N E W S
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES OF GEOLOGY AND TECHNICAL SCIENCES
ISSN 2224-5278
Volume 4, Number 424 (2017), 184 – 191

A. A. Biryukova[1], T. V. Vakalova[2], T. D. Dzhienalyev[1], T. A. Tihonova[1]

[1]JSC «Instite of metallurgy and ore benefication», Almaty, Kazakhstan,
[2]FIEI «National Research Tomsk Polytechnic University», Tomsk, Russia.
E-mail: biryuk.silikat@mail.ru

CERAMIC PROPPANTS FROM RAW MATERIALS OF KAZAKHSTAN FOR OIL AND GAS INDUSTRY

Abstract. The aim of the worm is to obtain ceramic proppants from aluminosilicate raw materials of Kazakhstan for oil and gas industry. To obtain spherical granules (proppants), the methods of ceramic materials technology are used in the work. Arkalyk refractory clay and krasnooktyabrsk highly ferrous bauxitewere usedas raw materials. The influence of the temperature of preliminary heat treatment of raw materials and additions of mineralizers on the processes of sintering and hardening ofceramic compositions during sintering firing in the interval 1350-1500 °C has been studied. The optimum temperature for preliminary heat treatment of the raw materials equal to 1000 °C has been established. The effect of manganese, magnesium and iron oxides on activation of mullite formation and sintering of aluminosilicate compositions based on natural raw materials of Kazakhstan was studied. The effectiveness of the application of iron oxide additives as mineralizers for the production of aluminosilicateproppants from arkalyk clay with a dense structure and high strength has been revealed. The possibility of usingkrasnooktyabrsk highly ferrous bauxite in proppant technology at the same time as alumina and iron-containing component of the charge is established. Based on arkalyk clay and krasnooktyabrsk bauxite, ceramic proppants were obtained for fracturing on hard-to-recover oil wells with a wide range of compositions and properties. The field of application is oil and gas industryand ceramic enterprises.

Keywords: ceramic proppant, fire clay, highly ferrous bauxite, mullite formation, sintering, additives, mineralizers, strength.

УДК 666.762

А. А. Бирюкова[1], Т. В. Вакалова[2], Т. Д. Джиеналыев[1], Т. А. Тихонова[1]

[1]АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан,
[2]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия

КЕРАМИЧЕСКИЕ ПРОППАНТЫ ИЗ СЫРЬЯ КАЗАХСТАНА ДЛЯ НЕФТЕГАЗОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Аннотация. Цель работы – получение керамических проппантов из алюмосиликатного сырья Казахстана для нефтегазодобывающей промышленности. Для получения сферических гранул (проппантов) в работе использованы методы технологии керамических материалов. В качестве сырья были применены аркалыкские огнеупорные глины и высокожелезистый краснооктябрьский боксит. Изучено влияние температуры предварительной термообработки сырья и добавок минерализаторов на процессы спекания и упрочнения керамических композиций при спекающем обжиге в интервале 1350-1500 °С. Установлена оптимальная температура предварительной термообработки исходного сырья, равной 1000°С. Изучено влияние оксидов марганца, магния и железа на активацию процессов муллитообразования и спекания алюмосиликатных композиций на основе природного сырья Казахстана. Выявлена эффективностьприменения добавок оксидов железа в качестве минерализаторов для получения алюмосиликатных проппантов из аркалыкской глины с плотной структурой и высокой прочностью. Установлена возможность положительного использования высо-

кожелезистого краснооктябрьского боксита в технологии проппантов одновременно как глинозем и железосодержащий компонент шихты. На основе аркалыкской глины и краснооктябрьского боксита получены керамические проппанты для проведения ГРП на трудноизвлекаемых нефтяных скважинах с широким диапазоном составов и свойств. Область применения – нефтегазодобывающие отрасли промышленности, керамические предприятия.

Ключевые слова: керамический проппант, огнеупорная глина, высокожелезистый боксит, муллитообразование, спекание, добавки, минерализаторы, прочность, структура.

Введение. Добыча углеводородов с каждым годом становится все более трудоемкой и дорогостоящей. Поэтому весомую роль в отрасли играют технологии, повышающие нефтеотдачу скважин и снижающие себестоимость разработки месторождений. На современном этапе наиболее доступным и дешевым методом интенсификации добычи нефти и газа является гидравлический разрыв пласта (ГРП). Он позволяет значительно повысить дебит или "оживить" простаивающие скважины, на которых добыча традиционными способами уже малорентабельна или невозможна. ГРП используется также и для разработки новых месторождений трудноизвлекаемой нефти.

Суть ГРП заключается в резком нагнетании в пласт через скважину под высоким давлением жидкостей разрыва, фильтрующихся в первую очередь в зоны с наибольшей проницаемостью, что приводит к образованию искусственных и расширению имеющихся трещин в породе пласта. В образованные трещины жидкостями разрыва транспортируется зернистый материал (проппант), закрепляющий трещины в раскрытом состоянии после снятия избыточного давления. В результате этого значительно повышается нефтеизвлечение за счет приобщения к выработке слабо дренируемых зон и пропластков.

Инновационное развитие современной нефтегазодобывающей отрасли промышленности вызывает необходимость создания новых керамических проппантов с заданным комплексом функциональных свойств [1-6].

В общем объеме керамических проппантов главенствующее место занимают проппанты на основе природного алюмосиликатного сырья. Перспективность таких проппантов заключается еще и в том, что основным сырьем для их производства являются доступные огнеупорные глины и каолины, бокситы, породы, содержащие гидраты и силикаты глинозема, отходы огнеупорных и металлургических производств[7-10].

Цель данной работы - разработка составов для получения керамических проппантов на основе алюмосиликатного сырья Республики Казахстан.

Методика эксперимента и исходные материалы. В работе в качестве сырья были использованы огнеупорная глина Аркалыкского и боксит Краснооктябрьского месторождений.

Исследование химико-минералогического состава исходных материалов и структурно-фазовых преобразований при термообработке керамических композиций на их основе проводили с привлечением химического, рентгеноструктурного и микроскопического методов анализа. Изготовление образцов керамики производили с применением приемов, принятых в технологии керамических и огнеупорных материалов.

Определение технических свойств керамики проводили по следующим ГОСТам: 2409-80 «Материалы и изделия огнеупорные. Метод определения водопоглощения, кажущейся плотности, открытой и общей пористости»,4071-80 – «Изделия огнеупорные. Метод определения предела прочности при сжатии», ГОСТ Р 51761-2013 «Проппанты алюмосиликатные».

Рентгеноструктурный анализ исходного сырья и синтезированных композиций были проведены на дифрактометре D8 Advance (BRUKER).

Химический анализ применяемых материалов проведен в специализированной лаборатории по сертифицированным методикам.

Химические составы исходногосырья приведены в таблице 1.

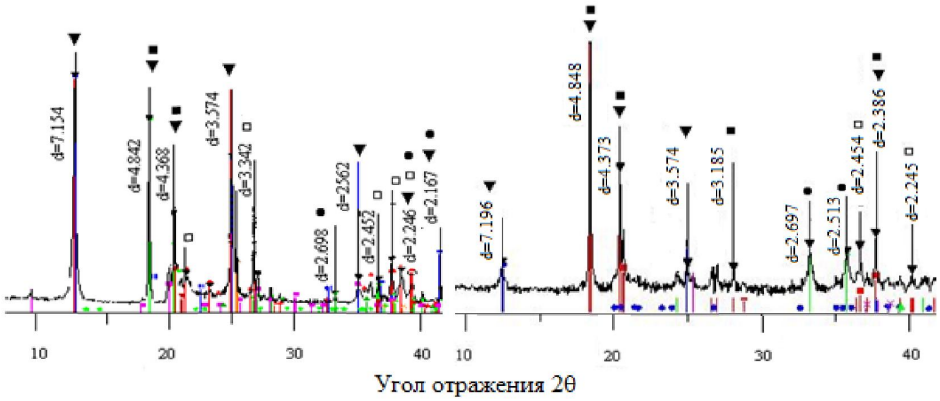
Химико-минералогический состав алюмосиликатного сырья детально изучен и приведен в работе [8].

Аркалыкская огнеупорная глина и краснооктябрьский боксит по химическому составу представляют высокоосновное сырье.По минералогическомусоставу огнеупорная глина является каолинитовой, а боксит – гематит-гиббсит-каолинитовой породой. Минералогический состав сырья представлен на рисунке 1.

Таблица 1 – Химический состав исходных материалов

Table 1 – Chemical composition of raw materials

Наименование материала	Содержание компонентов, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	TiO_2	п.п.п
Боксит краснооктябрьский	4,68	40,33	15,32	0,21	0,68	0,03	0,03	3,00	21,18
Глина аркалыкская	38,66	47,28	4,18	0,34	0,62	0,32	0,12	2,40	14,50



а б

▼ – каолинит, ■ – гиббсит, □ – кварц, ● – гематит

Рисунок 1 – Дифрактограммы пробы аркалыкской глины (а) и краснооктябрьского боксита (б)

Figure 1 – Diffractograms of samples of arkalykclay (a) and krasnooktyabrskbauxite (b)

Огнеупорную глину в исследованных композициях использовали в качестве основного компонента, а боксит – с целью увеличения количества глинозема, нейтрализующего отрицательное разупрочняющее действие кристобалита, образующегося при полиморфном превращении примесного кварца и кристаллизации аморфного кремнезема, выделяющегося из структуры каолинита. Введение боксита в состав шихты позволит увеличить содержание муллита в структуре обожженного материала, что должно благоприятно сказаться на упрочнении керамики.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов исследований. Основной фазой керамических проппантов на основе природного алюмосиликатного сырья является муллит, определяющий такие важные свойства как прочность и коррозионная стойкость. Поэтому исследования были направлены на создание условий для максимально возможного формирования муллитовой фазы.

Анализ научных публикаций в этом направлении показал, что активации синтеза муллита способствуют предварительная термообработка сырья и добавки минерализаторов [7, 8].

Влияние предварительной термообработки глины на свойства алюмосиликатной керамики. Традиционно в технологии керамических материалов алюмосиликатное сырье, содержащее кристаллизационную воду (глины, каолины, бокситы и др.), подвергают обжигу для ее удаления. При этом происходит разрушение кристаллической решетки исходных минералов с образованием промежуточных соединений, повышающих поверхностную энергию дефектной структуры материала, способствующей интенсификации процесса спекания и повышения прочности керамики в спекающем обжиге.

Одни исследователи [11] считают, что термообработку алюмосиликатного сырья следует проводить при 700–900°С, так как выше этих температур начинается первичная кристаллизация муллита и, соответственно, значительно снижается поверхностная энергия порошкообразного материала, что затрудняет процесс грануляции и получение гранул с низкой пористостью. Другие [12] предлагают термическую обработку глинистого сырья проводить при 1150-1250 °С. Поло-