

Разработка пиротехнических замедлительных составов для обработки нефтяных скважин

Ш.Е. Габдрашова¹, М.И. Тулепов¹, Г.А. Спанова¹, Б. Элоуади²

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. ал-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

²Университет Ла-Рошель, пр. А. Энштейна 23, Ла-Рошель, Франция

Дата поступления:
27 сентября 2018

Принято на печать:
25 октября 2018

Доступно онлайн:
6 ноября 2018

УДК: 662.19

АННОТАЦИЯ

В результате проведенных исследований разработаны новые замедлительные составы на основе хромата бария, нитрата аммония и магния, обладающие высокой стабильностью рабочих характеристик. Исследованы закономерности процесса горения замедлительных составов и влияние инертной среды на процесс горения. Показана роль порошка магния, который способствует увеличению скорости горения и повышению энергетичности состава. Продукты горения разработанного состава были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: замедлительный состав, процесс горения, нефтяная скважина, пиротехнический состав.

1. Введение

Пиротехнические замедлительные составы обеспечивают временную задержку между воспламенением и поставкой основного эффекта. Они широко используются в различных устройствах с замедлением времени срабатывания, боеприпасах, в промышленных средствах инициирования. В настоящее время значительный интерес представляют методы, основанные на процессе горения. Эти методы широко используются для обработки призабойной зоны скважины. Энергия и продукты сгорания энергоемких материалов, химические реакции являются основными видами воздействия на призабойную зону пласта. Для реализации этих методов используют устройства, которые снаряжаются различными по природе топливами, в том числе пиротехническими замедлительными составами. Чтобы расплавить асфальтеносмолистопарафинистые отложения в нефтяных скважинах используют медленно сгораемые составы, обеспечивающие высокую температуру в течение определенного времени. В качестве медленно сгораемого материала можно использовать пиротехнические замедлительные составы, которые образуют при сгорании газы. В процессе горения замедлительного состава выделяются высоконагретые газы, которые под избыточным давлением раскрывают трещины, проникают в поры и способствуют расплавлению

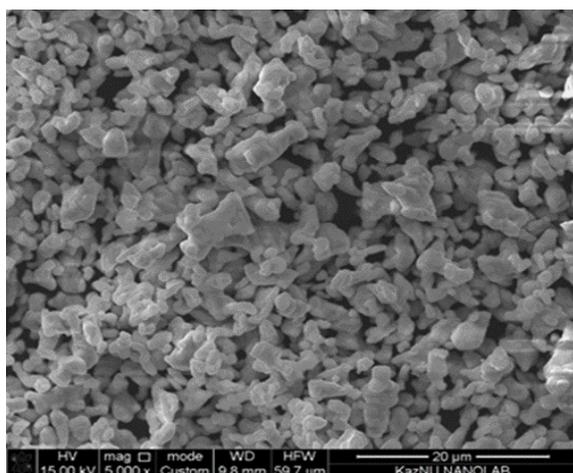
находящиеся в них загрязнения и улучшению фильтрационных характеристик призабойной зоны [1-4].

В данной работе были изготовлены замедлительные составы на основе хромата бария и нитрата аммония, порошка магния и эпоксидной смолы.

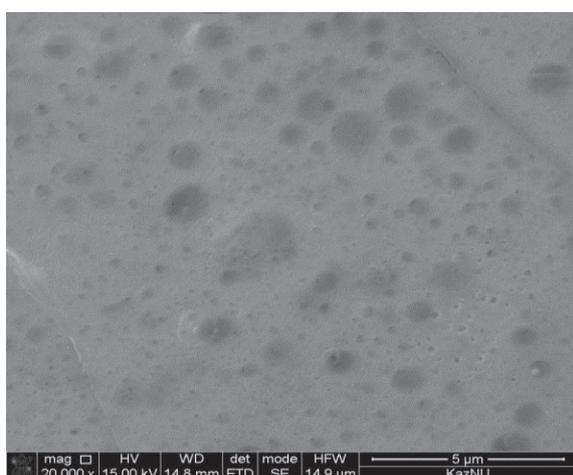
В замедлительный состав в качестве горючего был добавлен порошок магния, который является очень активным горючим элементом и способствует повышению энергетических характеристик состава.

2. Экспериментальная часть

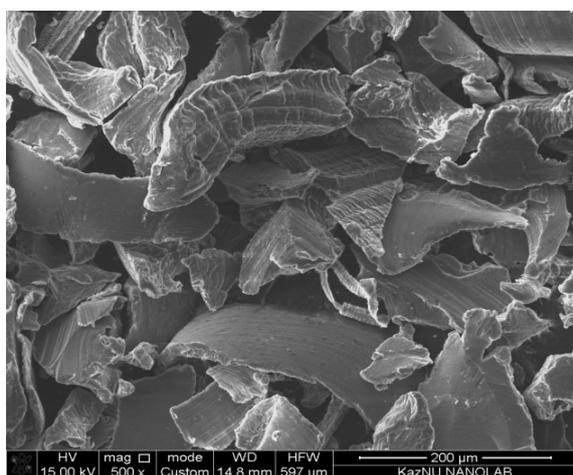
Для приготовления реакционных смесей состава $\text{BaCrO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-Mg-ЭС}$ использовался хромат бария (ТУ 4211-75, 99,2% BaCrO_4), нитрат аммония марки «х.ч.», в качестве горючего и связующего эпоксидная смола марки ЭПД-2. На рисунке 1 представлены электронные снимки исходных реагентов. Микроскопический анализ показал, что частицы BaCrO_4 имеют неправильную форму, с размером 2–4 μm , поверхность частицы NH_4NO_3 характеризуется различной плотностью и структурой кристаллов, а также наличием пор и выпуклостей. Частицы порошка магния марки МРФ-3 имеют чешуйчатую форму с размером более 150 μm , толщина чешуек составляет 20 μm .



(a)



(б)



(в)

Рис. 1. Электронные снимки исходных реагентов: (а) – BaCrO_4 ; (б) – NH_4NO_3 ; (в) – Mg .

Для определения скорости горения образцы запрессовывались в цилиндрической прессформе с диаметром 10 мм и высотой 8-10 мм с помощью гидравлического пресс инструмента YES Series Compression Testing Machine, максимальное на-

пряжение 6 МПа. После прессования образцы сушились на воздухе при температуре 250 °С в течение 12 ч. Процесс горения образцов исследовался в бомбе постоянного давления объемом 3,3 л, в инертной среде. Эксперименты проводились в интервале давлений 1-4 атм.

3. Результаты и обсуждение

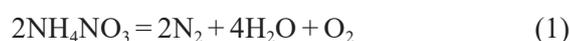
Последовательность разработки рецептов замедлительных составов заключалось в следующем: определялось соотношение между окислителем и горючим, при котором достигалась малая скорость горения исследуемых смесей. Были приготовлены замедлительные составы на основе аммиачной селитры, эпоксидной смолы, хромата бария и магния в различных соотношениях.

Были определены макрокинетические характеристики замедлительной смеси. Установлено, что с увеличением содержания хромата бария в смеси скорость горения уменьшается. Это возможно связано с высокой реакционной способностью нитрата аммония при 15% хромата бария, а при увеличении количества хромата бария до 35% скорость горения снижается с 2,00 до 0,75 мм/сек. Эта зависимость говорит о эндотермических характеристиках хромата бария, связанного с поглощением тепла и погашением реакционной способности нитрата аммония.

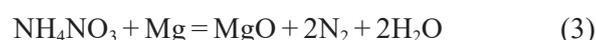
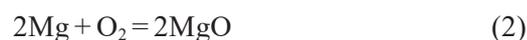
В процессе горения в данной системе происходит окисление магния с продуктами распада нитрата аммония и взаимодействия с хроматом бария, также выделяется большое количества газообразных продуктов и тепла.

Предполагаемый механизм химических превращений реакции горения смеси нитрат аммония-хромат бария-магний-эпоксидная смола приведен ниже:

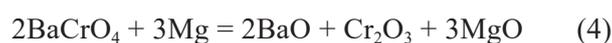
Реакция разложения нитрата аммония [5]:

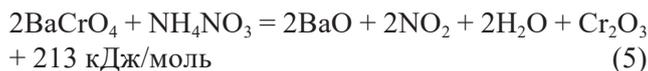


Реакция окисления магния связана с образованием оксидов магния в реакции горения на воздухе:



Реакцию взаимодействия хромата бария с магнием и нитратом аммония можно представить следующими видами уравнения реакции:





По литературным данным [5] при горении эпоксидной смолы образуются CH_4 , H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_3CHO , CH_3COCH_3 .

Таким образом, можно сделать вывод, что при горении смеси нитрат аммония-хромат бария-магний-эпоксидная смола образуются много газообразных продуктов, некоторые из которых могут дальше вступать в реакцию с другими компонентами смеси. Так как газообразные продукты участвуют в реакции горения смеси, скорость горения должна зависеть от давления.

На рисунке 2 представлены снимки образца замедлительного состава $\text{BaCrO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-Mg-ЭС}$ до и после процесса горения. Исходный образец в целях ограничения дополнительного потока кислорода из воздуха, был обернут в картонный патрон. Как видно из рисунка 2 б, конечный продукт при горении сохранил свою форму, удлиняясь при неизменном диаметре, обычно пиротехнические составы имеющие в своем составе магний горят со значительным газовыделением, сопровождающееся разбросом и разрушением формы исходного образца, в нашем случае такой экзотермический эффект не наблюдается, в виду значительного влияния хромата бария.

На поверхности образца после горения образовывались поры, это свидетельствует о выделении газообразных продуктов при горении образца, без разрушения каркаса. При горении образца наблюдается изменение каркаса образца, что связано с изменением температуропроводности продукта реакции.

Для того, чтобы исследовать влияние давления инертного газа на скорость и температуру горения экспериментальные образцы замедлительных составов сжигали в бомбе постоянного давления в среде аргона. Образец поджигался с торца раскаленной спиралью. Были получены зависимости температуры и скорости горения замедлительной смеси от давления инертного газа (рис. 3). Проведенные исследования показали, что с увеличением давления до 4 атмосфер инертного газа температура горения меняется слабо. Магний, который используется в качестве горючего в замедлительной смеси кипит при температуре около 1100 °С, и соответственно, часть процесса окисления происходит в присутствии парообразного магния. Скорость горения данной смеси зависит от давления инертного газа, при повышении давления от 1 до 4 атм наблюдается монотонное увеличение скорости горения до 9,34 мм/сек.

(a)



(б)



Рис. 2. Фотографии образца до горения (а) и после горения (б).

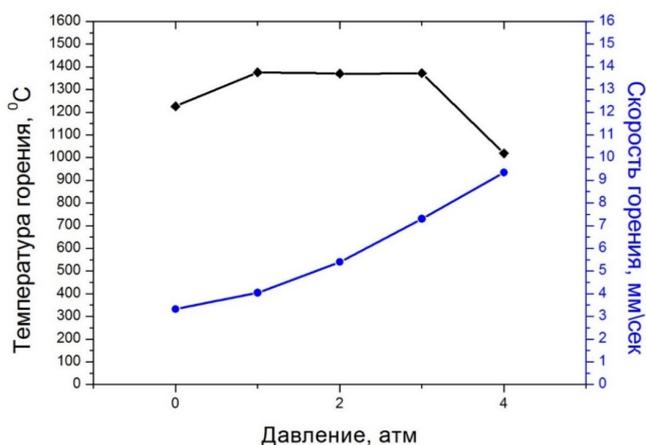


Рис. 3. Зависимость температуры и скорости горения от давления в составе $\text{BaCrO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-Mg-ЭС}$.

Это обусловлено тем, что образование газообразных продуктов при горении пиротехнической смеси сильно влияет на дальнейшее протекание процесса горения. Реакции горения пиротехнических составов, которые содержат

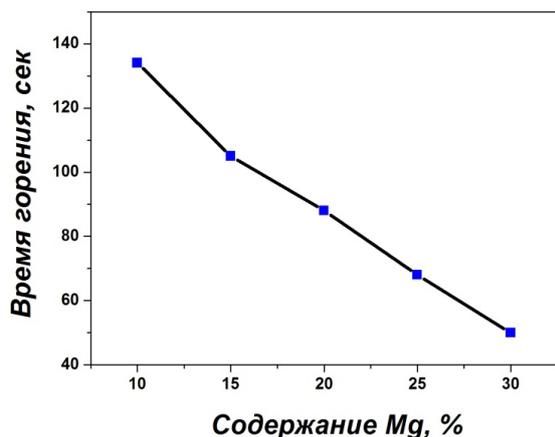


Рис. 4. Зависимость времени горения состава от содержания магния в составе $\text{BaCrO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-Mg-ЭС}$.

в составе магнии протекают очень энергично, с большой скоростью и тепловыделением из-за высокой реакционной способности магния.

На рисунке 4 представлена зависимость времени горения состава от содержания магния. Увеличение содержания магния приводит к уменьшению времени горения. Это можно объяснить тем, что магний имея низкую температуру воспламенения участвует «циклично» в фазовых превращениях, при условии, что температура начального прогрева очень высокая, поскольку при нагреве свыше температуры кипения магния к исходному веществу добавляются продукты реакции, т.е. в процессе горения участвует и оксид магния, что в конечном итоге оказывает влияние на фазовое превращение в целом.

Макроскопические исследования образцов после горения методом сканирующей микроскопии показали, что при горении образцы приобретают пористую структуру, достаточно хрупки и легко поддаются измельчению. При горении образцов происходит развитие микро-мезопористой структуры и поверхность полученных продуктов сгорания характеризуется наличием большого количества как микро-, так и нанопор (рис. 5).

Также наблюдается вспучивание поверхности за счет образования на локальных участках пенообразных выступов или пузырей. Значительное количество продуктов сгорания остается в виде шлакового остатка. Видны частицы, имеющие белый цвет, характерный для оксида магния. Продукты горения также были исследованы рентгенофазовым анализом (рис. 6). По результатам рентгенофазового анализа основной фазой продуктов горения образца является оксид магния – MgO .

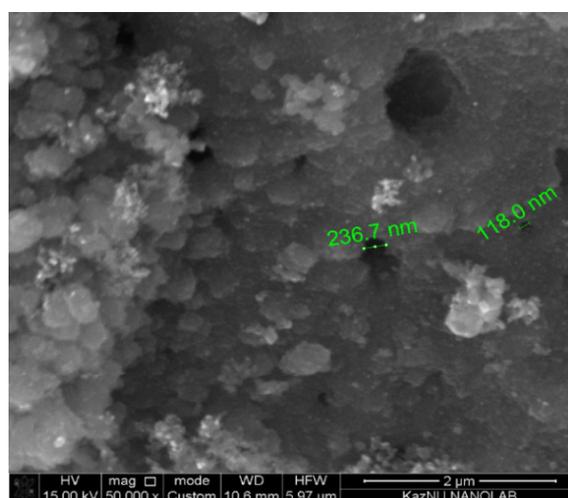
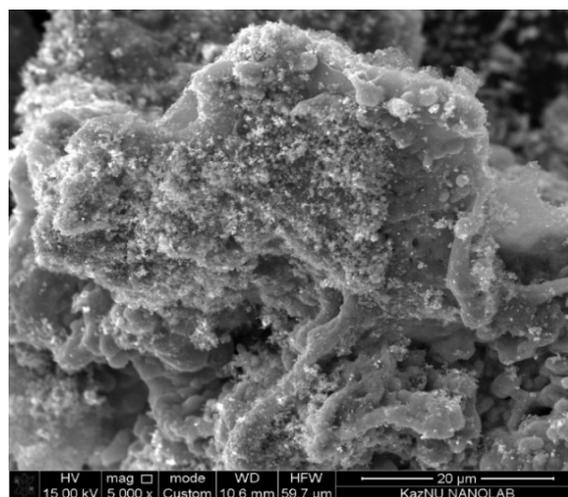


Рис. 5. Микрофотография образца после горения.

Как уже упоминалось выше, магний очень активное вещество и имеет низкую температуру кипения и, соответственно, имеет тенденцию испаряться и полностью вступать в реакцию, образуя оксид магния. В малом количестве присутствует Sr и возможно присутствие Ba_2HN и MgCrO_4 .

Таким образом, экспериментальные исследования подтвердили выбор в качестве горючего и одновременно связующего эпоксидную смолу являющегося реактопластом. В результате взаимодействия эпоксидной смолы и аммиачной селитрой с хроматом бария при повышенном давлении происходит образование нагретых газообразных продуктов

Мы провели исследования по влиянию давления на процесс горения замедлительных составов, причем давление подбиралось условиями интервала обработки призабойной скважины нефтей и условиями выноса загрязнений из призабойной зоны пласта.

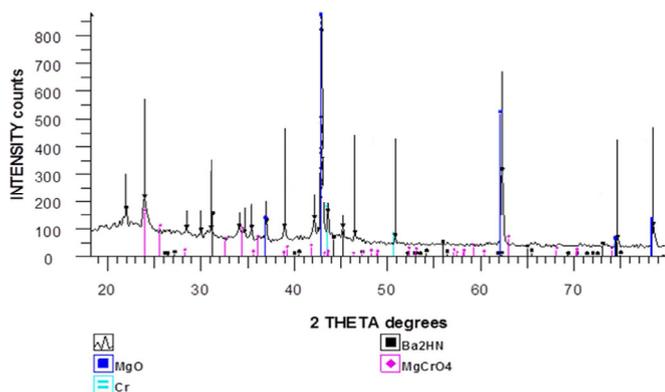


Рис. 6. Рентгенограмма продуктов горения.

Заключение

Разработаны новые замедлительные составы на основе хромата бария, нитрата аммония и магния, которые могут быть применены в условиях работы призабойной зоны скважины, так как безопасны в производстве и на всех стадиях обращения.

Установлено влияние инертной среды на процесс горения замедлительного состава, поскольку в процессе горения выделяются очень много газообразных продуктов, скорость горения состава зависит от давления инертного газа.

По результатам физико-химических методов анализа основной фазой продуктов горения состава является оксид магния.

Литература

- [1]. Шидловский А.А. Основы пиротехники: учеб. пособие. М.: Машиностроение, 1973. 321 с.
- [2]. Полард Ф.Б., Арнольд Дж. Б. Вспомогательные системы ракетно-космической техники. -М.: Мир, 1970. 400 с.
- [3]. Сарабьев В.И. Твердотопливные пиротехнические теплогазогенераторы для восстановления работоспособности нефтяных и газовых скважин / В.И. Сарабьев [и др.] // Известия Российской академии ракетных и артиллерийских наук. – 2005. – Вып. 3 (44) – С. 67–70.
- [4]. Чазов, Г.А. Термогазохимическое воздействие на малодебитные и осложненные скважины / Г.А. Чазов, В. И. Азаматов, С. В. Якимов. – М.: Недра, 1986. – 150 с.
- [5]. Shalini Chaturvedi, Pragnesh N. Dave. Review on Thermal Decomposition of Ammonium nitrate // Journal of Energetic Materials. – 2013. 31:1, 1-26.
- [6]. Абдулкаримова Р.Г. Влияние соединений ванадия на горения эпоксидной смолы Сборник «Исследование химических взаимодействий в сложных системах» КазГУ, 1983. С. 110.

Development of pyrotechnic delay compositions for oil well treatment

Sh.E. Gabdrashova¹, M.I. Tulepov¹, G.A. Spanova¹, B. Elouadi²

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²University of La Rochelle, La Rochelle, France

Annotation

As a result of conducted studies, new delay compositions based on barium chromate, ammonium nitrate and magnesium have been developed, which have a high stability of the operating characteristics. Laws of process of burning delay compositions and the effect of an inert environment on the combustion process are investigated. The role of magnesium powder is shown, which contributes to an increase in the rate of burning and an increase in the energetics of the composition. The products of combustion of the developed composition were investigated using scanning electron microscopy and X-ray phase analysis.

Keywords: delay composition, combustion, oil well, pyrotechnic composition.

Мұнай ұңғымаларын өңдеуге арналған пиротехникалық баяулатқыш құрамдар жасау

Ш.Е. Габдрашова¹, М.И. Тулепов¹, Г.А. Спанова¹, В. Elouadi²

¹әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы қ., Қазақстан

²Ла-Рошель Университеті, А. Эйнштейн даңғ. 23, Ла-Рошель, Франция

Аңдатпа

Жасалған жұмыстар нәтижесінде барий хроматы, аммоний нитраты және магний негізінде жұмысқа қабілеттілігі өте жоғары жаңа баяулатқыш құрамдар жасалынды. Жану процесінің заңдылықтары және инертті ортаның құрамның жану процесіне әсері зерттелінді. Жану жылдамдығын өсіретін және құрамның энергетикалық сипаттамасын жақсартатын магний ұнтағының ролі көрсетілді. Сканирлеуші электронды микроскоп және рентгенофазалық анализ көмегімен жану процесінің өнімдері зерттелінді.

Кілт сөздер: баяулатқыш құрам, жану, мұнай ұңғымасы, пиротехникалық құрам.