

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-11-71-80

Головко Д.А.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова  
E-mail: dima.golovko.9898@mail.ru

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСКЛИНИВАЮЩИХ АГЕНТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ БУРОВЫХ ОТХОДОВ

**Аннотация.** В статье рассмотрены основные направления исследований в области технологии алюмосиликатных материалов. Установлен новый тип материалов, применяемых при получении пропантов – отходы обогащения руд. В наше время достаточно много научных коллективов занимаются разработками в синтезе пропантов. Рассмотрены наиболее выделяющиеся научные коллективы мира. Показано, что лидером в исследованиях этого типа материалов является Китай. В настоящий момент получены положительные результаты по использованию отходов обогащения фосфатных пород, железа, титана, германия, свинцово-цинковых руд. Описаны основные положения исследований, сделан вывод о перспективности применения данного типа материалов в технологии алюмосиликатных пропантов, особенно для регионов с развитой добывающей промышленностью. Преобладающими оксидами являются  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . Это заключается в том, что оксид алюминия оказывает непосредственное влияние на прочностные характеристики, а оксид кремния – на пластичность сырьевой смеси, необходимую при формовании гранул пропанта. Тем не менее, повышение доли  $Al_2O_3$  до 96,0 мас. % приводит к возникновению хрупкости у пропантов из-за их прочной оболочки и пустотелого центра. Эти характеристики ограничивают их применение в процессе нефтедобычи. В ходе исследования был выбран буровой шлам, полученный на Западно-Варавенском месторождении, которое находится в Славянском районе Краснодарского края, всего в 3,5 км от хутора Мостовянский.

**Ключевые слова:** нефтедобыча, пропант, фторид натрия, модифицирующая добавка, буровой шлам, спекание.

**Введение.** В современном мире наблюдается рост интереса к разработке нефтяных месторождений с малой глубиной залегания, до 3500 метров. В этой связи активно используется метод гидравлического разрыва пласта, который подразумевает поэтапное увеличение давления в жидкости до тех пор, пока не образуются трещины в пласте. Этот метод позволяет повысить выход нефти и улучшить эксплуатационные характеристики скважин.

Для успешной реализации гидроразрыва применяются разные виды жидкостей, включая водные полимерные растворы, эмульсии и загущенные углеводороды, такие как дизельное топливо и сырая нефть. После формирования трещин, для их стабилизации используется расклинивающий материал, преимущественно кварцевый песок или пропанты.

Пропанты, которые представляют собой прочные гранулы из глинозема и кремнезема, обеспечивают всю необходимую устойчивость к высоким температурам и давлениям. Они играют ключевую роль в поддержании целостности пласта. Пропанты могут быть использованы отдельно или в комбинации с другими материалами для оптимизации процесса добычи нефти и в других отраслях, таких как горнодобывающая промышленность.

Кроме того, важной частью процесса гидравлического разрыва является контроль за экстракцией пропантов и их эффективностью в образовавшихся трещинах. Специальные методы мониторинга, такие как сейсмическая томография, позволяют отслеживать геометрические параметры трещин и динамику процесса извлечения углеводородов. Это важно для оценки успешности проведенных операций и дальнейшего улучшения технологий.

Современные технологии также включают в себя использование цифровых двойников, что позволяет моделировать и прогнозировать поведение пласта под воздействием различных факторов, включая давление и параметры жидкости. Такой подход способствует более рациональному расходованию ресурсов и минимизации воздействия на окружающую среду.

В условиях нарастающей конкуренции и требований к устойчивому развитию внимание к вопросам экологии становится всё более важным. Инновационные методы, такие как использование биоразлагаемых жидкостей и пропантов, а также технологии рекуперации и очистки, могут значительно снизить негативное воздействие на экосистему и повысить социальную ответственность компаний в этой сфере.

Как известно, пропанты представляют собой гранулообразный материал (диаметр гранул 0,5–

1,2 мм), применяемый в технологии гидроразрыва пласта для повышения эффективности нефтеотдачи скважин. Традиционные пропанты синтезируются с использованием природных сырьевых материалов (глинозема и кремнезема), вносящих в химический состав оксиды кремния и алюминия.

Таблица 1

**Химический состав традиционных пропантов**

Материал	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Пропант	50,0–65,0	15,0–45,0	4,5–5,0	4,5–5,0

Как видно из таблицы, преобладающими оксидами являются Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>. Это заключается в том, что оксид алюминия оказывает непосредственное влияние на прочностные характеристики, а оксид кремния – на пластичность сырьевой смеси, необходимую при формовании гранул пропанта. Однако, увеличение содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 96,0 мас. % приводит к тому, что гранулы пропанта получаются довольно хрупкими, так как они имеют прочную оболочку и полую сердцевину. Эти факторы ограничивают их использование при нефтедобыче [1–3].

Однако, запасы природных сырьевых материалов постепенно истощаются, в связи с этим в мире проводятся исследования о возможности использования различных модифицирующих добавок в компонентный состав сырьевой смеси пропанта, которые будут способствовать не только снижению использования природного сырья, но и повышению физико-механических характеристик получаемого материала. Одной из таких добавок научными коллективами был выбран буровой шлам, добавляемый в количестве 15–20 мас. % [3–5].

Буровой шлам представляет собой водную смесь, состоящую из бурового раствора и твердых инородных тел, таких как горные породы, фракции, возникающие при износе бурового оборудования, глинистые минералы и прочие отходы, возникающие в процессе бурения скважин. Такие шламы способны содержать опасные вещества, что может негативно сказаться на экосистеме. Поэтому переработка буровых отходов становится актуальной для их повторного использования в силикатной промышленности, в частности для производства высококачественных алюмосиликатных пропантов.

В ходе бурения образуется значительное количество бурового шлама, который требует адекватной обработки и утилизации. Неправильные методы обращения с буровыми шламами могут привести к опасному загрязнению почвы и водоемов.

С учетом растущего внимания к вопросам экологии, переработка буровых отходов становится насущной необходимостью. Она не только снижает негативное воздействие на природу, но и предоставляет ценные ресурсы для изготовления стройматериалов. Рециклинг бурового шлама в силикатной отрасли позволяет сократить затраты и снизить сырьевые расходы, способствуя при этом экологичности производственных процессов и устойчивому развитию. В наше время достаточно много научных коллективов занимаются разработками в синтезе пропантов. Далее рассмотрим наиболее выделяющиеся научные коллективы мира.

Научный коллектив Египетского научно-исследовательского института нефти (EPRI, Каир, Египет) занимается получением пропантов на основе местных сырьевых материалов: низкосортный коалин из района Красного моря, кварцевый песок из Эль-Заафараны, доломит из Джабаль Атака, известняк из Эль-Минии и ильменит из Абу-Галки. В исследовании рассмотрена возможность использования данного сырья для синтеза качественных пропантов. Полученные пропанты имеют прочность 7500 psi (51,71 МПа) при небольшой кажущейся плотности 2580 кг/м<sup>3</sup> [6].

Коллектив Научно-исследовательского института энергетической безопасности (Уэльс, Великобритания) долгое время занимается получением пропантов на основе силикатно-кальциевого цемента. Основным сырьем служили: карбонат кальция марки ACS (CaCO<sub>3</sub>), ортокремниевая кислота (Si(OH)<sub>4</sub>) и коллоидальный диоксид кремния (SiO<sub>2</sub>). В своих исследованиях научный коллектив получил пропанты высокой прочности и средней насыпной плотности. Образцы имели прочность 7900 psi (54,47 МПа) и плотность около 2700 кг/м<sup>3</sup> [7].

Научный коллектив Варшавского технологического университета (Варшава, Польша) занимается синтезом пропантов на основе суглинистых материалов. В исследованиях было выяснено, что использование суглинистых материалов способствует получению качественных гранул пропанта. Проведенное исследование выявило пригодность применяемого сырья. Глинозем и диоксид кремния в качестве доминирующих соединений обеспечивали легкость образования гранул путем механического гранулирования, однако добавление винилакрита в качестве связующего улучшало уплотнение порошка во время диспергирования воды в минеральных частицах. Термогравиметрический анализ (ТГА) каолина, глины, боксита и полимера позволил предсказать их поведение из-за термического воздействия и установить медленную скорость

нагрева до 700 °С, чтобы избежать наличия внутренних напряжений в пропанте. ТГА также выявило 97 % разрушения связующего из-за термического воздействия 600 °С. Дальнейший обжиг не повлиял на стабильность полимера [8].

Коллектив ученых из Университета Гуанси (Гуанси, Китай) разрабатывает пропанты на основе неорганического полимера методом отверждения суспензий. Основным сырьем для получения таких пропантов были выбраны шлак и жидкое стекло. Объемная плотность и насыпная плотность составляли 1780 кг/м<sup>3</sup> и 1240 кг/м<sup>3</sup> соответственно, которые были ниже, чем плотности кварцевого песка (объемная плотность примерно 2650 кг/м<sup>3</sup>) и керамического пропанта (объемная плотность 2700-3600 кг/м<sup>3</sup>). Характеристика низкой плотности полезна для суспендирования пропанта в жидкости для гидроразрыва и его транспортировки в трещинах, а осаждение и блокирование пропанта в трещинах можно избежать во время процесса транспортировки. Наблюдая за округлостью и сферичностью опор и сравнивая со стандартными пластинами округлости и сферичности, было обнаружено, что округлость и сферичность были близки к 1. Высокая округлость и сферичность помогли улучшить проницаемость слоя пропанта и проводимость потока [9].

В Институте исследований энергетической безопасности (ESRI, Великобритания) много лет проводятся исследования по получению полимерных пропантов. Основным сырьем для данных пропантов служат карбоновые кислоты: 1,1-метилимидазол, эпоксирезинмарки DER-332, 2-пропанол, ацетон и карболит (размеры зерен ~ 1000 мкм). Образующиеся интеллектуальные частицы пропанта могут образовывать пористые иерархические структуры независимо от природы покрытия (будь то полимер или смола). Покрытый смолой пропант не будет шит или полностью отвержден перед закачкой в нефтяную (газовую) скважину, чтобы пропант закачивался. Этим частицам требуется давление и повышенная высокая температура для сшивания на месте. Напротив, полимерное покрытие позволяет мост без физического контакта, а процесс сборки зависит от pH, в результате мостик будет разрушен при низких значениях pH, потому что мостик настолько же силен, насколько прочно взаимодействие между полимерными цепями (водородная связь) [10–13].

Коллектив Университета науки и техники (Сиань, Китай) занимается возможностью использования золы-уноса в получении керамических пропантов, обладающих низкой плотностью и высокой прочностью, на основе муллита. Про-

панты, полученные в этом исследовании, состояли только из муллита в качестве преобладающей кристаллической фазы. В то время как другие распространенные пропанты, приготовленные из боксита, почти состояли только из муллита и корунда или корунда. Таким образом, в отличие от большинства керамических пропантов на китайском рынке и CarboCompanu, плотность которых составляет 2800–3400 кг/м<sup>3</sup>, низкая кажущаяся плотность пропантов, полученных из летучей золы, составляла 2610 кг/м<sup>3</sup> [14].

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 не дефицитного сырья – кварцита и магнезита. Образцы имели прочность 86,1 МПа [15–16].

Перечисленные выше научные коллективы в основном рассматривают конкретные технологии применения отходов бурения для керамических пропантов, с целью улучшения их свойств, но не рассматривают применение буровых шламов в качестве основного сырья для синтеза пропанта.

**Материалы и методы.** В качестве объекта исследования был выбран буровой шлам, добытый в Западно-Варавенском месторождении, находящемся в Славянском районе Краснодарского края, в трех с половиной километрах от хутора Мостовянский. Анализ химического состава бурового шлама проводился для выявления концентрации оксидов, образующих породы, и некоторых микроэлементов. Для этого использовался метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФА) на вакуумном спектрометре модели PW2400 компании Philips Analytical (Нидерланды). Прибор оборудован рентгеновской трубкой мощностью 3 кВт с Rh-анодом, с максимальным напряжением 60 кВ и анодным током до 125 мА. Калибровка выполнялась с использованием стандартизированных образцов горных пород и донных отложений.

Фазовый состав анализировался после измельчения образца шлама с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific) в ЦКП «Нанотехнологии» Южно-Российского политехнического университета. Данные интерпретировались с помощью базы ICDD.

При подготовке лабораторных образцов шлам высушивался (100±5) °С и дробился до 250 мкм. После смешивания с 5% водой образцы формировались в кубики размером 20 мм методом прессования при 5 МПа и обжигались в му-

фельной печи при 1100 °С. Образцы выдерживались при максимальной температуре в течение 30 минут, а затем оставались в печи до полного остывания перед дальнейшими испытаниями. Образцы после обжига замерялись с использованием штангенциркуля и лабораторных весов для определения плотности после спекания  $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>, по формуле (1):

$$\rho = (m / V) \cdot 1000 , \quad (1)$$

где  $V$  – объем образца после обжига, см<sup>3</sup>;  $m$  – масса образца после обжига, г.

Прочностные характеристики определялись с использованием испытательного пресса марки ТП-1-1500 с диапазоном измерения силы от 30 до 1500 кН. Расчет прочности  $R$ , МПа, проводился по формуле (2):

$$R = P \cdot 10^3 / S , \quad (2)$$

где  $P$  – нагрузка при раздавливании, кН;  $S$  – площадь поперечного сечения, на которое действует нагрузка, м<sup>2</sup>.

Коэффициент спекания  $K$ , показывающий качество проведенного обжига и определялся по формуле (3):

$$K = V_1 / V_2 , \quad (3)$$

где  $V_1$  – объем образца до обжига, см<sup>3</sup>;  $V_2$  – объем образца после обжига, см<sup>3</sup>.

Если значение коэффициента спекания больше 1, то образец можно считать спекшимся. Если же меньше 1, то образец в процессе обжига вспенился.

**Основная часть.** В ходе определения химического состава по методике, описанной выше, были получены следующие данные, представленные в таблице 2.

Таблица 2

Химический состав бурового шлама

Оксиды	Содержание, масс. %	Оксиды	Содержание, масс. %
ППП	9,67	MnO	0,05
Na <sub>2</sub> O	1,65	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,91
MgO	1,67	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,26	SO <sub>3</sub>	2,07
SiO <sub>2</sub>	62,14	Cl	0,25
K <sub>2</sub> O	1,48	SrO	0,03
CaO	4,35	BaO	1,83
TiO <sub>2</sub>	0,54		

По данным таблицы 2 видно, что выбранный буровой шлам обладает недостаточным количеством важного для пропанта оксида алюминия (табл. 1), следовательно, при разработке сырьевых смесей необходимо учитывать также ввод дополнительных модифицирующих добавок.

Результаты определения фазового состава бурового шлама Западно-Варавенского месторождения представлены на рисунке 1.

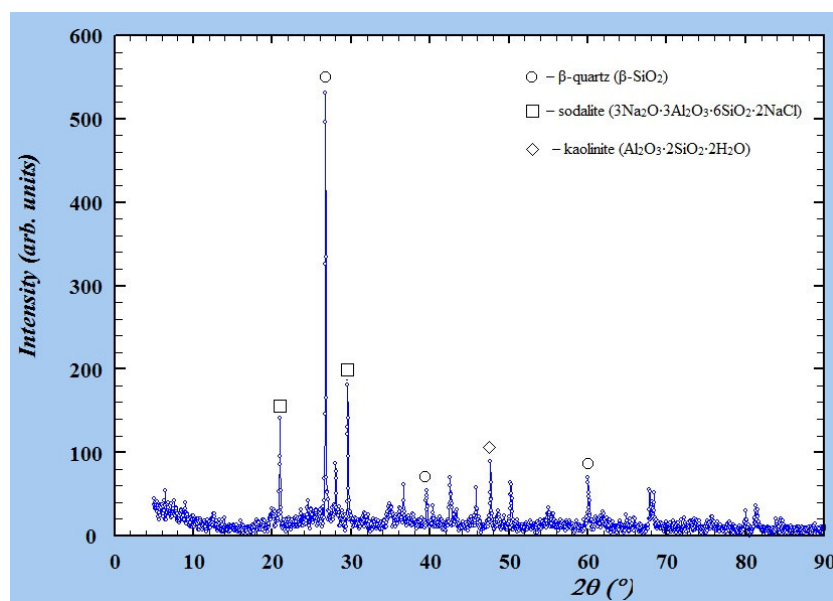


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма бурового шлама Западно-Варавенского месторождения

Как видно из рисунка 1, основной фазой в исследуемом буровом шламе является  $\alpha$ -кварц ( $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ ), находящийся в количестве около 25–30 %. Другими же фазами являются каолинит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и содалит ( $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{NaCl}$ ). Наличие данных фаз в составе бурового шлама говорит о возможности его использования при синтезе пропантов. Исследование состава бурового шлама, богатого  $\beta$ -кварцем, каолинитом и содалитом, открывает новые горизонты для его применения в промышленности.  $\beta$ -Кварц, обладая высокой термостойкостью и механической прочностью, может служить качественным наполнителем и идет в основу синтеза пропантов, используемых в гидравлическом разрыве пласта. Это позволяет улучшить эффективность добычи углеводородов, увеличивая проходимость трещин.

Каолинит, в свою очередь, характеризуется пластичностью и адгезионными свойствами, что делает его ценным компонентом для создания композитных материалов и улучшения свойств буровых растворов. Его присутствие в шламе открывает возможности для переработки в бентонитовые добавки, которые могут повысить устойчивость буровых растворов в сложных геологических условиях.

Содалит, обладая уникальными сорбционными свойствами, может быть использован для очистки сточных вод и удаления тяжелых металлов, что также подчеркивает многофункциональность исследуемого бурового шлама. Таким образом, использование этих минералов в синтезе пропантов и других продуктах способствует устойчивой переработке ресурсов и повышению эффективности добычи [17–20].

На основании полученных результатов было решено вводить в состав сырьевой смеси порошок очищенного оксида алюминия. Получаемая смесь является тугоплавкой, следовательно, для полноценного протекания реакций спекания требуется ввод плавня – фторида натрия.

Для достижения оптимальных свойств конечного продукта, необходимо тщательно рассмотреть соотношение компонентов сырьевой смеси. Ввод порошка очищенного оксида алюминия в комбинации с буровым шламом и стеклобоем обеспечит достаточный уровень алюминия для синтеза стабильных алюмосиликатных пропантов. Важно провести предварительные испытания, чтобы определить идеальное содержание каждого из компонентов и их влияние на структурные характеристики готового пропанта.

Фторид натрия, как плавень, не только снижает температуру спекания, но и способствует улучшению однородности структуры получаемого материала. При этом следует обратить внимание на его количество, чтобы избежать излишней реакционной активности, которая может привести к ухудшению механических свойств готового продукта. Также стоит учесть влияние температуры и времени спекания на конечные характеристики алюмосиликатов.

Таким образом, создание высококачественных алюмосиликатных пропантов требует комплексного подхода, включая анализ компонентного состава, выбор оптимальных пропорций и методов спекания. Результат должен соответствовать современным требованиям нефтегазовой отрасли по прочности и пористости пропантов, что существенно повлияет на эффективность добычи и эксплуатационные условия в бурении.

В связи с этим были составлены следующие сырьевые смеси, представленные в таблице 3.

По технологии описанной выше были получены образцы, представленные на рисунке 2.

Таблица 3

## Компонентные составы сырьевых смесей

№ состава	Содержание, мас. %			
	Буровой шлам	Стеклобой БТ-1	Порошок $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{NaF}_{\text{сухой}}$
1	73,05	18,25	4,57	4,1
2	73,39	18,34	4,59	3,68
3	73,63	18,38	4,63	3,21
4	74,07	18,51	4,65	2,77

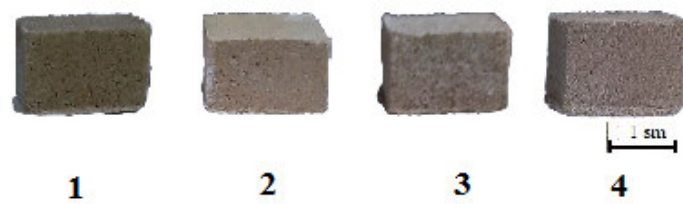


Рис. 2. Внешний вид обожженных образцов

Визуальный анализ показал, что все образцы каждого состава получились достаточно спеченными. На поверхности каждого образца заметна

небольшая стекловидная пленка, которая образуется в результате плавления стеклобоя. Каждый образец имеет незначительную оплавленность,

которая появляется за счет добавления второго важного плавня – фторида натрия.

Данные характеристики свидетельствуют о том, что выбранные составы эффективно смешивают составные компоненты, обеспечивая достаточное плавление и спекание. Стекловидная пленка на поверхности образцов указывает на успешное внедрение стеклобоя, что может способствовать улучшению механических и оптических свойств конечного материала. Плавление стеклобоя также позволяет создать более однородную структуру, что особенно важно для применения в высокодисперсных системах.

Фторид натрия, выступая в роли второго плавня, существенно снижает температуру плавления,

что позволяет осуществлять процесс спекания при более низких температурах. Это может улучшить сохранение свойств исходных материалов и снизить энергозатраты на производство. Тем не менее, необходимо учитывать воздействие фторидов на токсичность и безопасность процесса, что требует соответствующих мер предосторожности.

По формулам, приведенным выше, были определены основные характеристики полученных образцов пропантов, приведенные в таблице 4.

Зависимость изменения предела прочности при сжатии от состава сырьевой смеси показана на рисунке 3.

Таблица 4

Характеристики синтезированных образцов

№ состава	Характеристика		
	Плотность, кг/м <sup>3</sup> расчетная	Коэффициент спекания	Предел прочности при сжатии, МПа
1	1406	0,98	45
2	1848	1,07	73
3	1840	1,08	66
4	1800	1,07	57

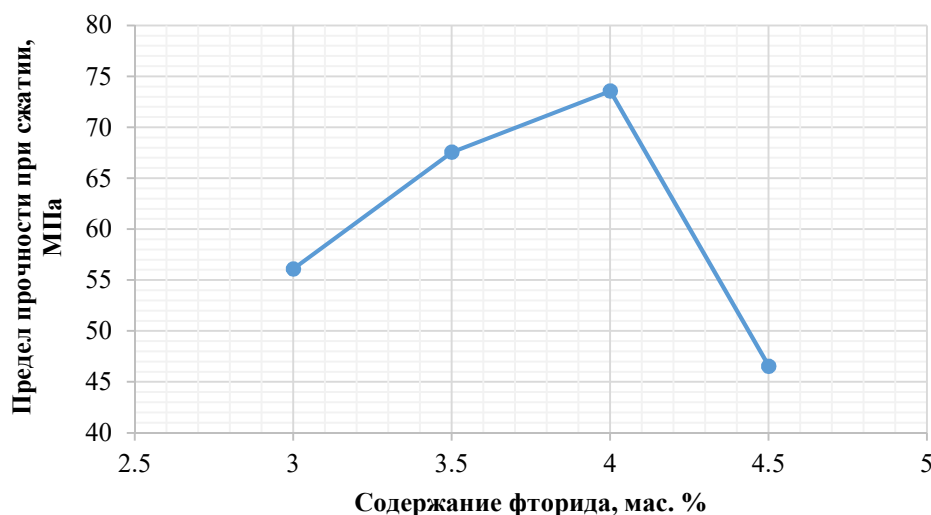


Рис. 3. Зависимость плотности и прочности от состава сырьевой смеси

Из рисунка 3 видно, что увеличение количества упрочняющей добавки приводит к значительному увеличению прочности. Однако при добавлении 4,5 мас. % NaF следует резкое снижение прочности почти в полтора раза. Это связано с тем, что в процессе обжига при указанных условиях наблюдается увеличение объема, выделяемого фтороводорода, что приводит к повышению пористости. Пористость, в свою очередь, оказывает значительное влияние на прочность готового материала. Это предположение полностью подтверждается данными из таблицы 4, где видно, что образец с плотностью 1406 кг/м<sup>3</sup> и ко-

эффициентом спекания 0,98 оказался вспененным, а значит, обладает низкой прочностью на сжатие.

Стеклобой является одной из самых популярных добавок, изменяющих свойства в производстве силикатных материалов. В диапазоне температур от 580 до 740 °С, стеклобой находится в состоянии плавления, что улучшает спекание частиц. При увеличении температуры стекло поддается деформации из-за своей высокой вязкости, перемещая ионные ассоциаты и образуя кремнекислородные связи, что ускоряет спекание компонентов сырьевой смеси. Добавление стеклобоя необходимо при использовании с

оксидом алюминия, который увеличивает температуру спекания из-за своей тугоплавкости [21–23].

Фторид натрия выступает в роли флюса для силикатной массы, благодаря своей способности деполимеризовать силикатный каркас и образовывать фторкремнекислородные группы, что позволяет снизить температуру спекания на примерно 100 °С. В процессе спекания ковалентные связи кремнекислорода разрушаются, а ионы модификаторов частично заменяют кремний, образуя расплав с микрообластями, насыщенными катионами, что уменьшает вязкость [24].

Таким образом, использование небольших количеств фторидов в сырьевой смеси позволяет оптимизировать процесс спекания и улучшить механические свойства конечного материала, обеспечивая более равномерное распределение катионов в матрице расплава. Кроме того, низкие концентрации фторидов могут увеличить термостойкость материалов, поскольку снижается вероятность образования структурных дефектов, возникающих в процессе спекания. Это также позволяет улучшить адгезионные свойства и стабильность силикатных композиций, что особенно важно для применения в строительной индустрии и производстве керамики.

Необходимо отметить, что при повышении содержания фторидов стоит помнить о возможных отрицательных эффектах, таких как коррозия и снижение устойчивости к химическим воздействиям. Поэтому контроль за концентрацией фторидов является критически важным аспектом в разработке новых силикатных материалов с заданными свойствами. Устойчивое использование фторидов в комбинации с другими модификаторами позволит расширить горизонты применения силикатных композиций [25].

**Выводы.** Недостаточное содержание оксида алюминия в буровом шлеме Западно-Варавенского месторождения можно исправить вводом в шихту оксида алюминия, что позволит увеличить прочность синтезированных пропантов, но при этом повысится и температура. В связи с этим для создания композиций сырья необходимо добавлять разнообразные модификаторы, такие как плавни для уменьшения теплотрат и упрочняющие добавки для получения требуемых свойств соответствующих ГОСТУ Р 51761-2013.

Проведенные экспериментальные работы позволили разработать состав сырьевой смеси, позволяющий синтезировать алюмосиликатные пропанты соответствующие ГОСТ Р 51761-2013 «Алюмосиликатные пропанты. Технические требования» (68,9 МПа).

Разработан идеальный состав сырьевой смеси с учетом массовых долей: буровой шлам

занимает 73,39 %, стеклобой составляет 18,34 %, порошок оксида алюминия равен 4,59 %, а содержание фторида натрия составляет 3,68 %.

Описан выбор добавок, которые рекомендуются применять при создании сырьевых смесей пропантов. Установлено, что добавление алюминия способствует повышению температуры спекания. Однако для снижения этой температуры и ускорения процессов спекания следует использовать стеклобой и фторид натрия, выполняющие роль плавней и способствующие более эффективному спеканию частиц в силикатной смеси. Исследование показало, что оптимальной является концентрация добавки на уровне 4 % по массе, так как полученный продукт демонстрирует улучшенные показатели прочности и высокий коэффициент спекания.

*Источник финансирования.* Работа выполнена в рамках проекта «Вовлечение в хозяйственный оборот техногенных отходов, образующихся при бурении нефтегазовых скважин, с получением эффективных материалов, содержащих не менее 50 % буровых шламов в составе» при реализации программы развития ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова программы «Приоритет-2030».

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кудряшов С.И., Бачин С.И., Афанасьев И.С. Гидроразрыв пласта как способ разработки низкопроницаемых коллекторов // Нефтяное хозяйство. 2006. № 7. С. 80–83.
2. Жданов С.А. Опыт применения методов увеличения нефтеотдачи пластов в России // Нефтяное хозяйство. 2008. № 1. С. 58–61.
3. Рязанов Я.А. Энциклопедия по буровым растворам. Оренбург: Изд-во Летопись, 2005. 644 с.
4. Yatsenko E., Tretyak A., Chumakov A., Golovko D. Prospects for the use of drilling slurries for the synthesis of aluminosilicate propanants // Materials Today: Proceeding. 2021. Vol. 38. Pp. 1886–1888. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.08.575
5. Ионкин К.В., Крупский А.В. Оценка отходов переработки оловянной руды как источника загрязнения экосистем юга дальнего востока // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2012. №1. С. 172–176.
6. Мигаль В.И., Скурухин В.И. Анализ критериев выбора пропантов // Нефтегазовая вертикаль. 2008. № 8. С. 74–78.
7. Миллер М., Дисмюк К. Гидравлический разрыв и создание капсулированных разрушителей // РХЖ. 2003. № 4 (т. XLVII). С.78–91.
8. Dusterhoft R.G., Chapman B. Fracturing high-permeability reservoirs increases productivity // Oil and Gas J. 1994. № 20. Pp. 40–44.



9. Шишлов О.Ф. Спрос на пропанты задается развитием технологии ГРП // Нефтегазовая вертикаль. 2008. № 8. С. 72–73.
10. Ab El-Kader M., Abdou M.I., Fadl A.M., Rabou A. Abd, Desouky O.A, M.F. El-Shahat. Novel light-weight glass-ceramic proppants based on frits for hydraulic fracturing process // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46. Pp. 1947–1953. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.09.173
11. Correia C., Wright K., Andreoli E., Almutairi Z., Sandnes B., Barron A. Hydration induced morphological change on proppant surfaces employing a calcium-silicate cement system // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2018. Vol. 537. Pp. 197–209. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.10.006
12. Szymanska J., Wisniewski P., Wawulska-Marek P., Mizera J. Determination of loamy resources impact on granulation of ceramic proppants and their properties // *Applied Clay Science*. 2018. Vol. 166. Pp. 327–338. DOI: 10.1016/j.clay.2018.09.032
13. Zhang K., Jiang H., Qin G. Utilization of zeolite as a potential multi-functional proppant for CO<sub>2</sub> enhanced shale gas recovery and CO<sub>2</sub> sequestration: A molecular simulation study on the competitive adsorption of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in zeolite and organic matter // *Fuel*. 2019. Vol. 249. Pp. 119–129. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120312
14. Guo-hui Q., Si-jie X., Kaituo Y., Xue-min W. Study on the preparation of a free-sintered inorganic polymer-based proppant using the suspensions solidification method // *Journal of Cleaner Production*. 2017. Vol. 148. Pp. 276–282.
15. Alexander S., Dunnill C., Barron A. Assembly of porous hierarchical copolymers/resin proppants: New approaches to smart proppant immobilization via molecular anchors // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2016. Vol. 466. Pp. 275–283. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.12.038
16. Xiang J., Liu L., Cui X., Guangjian He Y. Effect of Fuller-fine sand on rheological, drying shrinkage, and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer grouting materials // *Cement and Concrete Composites*. 2019. Vol. 104. 103381. DOI:10.1016/j.cemconcomp.2019.103381
17. Tan J., Lu W., Huang Y., Wei S., Xuan X., Liu L., Zheng G. Preliminary study on compatibility of metakaolin-based geopolymer paste with plant fibers // *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 225. Pp. 772–775. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.142
18. Xiang J., Liu L., He Y., Zhang N., Cui X. Early mechanical properties and microstructural evolution of slag/metakaolin-based geopolymers exposed to karst water // *Cement and Concrete Composites*. 2019. Vol. 99. Pp. 140–150. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2019.03.009
19. Wu X., Huo Z., Ren Q., Li H., Lin F., Wei Tengyue. Preparation and characterization of ceramic proppants with low density and high strength using fly ash // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 702. Pp. 442–448. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.01.262
20. Ren Q., Wei T., Wu X., Huo Z., Wang B. Influence of Eu<sup>3+</sup> Doping on Luminescence Properties of Na<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> and the Relevant Energy Transfer Mechanism // *Journal of Cleaner Production Cailiao Daobao/Materials Review*. 2017. Vol. 31(3). Pp. 7–10. DOI: 10.11896/j.issn.1005-023X.2017.06.002
21. Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Решетова А.А. Критерии выбора глинистого сырья для получения алюмосиликатных пропантов // *Стекло и керамика*. 2009. № 9. С. 10–14.
22. Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Верещагин В.И., Решетова А.А. Перспективы использования отечественного огнеупорного сырья в технологии керамических материалов для цветной металлургии и нефтегазодобывающей отрасли // *Новые огнеупоры*. 2009. № 4. С. 10–11.
23. Вакалова Т.В., Решетова А.А., Погребенков В.И., Верещагин В.И. Активация процесса синтеза муллита и спекания алюмосиликатной керамики на основе огнеупорного глинистого сырья // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2009. № 7-8. С. 74–80.
24. Вакалова Т.В., Решетова А.А., Ревва И.Б., Русинов П.Г., Баламыгин Д.И. Effect of thermochemical activation of clay raw materials on phase formation, microstructure and properties of aluminosilicate proppants // *Applied Clay Science*. 2019. Vol. 183. 105335. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105335
25. Adilov G.A., Povolotsky A.D., Zyryanov S.V., Roshchin V.E. Receiving Proppant from Metallurgical Slag for Petroleum Industry // *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*. 2018. Vol. 18 (1). Pp. 58–63. DOI:10.14529/met180108

*Информация об авторах*

**Головко Дмитрий Андреевич**, аспирант кафедры общая химия и технология силикатов. E-mail: dima.golovko.9898@mail.ru. Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова. Россия, 346407, Новочеркасск, улица Просвещения, д. 32.

Поступила 23.07.2024 г.

© Головко Д.А., 2024



**Golovko D.A.**

South Russian State Polytechnic University (NPI) named after M.I. Platov

E-mail: dima.golovko.9898@mail.ru

## THE EFFECT OF ADDITIVES ON THE STRENGTH PROPERTIES OF WEDGING AGENTS SYNTHESIZED ON THE BASIS OF DRILLING WASTE

**Abstract.** The article considers the main directions of research in the field of technology of aluminosilicate materials. A new type of materials used in the production of proppants has been established – ore dressing waste. Nowadays, quite a lot of research teams are engaged in developments in the synthesis of proppants. The most prominent scientific collectives of the world are considered. It is shown that China is the leader in the research of this type of materials. At the moment, positive results have been obtained on the use of waste from the enrichment of phosphate rocks, iron, titanium, germanium, and lead-zinc ores. The main provisions of the research are described, and a conclusion is made about the prospects of using this type of materials in the technology of aluminosilicate proppants, especially for regions with a developed mining industry. The predominant oxides are  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$ . This lies in the fact that aluminum oxide has a direct effect on the strength characteristics, and silicon oxide on the plasticity of the raw material mixture, which is necessary for forming propane granules. Nevertheless, an increase in the proportion of  $Al_2O_3$  to 96.0 wt. % leads to the appearance of fragility in proppants due to their strong shell and hollow center. These characteristics limit their use in the oil production process. During the study, drilling sludge obtained from the Zapadno-Varavenskoye field, which is located in the Slavyansky district of the Krasnodar Territory, just 3.5 km from the Mostovyansky farm, was selected.

**Keywords:** proppants, oil production, drilling sludge, disposal methods, recycling, environmental safety

### REFERENCES

1. Kudryashov S.I., Bachin S.I., Afanas'ev I.S. Hydraulic fracturing as a method of developing low-permeability reservoirs [Gidrorazryv plasta kak sposob razrabotki nizkopronicaemyh kollektorov]. Neftyanoe hozyajstvo. 2006. No. 7. Pp. 80–83. (rus)
2. Zhdanov S.A. The experience of using methods to increase oil recovery in Russia [Opyt primeneniya metodov uvelicheniya nefteotdachi plastov v Rossii]. Neftyanoe hozyajstvo. 2008. No. 1. Pp. 58–61. (rus)
3. Ryazanov Ya.A. Enciklopediya po burovym rastvoram [Encyclopedia of drilling fluids]. Orenburg: Letopis Publishing House, 2005. 644 p. (rus)
4. Yatsenko E., Tretyak A., Chumakov A., Golovko D. Prospects of using drilling fluids for the synthesis of aluminosilicate proppants. Materials today: Collection of scientific papers. 2021. Vol. 38. Pp. 1886–1888. DOI: 10.1016/J.matpr.2020.08.575
5. Ionkin K.V., Krupskij A.V. Assessment of tin ore processing waste as a source of pollution of ecosystems in the south of the Far East [Ocenka othodov pererabotki olovyannoju rudy kak istochnika zagryazneniya ekosistem yuga dal'nego vostoka] Gornyj informacionno-analiticheskij byulleten'. 2012. No. 1. Pp. 172–176. (rus)
6. Migal' V.I., Skuruhin V.I. Analysis of criteria for choosing proppants [Analiz kriteriev vybora proppantov] Neftgazovaya vertikal'. 2008. No. 8. Pp. 74–78. (rus)
7. Miller M., Dismyuk K. Theoretical section and the creation of encapsulated players [Gidravlicheskij razryv i sozdanie kapsulirovannyh razrushitelej]. RZh. 2003. No. 4 (vol. XLVII). Pp.78–91. (rus)
8. Dusterhoft R.G., Chapman B.J. Hydraulic fracturing of reservoirs with high permeability increases productivity. Oil and gas. 1994. No. 20. Pp. 40–44.
9. Shishlov O.F. The demand for proppants is set by the development of hydraulic fracturing technology [Spros na propanty zadaetsya razvitiem tekhnologii GRP]. Neftgazovaya vertikal'. 2008. No. 8. Pp. 72–73. (rus)
10. Ab El-Kader M., Abdu M.I., Fadl A.M., Rabu A. Abd, Desuki O.A., El-Shahat M.F. New lightweight glass-ceramic proppants based on frit for the hydraulic fracturing process. Ceramics International. 2020. Vol. 46. Pp. 1947–1953. DOI: 10.1016/J.ceramint.2019.09.173
11. Correas C., Wright K., Andreoli E., Almutairi Z., Sandnes B., Barron A. Hydration induced morphological change on proppant surfaces employing a calcium-silicate cement system. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2018. Vol. 537. Pp. 197–209. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.10.006
12. Szymanska J., Wisniewski P., Wawulska-Marek P., Mizera J. Determination of loamy resources impact on granulation of ceramic proppants and their properties. Applied Clay Science. 2018. Vol. 166. Pp. 327–338. DOI: 10.1016/j.clay.2018.09.032
13. Zhang K., Jiang H., Qin G. Utilization of zeolite as a potential multi-functional proppant for  $CO_2$  enhanced shale gas recovery and  $CO_2$  sequestration: A molecular simulation study on the competitive ad-

sorption of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in zeolite and organic matter. *Fuel*. 2019. Vol. 249. Pp. 119–129. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120312

14. Guo-hui Q., Si-jie X., Kaituo Y., Xue-min W. Study on the preparation of a free-sintered inorganic polymer-based proppant using the suspensions solidification method. *Journal of Cleaner Production*. 2017. Vol. 148. Pp. 276–282.

15. Alexander S., Dunnill C., Barron A. Assembly of porous hierarchical copolymers/resin proppants: New approaches to smart proppant immobilization via molecular anchors. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2016. Vol. 466. Pp. 275–283. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.12.038

16. Xiang J., Liu L., Cui X., Guangjian He Y. Effect of Fuller-fine sand on rheological, drying shrinkage, and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer grouting materials. *Cement and Concrete Composites*. 2019. Vol. 104. 103381. DOI:10.1016/j.cemconcomp.2019.103381

17. Tang J., Lu W., Huang Yu., Wei S., Xuan H., Liu L., Zheng G. Preliminary study of compatibility of geopolymer paste based on methacacolin with vegetable fibers. *Construction and building materials*. 2019. Vol. 225. Pp. 772–775. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.142

18. Xiang J., Liu L., He Yu., Zhang N., Cui H. Early mechanical properties and evolution of the microstructure of slag-based geopolymers/metakaolin exposed to karst waters. *Cement and concrete composites*. 2019. Vol. 99. Pp. 140–150. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2019.03.009

19. Wu X., Huo Z., Ren Q., Li H., Lin F., Wei Tengyue. Preparation and characterization of ceramic proppants with low density and high strength using fly ash. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 702. Pp. 442–448. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.01.262

20. Ren K., Wei T., Wu H., Ho Zi, Wang B. The effect of Eu<sup>3+</sup> doping on the luminescent properties

of Na<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> and the corresponding energy transfer mechanism. *Journal of Environmentally friendly produced by Cailiao Daobao/Materials Review*. 2017. Vol. 31 (3). Pp. 7–10. DOI: 10.11896/j.issn.1005-023X.2017.06.002

21. Vakalova T.V., Pogrebenkov V.M., Criteria for the selection of clay raw materials for the production of aluminosilicate proppants Reshetova A.A. [Kriterii vybora glinistogo syr'ya dlya polucheniya alyumosilikatnyh propantov]. *Glass and ceramics*. 2009. No. 9. Pp. 10–14. (rus)

22. Vakalova T.V., Pogrebenkov V.M., Vereshchagin V.I., Reshetova A.A. Prospects for the use of domestic refractory raw materials in the technology of ceramic materials for non-ferrous metallurgy and the oil and gas industry [Perspektivy ispol'zovaniya otechestvennogo ognepornogo syr'ya v tekhnologii keramicheskikh materialov dlya cvetnoj metallurgii i neftegazodobyvayushchej otrasli]. *Novye ognepory*. 2009. No. 4. Pp. 10–11. (rus)

23. Vakalova T.V., Reshetova A.A., Pogrebenkov V.I., Vereshchagin V.I. Activation of the process of synthesis of mullite and sintering of aluminosilicate ceramics based on refractory clay raw materials [Aktivaciya processa sinteza mullita i spekaniya alyumosilikatnoj keramiki na osnove ognepornogo glinistogo syr'ya]. *Ognepory i Tekhnicheskaya Keramika*. 2009. No. 7-8. Pp. 74–80. (rus)

24. Vakalova T.V., Reshetova A.A., Revva I.B., Rusinov P.G., Balamygin D.I. Influence of thermochemical activation of clay raw materials on phase formation, microstructure and properties of aluminosilicate proppants. *Applied Glinology*. 2019. Vol 183. 105335. DOI: 10.1016/J.clay.2019.105335

25. Adilov G.A., Povolotsky A.D., Zyryanov S.V., Roshchin V.E. Obtaining proppant from metallurgical slag for the oil industry. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. metallurgy*. 2018. Vol. 18 (1). Pp. 58–63. DOI:10.14529/met180108

#### *Information about the authors*

**Golovko, Dmitry A.** Postgraduate student of the Department of General Chemistry and Technology of Silicates. E-mail: dima.golovko.9898@mail.ru. South Russian State Polytechnic University (NPI) named after M.I. Platov. Russia, 346407, Novocherkassk, Prosveshcheniya Street, 32.

*Received 23.07.2024*

#### **Для цитирования:**

Головко Д.А. Влияние добавок на прочностные свойства расклинивающих агентов, синтезированных на основе буровых отходов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2024. № 11. С. 71–80. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-4-71-80

#### **For citation:**

Golovko D.A. The effect of additives on the strength properties of wedging agents synthesized on the basis of drilling waste. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2024. No. 11. Pp. 71–80. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-4-71-80