

УДК 67.03; 691.217.8; 553.6

**ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТОВ И ОПОК
В НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**APPLICATION OF MATERIALS BASED ON DIATOMITE AND OPOKASIN
THE OIL AND GAS INDUSTRY**

П. В. Смирнов, Л. В. Таранова

P. V. Smirnov, L. V. Taranova

Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень,

Ключевые слова: диатомиты; опоки; опал-кристобалитовые породы; природные сорбенты; тампонажные растворы; пропанты

Key words: diatomite; opoka; opal-cristobalite rocks; natural sorbents; cement slurries; proppants

Современные технологии нефтедобычи предполагают широкое использование минерального сырья для повышения надежности строительства и эксплуатации скважин в соответствии с общемировыми требованиями в области безопасности производства, энергоэффективности и охраны окружающей среды в добывающей отрасли: пропантов, баритовой продукции, бентонитов, различных минеральных сорбентов и т. д. По мере извлечения легкодоступных ресурсов нефти в Российской Федерации увеличивается число вводимых в эксплуатацию месторождений с тяжелой, вязкой нефтью, с большими глубинами бурения; все чаще выполняется разработка залежей с аномальными давлениями и температурами [1]. Разработка подобных месторождений является значительно более дорогостоящей и требует использования новых технологий, материалов, методов разведки и добычи: гидро-разрыва пласта, горизонтального бурения и т. д. Это делает актуальным вопрос использования минеральной базы твердых полезных ископаемых для производства широкого спектра товарной продукции для нужд нефтегазового комплекса.

Российская Федерация обладает одними из крупнейших в мире запасами опал-кристобалитовых пород — диатомитов, опок и трепелов, представленных в различных регионах страны от Кольского полуострова до Дальнего Востока [2–5].

Данный вид твердых нерудных полезных ископаемых характеризуется значительными запасами и широким спектром полезных свойств, а территориальная близость к основным районам нефтегазодобычи, переработки и транспортировки углеводородного сырья существенно увеличивает экономическую целесообразность их промышленного использования. Вместе с тем, опал-кристаллитовые породы почти не рассматриваются в отечественной практике в качестве перспективного минерального сырья для нефтегазовой отрасли.

Характеристика опал-кристаллитовых пород Западной Сибири в качестве потенциального сырья для нефтедобывающей промышленности.

Диатомиты в естественном состоянии представляют собой белые, светло-серые тонкопористые породы с четко выраженной органогенной структурой, плотность которых в порошке варьирует от 0,5 до 0,56 г/см³, удельная поверхность — от 30,4 до 47 м²/г. Опои — легкие плотные пористые породы, состоящие из мельчайших (менее 5 мкм) частиц кремнезема. Объемная масса их 1,1–1,6 г/см³, пористость 55 %. Прочность у нормальных разностей 5–20 МПа, у выветрелых 3–7 МПа, у крепких кремнеподобных до 1 500 МПа [6–9]. Нефтегазодобывающие районы севера Тюменской области обладают значительными запасами кремниевых опал-кристаллитовых пород; общие запасы которых только в пределах Обь-Надымского и Надым-Пуровского районов оцениваются в 19 512 млрд. м³ [6, 10].

Средний химический состав диатомитов и трепелов Северо-Тюменской провинции в соответствии с результатами исследований ЗапСибНИГНИ [6] приведены в таблице.

Химический состав диатомитов Зауралья и Западной Сибири

п.п.п.	SiO ₂ (общ)	SiO _{2ам}	CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
Трепелы диатомовые, усредненные значения													
6,23	77,15	42,35	0,4	1,31	0,2	2,53	8,62	0,42	0,025	0,087	0,91	1,58	0,35
Диатомиты, усредненные значения													
7,31	76,99	45,70	0,34	1,19	0,34	3,05	8,04	0,5	0,037	0,099	0,587	1,21	0,47
Диатомиты глинистые, усредненные значения													
7,42	72,46	33,61	0,38	1,63	0,4	3,92	11,11	0,57	0,059	0,113	0,625	1,41	0,54

Несмотря на ограниченное применение опал-кристаллитовых пород и мате-риалов на их основе в нефтегазовой промышленности накоплена обширная теоре-тическая база по возможностям их использования. Особенности минералогии, хи-мического состава и физических свойств кремниевых пород позволяют рассматри-вать данные виды твердых нерудных полезных ископаемых в качестве одного из потенциальных ресурсов для обеспечения устойчивого развития арктического и субарктического регионов. Результаты различных исследований, представленные в отечественной и зарубежной литературе, свидетельствуют о возможности ис-пользования диатомитов, трепелов и опок при рекультивации загрязненных почв и водоемов [11,12], производстве химически стойких теплоизоляционных мате-риалов [8], пропантов, облегченных тампонажных растворов [13], при обезвоживании и обессоливании нефти, осушении природного газа [14].

Например, внесение диатомита как минеральной добавки в тампонажные рас-творы позволяет обеспечить значительное уменьшение их плотности. Коллекти-вом ЗапСибНИГНИ и ЗапСибБурНИПИ [15] в 80-х гг. были исследованы возмож-ности использования новоуренгойских диатомитов и диатомовых глин для приго-товления облегченных тампонажных растворов в глубоком нефтеразведочном бу-рении [9]. Результаты данных исследований показали, что добавка в раствор диа-томитового порошка в количестве от 20 до 40 % к массе сухого цемента, сущест-

венно улучшает растекаемость, снижает водоотдачу, водоотделение, сокращает сроки схватывания. Образующийся цементный камень имеет прочность не менее 1,96 МПа при изгибе, 5,08 МПа при сжатии, а также низкую газопроницаемость [9,13]. Также облегченные тампонажные растворы могут быть успешно использованы для крепления боковых стволов в проблемных интервалах водоперетоков, аномально низкого пластового давления и интервалах поступления высокообводненной продукции нефтяных и газовых скважин [10, 11].

Опал-кристаллитовые породы при производстве пропантов.

При добыче нефти методом гидравлического разрыва широко используют пропанты, технологии получения которых предусматривают обработку гранул различными составами и реагентами, обеспечивающих увеличение прочности пропантов, гидрофобизацию поверхности, изменения в проводимости воды, снижения водопритока, предотвращение выноса частиц и обломков горных пород и т. д. Как правило, в качестве основы таких составов используются соединения кремниевых кислот.

В качестве природных пропантов используют кварцевые пески, основу которых составляет кремнезем (более 80 %); в состав синтетических пропантов обычно входят глинозем (оксид алюминия) и кремнезем (оксид кремния) в различных соотношениях. Именно эти оксиды определяют основные эксплуатационные характеристики пропантов. Оксид алюминия придает пропантам прочность, необходимую для сохранения целостности гранул, испытывающих при их использовании сжимающие напряжения, а оксид кремния влияет на эластичность материала, имеющую определяющее значение для формирования гранул и химическую стойкость [16]. Благоприятное влияние на свойства пропанта оказывает также наличие в его составе оксидов хрома, железа, калия, повышающих его стойкость к агрессивным средам. К числу основных характеристик пропантов относятся механическая прочность, плотность, размер и форма гранул (сферичность и округлость), гранулометрический состав. Прочность также является основным критерием при подборе пропантов для конкретных пластовых условий. Для кварцевых песков напряжение сжатия не превышает 40 МПа; их рекомендуется использовать на глубинах до 2 500 м. Для среднечных пропантов (плотность 2,7–3,3 г/см³) напряжение сжатия — до 69 МПа, глубина использования — до 3 500 м. Сверхпрочные пропанты (плотность 3,2–3,8 г/см³) используются при напряжении сжатия до 100 МПа на глубинах свыше 3 500 м.

Анализ химического состава и физических свойств диатомитов и опок (см. табл. 1) позволяет рассматривать их в качестве потенциального сырья для производства агентов ГРП. Технология производства пропантов из глинозем- и кремнеземсодержащего сырья включает следующие основные стадии: подготовку исходного сырья, дозирование, помол, гранулирование и отжиг полученных гранул. Для повышения сферичности гранул при гранулировании можно использовать распылительную сушку. Температура отжига (обычно $\approx 1\ 500\ ^\circ\text{C}$) зависит от состава сырья, в частности от соотношения между оксидом алюминия и диоксидом кремния. При использовании опал-кристаллитовых пород следует учитывать, что температура плавления кремнезема этих пород ниже (1 500–1 550 $^\circ\text{C}$), чем температура плавления кварца (1 713–1 728 $^\circ\text{C}$), что позволит снизить температуру отжига.

В качестве примера получения пропанта из опал-кристаллитового сырья можно привести опыт специалистов Камышловского кирпичного завода. Ими разрабатывались пропанты из опок с показателями сопротивлению раздавливанию от 40 до 100 Мпа. В качестве дополнительных достоинств назывались улучшенная сцепляемость за счет абразивности и повышенного модуля упругости, за счет щелочного рН — снижение действия буферных агентов, а также возможность пропускания электрического тока. Технология предполагала минимальную обработку окремнелых опок, так как высокие прочностные параметры достигались за счет их естественных свойств. Принципиальная возможность получения пропанта из диатомового сырья была исследована ЗапСибНИГНИ. Грануляция состава с использованием золь-гель технологии позволяло получать идеально сферические грану-

лы одинакового размера. Недостаток полученных гранул — невысокие прочностные характеристики, что позволяло их рекомендовать только в качестве легких пропантов, напряжение сжатия для которых не превышает 40 МПа.

Таким образом, нестабильность конъюнктуры мирового рынка углеводородного сырья и потребность в разработке трудноизвлекаемых запасов нефти, ставит перед российской нефтегазовой промышленностью серьезные вызовы. Задача увеличения объемов местного производства строительных материалов с целью сокращения и в перспективе полного устранения их дефицита и, соответственно, снижения издержек производства принимает важнейшее значение для успешного развития нефтегазовой промышленности. Использование накопленного опыта переработки опал-кристаллитовых пород как местного сырья многоцелевого назначения, без сомнения, даст значительный экономический эффект и создаст предпосылки для интенсивного развития отрасли. Использование одного вида сырья позволит полностью или частично закрыть потребности в большой номенклатуре продукции — пропантах, добавок в тампонажные растворы, сорбентов, строительных и теплоизоляционных материалах и мн. др.

Список литературы

1. Петров И. М., Буланникова Н. В. Рынок минерального сырья, используемого в нефтегазовой промышленности России // Минеральные ресурсы России. – 2011. – № 1.
2. Дистанов У. Г. (ред) и др. Кремнистые породы СССР. – Казань: Татарское книжное издательство, 1976. – 412 с.
3. Нестеров И. И., Генералов П. П., Подсосова Л. Л. Западно-Сибирская провинция кремнисто-опаловых пород / И. И. Нестеров, П. П. Генералов, Л. Л. Подсосова // Советская геология. – 1984. – № 3. – С. 35-40.
4. Никаноров С. П., Пленкин А. П. Ресурсы кремнистых пород СССР и пути их рационального использования: обзор. – М.: 1977. – 58 с.
5. Мамаев Ю. А., Ван-Ван-Е А. П., Склярова Г. Ф. Минерально-сырьевые ресурсы Дальневосточного региона в сравнительном аспекте по субъектам федерации ДФО // Маркшейдерия и недропользование. – 2012. – № 3. – С. 12-17.
6. Генералов П. П., Дрожжих Н. Б. Опалиты эоцена Западной Сибири. – В кн.: Опалиты Западной Сибири. – Тюмень, ЗапСибНИГНИ, 1987. – С. 3-10.
7. Wang, Z. Y., Zhang, L. P., Yang, Y. X.: Structural investigation of some important Chinese diatomites, *Glass Physics and Chemistry*, Volume 35, Issue 6, 673–679, December 2009.
8. Диатомит — кремнеземосодержащий материал для стекольной промышленности / В. Е. Маневич, Р. К. Субботин, Е. А. Никифоров, Н. А. Сеник, А. В. Мешков // Стекло и керамика. – 2012. – № 5. – С. 34-39.
9. Inglethorpe, S. D. J.: *Diatomite – Industrial Minerals Laboratory Manual*, NERC 1993, Keyworth, Nottingham, British Geological Survey, 1993.
10. Астапов А. П. и др. Северо-Тюменская субпровинция кристаллит-опаловых пород — уникальная минерально-сырьевая база Западно-Сибирского промышленного комплекса // Вестник недропользователя Ханты-Мансийского автономного округа. – Екатеринбург, 2004. – № 14.
11. Khraisheh M; Al-Degees Y; McMinn W. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite // *Chemical Engineering Journal*. – 2004. – Vol. 99ю - P. 177-184.
12. Климов Е. С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е. С. Климов, М. В. Бузаева. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 201 с.
13. Шаталов Д. А. Разработка технологии и материалов для ремонтно-изоляционных работ при расконсервации скважин: автореферат. Дис. канд. техн. наук. – Тюмень, 2011. – 23 с.
14. A comprehensive review on proppant technologies Feng Liang, Mohammed Sayed, Ghaitan A. Al-Muntasheri, Frank F. Chang, Leiming Li (USA, Saudi Arabia) *Petroleum*. – 2016. - 2(1).
15. Горский А. Т., Баталов Д. М., Швецов В. Д. Возможности использования уренгойских диатомитов для приготовления тампонажных растворов. В кн. Опалиты Западной Сибири. – С.137-143.
16. Deon, F., Regenspurg, S., Zimmermann, G.: Geothermics Geochemical interactions of Al₂O₃-based proppants with highly saline geothermal brines at simulated in situ temperature conditions. *Geothermics*. – 2013. № 47. – 53–60 p.

Сведения об авторах

Смирнов Павел Витальевич, зам. директора НОЦ «Геология нефти и газа», Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 7(922)4838090, e-mail: geolog.08@mail.ru

Таранова Любовь Викторовна, к. т. н., доцент кафедры «Переработка нефти и газа», Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, e-mail: taranovaLv@list.ru

Information about the authors

Smirnov P. V., Deputy Director of Research and Educational Center «Geology of oil and gas», Industrial university of Tyumen, phone: 8(922)4838090, e-mail: geolog.08@mail.ru

Taranova L. V., Candidate of Technical Sciences, associate professor of Oil and Gas Refining Department, Industrial university of Tyumen, e-mail: taranovaLv@list.ru