисунку можно предти к следующему выводу и

сказать что с повышением содержания магнeзии структура пропантов становится более мелкой. С понижением структуры расклинивателей значительно повышается их прочностью, что является одним из хороших показателей. Для сравнения приведены размеры зерен при содержании 11% MgO около 1 мкм, а при 16 % MgO около 0,5 мкм.

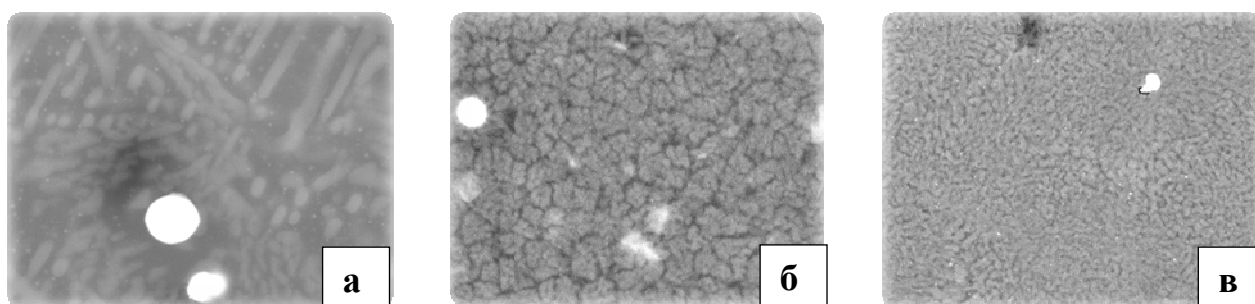


Рисунок 3.2. – Структура пропантов с разным содержанием MgO, масс. %:

а - 6, б - 11, в - 16

Водопоглощение – это отношение массы воды, поглощенной пористым телом при его полном насыщении, к массе сухого образца. Определение проводили по методике согласно ГОСТ 2409-84 с использованием кипячения образцов в воде и последующего взвешивания. Оно показало полное отсутствие водопоглощения, что свидетельствует об отсутствии открытой пористости .

Сопротивление раздавливанию пропантов – это массовая доля гранул, разрушенных под воздействием заданной сжимающей нагрузки. Эта эксплуатационная характеристика зависит от нескольких факторов: структуры кристаллической решетки материала, наличия в ней дефектов, размера и распределения фаз после термической обработки. Испытания проводили на гидравлической машине для испытаний на сжатие. Она обеспечивает постепенное и плавное увеличение усилия и оборудована системой измерения приложенного усилия с погрешностью не более 2%.

Пробу пропантов просеивали на лабораторном вибраторе в течение 10 мин. через набор сит номеров 12 и 20 для фракции 12...20; 16 и 20 (фракция

16...20); 16 и 30 (фракция 16...30); 20 и 40 (фракция 20...40); 40 и 70 (фракция 40...70). Пропанты, оставшиеся на верхнем сите и прошедшие через нижнее сито, отбрасывали, а остальные использовали для испытания. Серию испытаний проводили на восьми навесках: по две параллельные навески при удельных давлениях 51,7; 68,9; 86,1 и 103,3 Н/мм² [18].

Просеянные пропанты взвешивали с точностью до 0,1 г и засыпали в приспособление для раздавливания, перемещая точку истечения пропантов для обеспечения максимального удельного давления, которое необходимо поддерживать в течение 2 мин. Затем приспособление снимали с испытательной машины и с помощью кисточки его содержимое переносили на набор сит. После отсева в течение 10 мин на вибраторе взвешивали раздавленные гранулы пропантов из поддона с точностью до 0,1 г и определяли долю разрушенных ровной поверхности. Для этого поверхность загруженных пропантов выравнивали поворотом пуансона на 180° без применения усилия. Затем, не встряхивая, помещали приспособление для раздавливания в машину для испытания на сжатие. Образец равномерно нагружали в течение 1 мин. до заданного для гранул усилия и рассчитывали количество разрушенных гранул по формуле:

$$f = \frac{m_2}{m_1} 100 \quad (3.1)$$

где m_1 – масса разрушенных гранул;

m_2 – масса гранул до испытания.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений при заданном удельном давлении [19]. Результаты показаны в таблице 3.3.

Сферичность и округлость гранул пропантов определяли по стандартной методике. Метод основан на визуальной оценке формы гранул, увеличенных с помощью микроскопа, путем сравнения с диаграммой Крумбьена – Шлосса . Для определения сферичности и округлости пропанты насыпают на лист белой

бумаги, который помещают на предметный столик микроскопа. При соответствующем увеличении микроскопа определяют сферичность, а затем округлость каждой гранулы, сравнивая ее с диаграммой на рисунке 3.3.

Таблица 3.3 – Сопротивление раздавливанию пропантов

При давлении, МПа	Фракция, мм	Допустимое количество разрушенных зерен по ГОСТ, %	Фактическое количество разрушенных зерен, %
34.5	0,63 ... 1,0	10	3
	1,0 ... 1,6	15	4
	0,63 ... 1,0	15	10
51.7	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

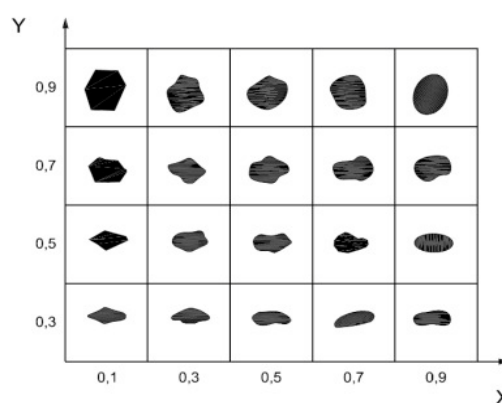


Рисунок 3.3. – Пропанты фракции 0,63...1 мм (x 25) и диаграмма Крумбьена – Шлосса для визуального определения сферичности и округлости

За результат испытаний принимают средний арифметический результат.

Согласно диаграмме Крумбьена–Шлосса коэффициент сферичности и округлости полученных пропантов составляет 0,9/0,9.

Испытания пропантов на кислотостойкость проводили в Российском государственном университете (НИУ) имени И.М. Губкина и получили следующие результаты. Исследовали пропанты фракции 1,0...1,6 мм (условно 12/18) в смеси соляной и фторной кислот в концентрации 4:1 по методике стандарта ГОСТ Р 54571-2011. Согласно ГОСТ Р 54571-2011 температура теста 65°C ($\pm 1^\circ\text{C}$), навеска пропанта 5 г, объём смеси кислот – 100 мл, выдержка 30 мин. Расхождение на двух параллельных пробах должно быть не более 1%. Растворимость полученных нами пропантов составила 14,8 и 19,4%, что согласно ГОСТ Р 54571-2011 выше максимально допустимого значения (не более 10%) для магнезиально-кварцевых пропантов "Пропанты магнезиально-кварцевые. Технические условия."

Таким образом, результаты теста на кислотостойкость оказались неудовлетворительными, что, по-видимому, обусловлено относительно высоким содержанием в пропантах оксидов кальция.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны состав и технология получения пропантов на основе металлургических шлаков методом диспергирования расплава. Пропанты на основе доменного шлака удовлетворяют требованиям стандарта по всем показателям за исключением химической стойкости. Поэтому они не могут использоваться в скважинах с кислотной средой. Использование полученных пропантов в скважинах с иными условиями эксплуатации требует дополнительного изучения. Для повышения кислотостойкости пропантов необходимо корректировать химический состав материала. Так же было предпринято несколько методов карактеристики материала с добавлением магнезия, но они не привели к успешным результатам по кислотостойкости, однако было выяснено что магнезий положительно влияет на структуру пропантов уменьшая размер зерен тем самым повышая стойкость пропантов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Арбузов, В. Н. Эксплуатация нефтяных и газовых скважин. / – Томск: Изд-во Томский политехнический университет, 2011. Глава 5.7.
2. ГОСТ Р 51761-2005. Пропанты алюмосиликатные. Технические условия. – М: Стандартинформ, 2006, – 31 с.
3. Пат. 2513434 Российская Федерация, МПК⁶ C09K8/80. Способ изготовления керамического пропанта / В.Г. Пейчев, А.С Плинер, С.С. Жаров, В.А. Плотников Василий Александрович.
4. Потапова, А.П. Исследование получения алюмосиликатных пропантов на основе глиносодержащего сырья.: Бак.раб. / А.П. Потапова,
– Томск, 2016. – 77 с.
5. ГОСТ Р 54571-2011. Пропанты магнезиально-кварцевые. / Изд-во Стандартов, 2013. – 23с.
6. Пат. 2211198 Российская Федерация, МПК⁷ C04B35/10, C04B20/04, E21B43/267. Шихта для изготовления высокопрочных сферических гранул и способ их производства. / В.А.Можжерин, В.П.Мигаль, В.Я.Сакулин, А.Н.Новиков, Г.Н.Салагина, Е.А.Штерн, В.В.Скурихин, В.В.Булин, Л.В.Морданова, Б.А.Симановский, О.М. Розанов Оpubл. 27.08.2003. Российские патенты на изобретения.
7. Решетова, А.А. Керамические пропанты на основе природного алюмо-силикатного сырья.: Дис.... канд. тех. наук / А.А. Решетова. – Томск, 2009г. – 188 с.
8. Пат. 2544209, США C04B35/622. Способы формования, обработка порошков неорганических соединений перед производством керамических изделий. Carbo Ceramics Inc/ К.Р.Диксон, Фасс Тихана. Оpubл.17.08.2006.
9. Пат. 2166079 Российская Федерация, E21B43/267. Пропант.

- Заявитель(и): Закрытое акционерное общество "Уралсервис" / А.М. Пястолов, С.И. Миленин, Оpubл. 27.04.2001.
10. Хорошавин, Л.Б. Форстерит $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ / Л. Б. Хорошавин. – Москва: Теплотехник, 2004.
 11. Хорошавин, Л.Б. Магнезиальные огнеупоры : справочник / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов. – Москва: Интернет Инжиниринг, 2001.
 12. Классен, П.В. Гранулирование / П.В. Кларсен, И.Г. Гришаев, И.П. Шомин. – М.: Химия, 1991. – 238 с.
 13. Бабенк, С.А. Поверхностные явления и процессы на их основе в гетерогенных системах с твердой фазой: учебное пособие / С. А. Бабенко, О. К. Семакина. – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – 110 с.
 14. Вакалова, Т.В. Исследование физико - механических и технологических свойств глинистого сырья. / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, И.Б. Ревв. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 36 с.
 15. Будников, П.П. Технология керамики и огнеупоров / П.П. Будников и др. – М.: Стройиздат, 1962. – 707 с.
 16. Стрелов, К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов: Учебное пособие / К.К. Стрелов. – М: металлургия, 1985 – 480с.
 17. Кайнарский, И.С. Процессы технологии огнеупоров: Теоретические основы производства огнеупорных изделий / И. С. Кайнарский. – М.: Металлургия, 1969. – 350 с.
 18. Пименова, Л.Н. Рентгенофазовый анализ: методические указания к лабораторной работе по дисциплине «Физико-химические методы исследования» / Сост. Л.Н. Пименова. – Томск : Изд-во. Том. архит.-строит. ун-та, 2005. – 14 с.
 19. ГОСТ 12.1.007-76 «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности».