



УДК 622.323:622.276.6:614.84

## Пожаро- и взрывоопасные свойства брейкеров, используемых для интенсификации процессов нефтедобычи

Fire and Explosion Hazardous Properties of Breakers Applied in the Processes of Oil Production Stimulation

**А.Н. Крикун**, к.т.н.

**И.В. Ермолаева**

**А.Е. Лестев**, к.и.н.

**Н.В. Лобакин**

/АНО «ГЦСС «Нефтепромхим»,  
г. Казань

Тел.: +7 (843) 238-15-61

238-74-15

gcssnph@kazan.ru/

A.N. Krikun, PhD

I.V. Ermolaeva

A.E. Lestev, PhD

N.V. Lobakin

/ANO "GCSS Neftepromchim",  
Kazan/

Применение в процессах нефтедобычи большого спектра химических реагентов требует изучения их свойств, которые представляют основную опасность при использовании, транспортировке, хранении и испытаниях. В статье исследуются пожароопасные и взрывоопасные свойства брейкеров, применяемых в процессах интенсификации нефтедобычи для деструкции полимерных гелей, используемых для гидроразрыва пласта. Опасность брейкеров обусловлена сильными окислительными свойствами и интенсивным самоускоряющимся разложением с выделением газообразных веществ при нагревании. Представленный материал содержит краткую характеристику брейкеров по химическому составу, свойствам и применению, приведены результаты испытаний брейкеров с определением показателей пожароопасности, взрывоопасности по чувствительности к удару и оценкой термического разложения. Сделан вывод об обусловленности пожароопасных свойств брейкеров прежде всего окислительными свойствами пероксидов, входящих в их состав.

**Ключевые слова:** пожароопасность химреагентов для нефтяной отрасли, гидравлический разрыв пласта (ГРП), брейкер для гидравлического разрыва пласта, деструктор полимерных гелей, безопасность нефтедобычи, пероксиды в нефтепромысловой химии, повышение нефтеотдачи пластов, лабораторные испытания нефтепромысловой химии.

*The use of a wide range of chemical reagents in oil production processes requires the study of their properties, which are the main sources danger during their application transportation, storage and testing. The authors consider the fire and explosive properties of breakers used in the processes of oil production stimulation to destruct polymer gels applied for hydraulic fracturing. The danger of breakers is due to their strong oxidizing properties and intensive self-accelerating decomposition with the release of gaseous substances when heated. The presented material contains a brief description of breakers by chemical composition, properties and application, the results of breaker tests with the definition of fire hazard, explosion hazard by sensitivity to impact and assessment of thermal decomposition. The authors make the conclusion that fire hazard properties of breakers are primarily due to the oxidizing properties of peroxides that are the part in their composition.*

**Key words:** fire hazard of chemicals for the oil industry, hydraulic fracturing, hydraulic fracturing breaker, polymer gel breaker, safety in oil production, peroxides in oilfield chemistry, enhanced oil recovery, laboratory tests of oilfield chemistry.

Среди химических продуктов, применяемых для интенсификации процессов добычи и транспортировки нефти, особое внимание с точки зрения обеспечения пожаробезопасности следует уделять брейкерам, которые также называют деструкторами гелей.

Брейкеры – это класс химреагентов, предназначенных для деструкции полимеров природного и синтетического происхождения в растворах на водной основе, применяющихся в качестве рабочих жидкостей в процессах гидравлического разрыва пласта.

Основным действующим веществом в брейкерах являются пероксидные (например ди-трет-бутил пероксид, третбутилпероксибензоат,

1,1-Диметилэтилпероксобензоат) и персульфатные соединения (например персульфат аммония).

Органические пероксиды являются одновременно горючими веществами и сильными окислителями, образующими с другими горючими веществами пожаровзрывоопасные смеси, которые чувствительны к нагреванию и механическим воздействиям. Основной химической реакцией органических перекисей является реакция распада, представляющая большую опасность, так как может привести к взрывному разложению перекисного соединения.

У каждого пероксида имеется температура, при достижении которой начинается самоускоряющееся раз-

ложение, – температура самоускоряющегося разложения (ТСП).

Значимость обеспечения безопасности перевозки пероксидов железнодорожным транспортом была рассмотрена в статье Жолобова В.И. и Щеглова П.П. [1].

Для выявления пожаровзрывоопасных свойств были проведены испытания двух брейкеров, зашифрованных под номерами 1 и 2 для предотвращения распространения конфиденциальной информации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований взяты два образца (по 0,5 л) брейкеров.

Образец «Брейкер 1» представлял собой смесь бутилацетата



Таблица 1

**Характеристики пожарной опасности образцов**

Образец	Температура вспышки в открытом тигле, °С	Температура воспламенения, °С	Температура самовоспламенения, °С
Брейкер 1	102	104	
Брейкер 2	Отсутствует до температуры начала газообразования	11	Отсутствует до 470

к значительному физическому разрушительному эффекту. При достижении температуры разложения продукт интенсифицирует саморазложение.

Из-за разложения брейкеров невозможно определить их температуру кипения. Исходя из температурного графика (см. рис. 2) при определении температуры кипения брейкера по ГОСТ 18995.6-73 может произойти его разложение с повреждением стеклянного оборудования. В этой связи целесообразно проведение детального исследования безопасности технологий изготовления и применения данных веществ с изучением кинетики термического разложения.

При определении пожароопасных характеристик не установлена температура вспышки для образца «Брейкер 2», которая, очевидно, практически совпадает с температурой воспламенения.

Температура самовоспламенения не определяется для обоих образцов вследствие их разложения и, вероятно, разбавления негорючими газообразными продуктами разложения паров эфиров органических кислот.

Проведенные опыты по определению чувствительности к удару образцов недостаточны, чтобы можно было отнести их к взрывчатым веществам.

Для окончательного вывода о возможности отнесения химвеществ «Брейкер 1» и «Брейкер 2» к классу взрывчатого вещества (класс 1 по классификации транспортной опасности) необходимо проведение испытаний серии 1 (Рекомендации по перевозке опасных грузов. Руководство по испытаниям и критериям ООН, Нью-Йорк и Женева, 5 издание, 2009 г.) на чувствительность к воздействию от промежуточного детонатора в стальной трубе диаметром 48 мм (объем образца 0,5 л).

**ВЫВОДЫ ПО ЭКСПЕРИМЕНТУ**

Представленные для исследования образцы «Брейкер 1» и «Брейкер 2» в условиях проведенных испытаний на чувствительность к удару не проявляют характерных признаков взрывчатого вещества.

Температура вспышки по ГОСТ 12.1.044-89 в открытом тигле образца «Брейкер 1» составляет 102 °С, для образца «Брейкер 2» температура вспышки не определяется. Температура воспламенения образца «Брейкер 1» составляет 104 °С, образца «Брейкер 2» – 11 °С.

Температура самовоспламенения для обоих образцов не определяется до температуры 470 °С при изменении навески от 0,2 до 1 мл.

Образцы «Брейкер 1» и «Брейкер 2» при нагревании полностью интенсивно разлагаются в области температур 120–130 °С с выбросом белых паров. Эффект выброса при разложении образца «Брейкер 1» существенно значительнее, чем у образца «Брейкер 2».

Таким образом, опасность брейкеров обусловлена прежде всего их сильными окислительными свойствами и свойствами самоускоряющегося разложения.

В документации на химическую продукцию типа брейкеров следует включать данные о температуре разложения продукта. Необходима также информация о том, что при применении, транспортировании, хранении и испытании химического продукта обязательно соблюдение требований безопасности: не допускать нагревания химического продукта выше температуры начала разложения во избежание ускоренного саморазложения с интенсивным выделением газообразных веществ; не допускать совместного хранения с кислотами, щелочами, горючими веществами и окислителями.

В рамках процедуры оценки возможности безопасного применения химических продуктов в нефтяной отрасли АНО ГЦСС «Нефтепромхим» проводит экспертизу документации и комплекс испытаний, включающий испытания на соответствие требованиям ТУ, определение физико-химических свойств, определение пожароопасных свойств, определение содержания хлорорганических соединений (ХОС) в составе химического продукта [2], определение влияния химического продукта на качество получаемых нефтепродуктов. В случае положительных результатов испытаний выдается «Сертификат на применение химвещества в технологических процессах добычи и транспорта нефти» и сертификат соответствия в Системе ТЭК «Нефтепромхим».

Таблица 2

**Результаты опытов**

Образец	Частота взрывов, %	
	До испарения	После выдержки в открытом виде в течение 24 ч
Брейкер 1	8	8
Брейкер 2	0	12

**Литература**

1. Жолобов В.И., Щеглов П.П. Как не допустить взрыва и воспламенения окисляющих веществ и органических пероксидов // Евразия Вести. Безопасность железнодорожного транспорта. – 2003. – Октябрь. – С. 8.
2. Образование легколетучих хлорорганических соединений при первичной перегонке нефти в результате разложения химических реагентов, содержащих соли четвертичных аммониевых соединений / А.В. Синёв, Т.В. Девяшин, А.М. Кунакова, Л.Р. Сайфутдинова, Ф.Г. Усманова, А.Н. Крикун, А.Е. Лестев // ПРОНЕФТЬ. Профессионально о нефти. – 2019. – № 4(14). – С. 63–69.