

На правах рукописи

Усова Зинаида Юрьевна

Синтез керамики на основе природного алюмосиликатного сырья и технология изготовления проппанта на ее основе

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2012

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов и наноматериалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Погребенков Валерий Матвеевич
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Бердов Геннадий Ильич
доктор технических наук, профессор
кафедры химии Новосибирского
государственного архитектурно-
строительного университета
(Сибстрин)

Плетнев Петр Михайлович
доктор технических наук, профессор
кафедры физики Сибирского
государственного университета
путей сообщения, г. Новосибирск.

Ведущая организация:

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

Защита состоится **25 декабря 2012г. в 14 часов** на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117. Тел. 8(3822)563-169, факс 8(3822)563-169.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО НИ ТПУ.

Автореферат разослан «23» ноября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Современное общество заинтересовано в увеличении добычи нефти и газа. И хотя бурение нефтяных и газовых скважин связано с большими техническими трудностями, еще большую проблему составляет непосредственно добыча – наиболее полное извлечение нефти и газа.

Гидравлический разрыв пласта и применение расклинивающих агентов (керамических проппантов) существенно увеличивает производительность и экономическую эффективность работы газовых и нефтяных скважин.

Проппанты должны обладать прочностью и твердостью достаточными для того, чтобы поддерживать трещину в открытом состоянии, а также иметь низкую плотность. Низкая плотность проппанта позволяет использовать жидкость гидроразрыва с меньшей вязкостью. Это приводит к снижению стоимости операции гидроразрыва и увеличению производительности скважины, т.к. жидкость с меньшей вязкостью легче удаляется из трещины. Легковесные проппанты применяются также в качестве фильтров в процессе добычи нефти и газа.

Кроме того, что потенциальный материал, используемый для изготовления проппанта, должен соответствовать техническим требованиям по плотности, прочности и химической стойкости, он также должен быть широко распространен и доступен. Наиболее используемым сырьем для производства проппантов в настоящее время являются пески, каолины и бокситы. Кристаллической основой большинства видов проппантов является муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), обладающий игольчатой формой, что способствует армированию структуры и сдерживает хрупкое разрушение материала. Однако многие виды алюмосиликатных проппантов не удовлетворяют современным требованиям из-за высокой плотности.

Возможными путями решения задачи получения прочных проппантов с низкой плотностью являются введение в состав сырой керамической матрицы неорганических волокон или использование керамических материалов малой плотности с синтезируемой в процессе обжига волокнисто-игольчатой структурой. Такими материалами могут быть бораты алюминия, имеющие муллитоподобную структуру.

В связи с этим исследования, направленные на получение прочных и легких материалов для производства проппантов на основе боратов алюминия с использованием природного сырья, являются актуальными и представляют научный и практический интерес.

Результаты исследований, положенные в основу диссертационной работы, получены в рамках госбюджетных работ кафедры технологии силикатов и наноматериалов национального исследовательского Томского политехнического университета и плановых работ в Технологической Компании Шлюмберже, г. Новосибирск.

Объект исследования

Бораты алюминия и проппанты на их основе.

Предмет исследования

Физико-химические процессы формирования фазового состава, структуры и свойств проппантов из керамики на основе обожженного боксита и бората алюминия.

Цель работы

Разработка составов и технологии изготовления легковесных проппантов на основе природного алюмосиликатного сырья.

Научная новизна

1. Установлено формирование муллитоподобной фазы $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ при обжиге при температурах от 1100 до 1350°C масс на основе природного боксита и оксида бора при молярном соотношении Al_2O_3 к B_2O_3 от 9:1 до 9:3, что позволяет получать легкие проппанты высокой прочности.
2. Установлено, что введение добавки волластонита в состав масс на основе боксита приводит к увеличению прочности керамики с 133 до 300 МПа при температуре обжига 1450°C за счет армирующего действия игольчатых кристаллов волластонита. Оптимальным количеством добавки волластонита для получения проппантов является 5 мас. %.
3. Установлено, что увеличению количества выхода бората алюминия и формированию кристаллов игольчатой формы способствует введение добавок оксидов щелочноземельных металлов и 3d-переходных элементов. Наибольшее влияние оказывает CaO, увеличивающий выход бората алюминия на 15%.
4. Установлено, что при получении проппантов модификация структуры добавками целесообразна на первой стадии процесса производства изделий. Введение минерализаторов в уже сформировавшуюся на этапе предварительного обжига структуру бората алюминия не оказывает положительного влияния на формирование игольчатой структуры. Двухстадийная технология повышает прочность керамики на 20 – 45 %.

Практическая ценность работы

- Разработаны составы и предложены технологические режимы получения легких керамических проппантов с кристаллической фазой бората алюминия из природного высокоглиноземистого сырья.
- Предложено использовать минерализующие добавки оксидов щелочноземельных металлов и 3d-переходных элементов, обеспечивающие полу-

чение легкого проппанта с насыпной плотностью не более $1,1 \text{ г/см}^3$, способного выдержать давление закрытия трещины до 28 МПа.

- Предложено применение легких проппантов из керамики на основе бора-та алюминия из природного высокоглиноземистого сырья в качестве фильтра в процессе добычи и транспортировки нефтепродуктов.

Личный вклад

Автор внес определяющий вклад в постановку задач, выбор направлений и методов исследований, анализ и интерпретацию полученных результатов. Основная часть экспериментальной работы была выполнена лично автором.

Реализация результатов работы

Легковесный керамический проппант, изготовленный по разработанной технологии, прошел техническую сертификацию в лаборатории контроля качества проппантов, применяемых для гидроразрыва пласта, в Технологической Компании Шлюмберже, г. Новосибирск.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной научно-технической конференции «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2011г.); XII и XIII всероссийской научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2011г., 2012 г.), XX Международной научно-практической конференции «Инновационные материалы и технологии» (г. Белгород, 2011г.), XII Всероссийской научно-технической конференции «Новые химические технологии: производство и применение» (г. Пенза, 2011г.).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 13 научных работ, в том числе 2 статьи в журналах рекомендованных ВАК, 1 патент, 4 заявки на международные патенты.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы из 115 наименований; содержит 135 страниц машинописного текста и включает 35 рисунков, 22 таблицы и 3 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении излагаются цель работы, обоснование актуальности темы исследований, сформулированы задачи для достижения поставленной цели, приводятся научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (*Современные представления о производстве керамических проппантов и о физико-химических и технологических процессах формирования керамики на основе бора алюминия*) рассматриваются вопросы состояния технологии и разнообразия материалов для производства керамических проппантов.

Приводятся основные требования, предъявляемые к проппантам, варианты используемых технологий и химико-минералогический состав используемого в мировой практике сырья, а также классификация проппантов в зависимости от их фазового состава, объемной и поверхностной модификации и др.

Рассматриваются варианты использования армирующих наполнителей для упрочнения керамических изделий на основе природного алюмосиликатного сырья в виде сформированных игольчатых кристаллов, а также варианты получения керамики с игольчатой структурой в процессе синтеза.

Сделан краткий обзор мировых и отечественных производителей проппантов. В настоящее время на территории России легковесные проппанты выпускаются в ограниченном объеме. Основными производителями керамических проппантов в России являются ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров», Новгородская обл.; ООО «Форэс», Свердловская обл.; ЗАО «Трехгорный керамический завод», Челябинская обл.; ООО «Карбо керамикс Евразия», Челябинская обл.

Во второй главе (*Характеристика сырьевых компонентов, методы и методология исследования*) приводятся данные о применяемых в работе методах и методиках исследований исходных материалов и готовых изделий, а также дана характеристика исходных материалов.

Приведены химико-минералогические характеристики минерального природного сырья – основных компонентов, использованных в работе, а также свойства вспомогательных веществ – добавок, минерализаторов, связующих веществ и т.д. Основным природным компонентом, использованным в работе, является боксит марки «Yixing» (Китай) – материал, широко используемый для изготовления алюмосиликатных проппантов, минералогический и химический составы которого приведены в Таблица 1 и Таблица 2. Боксит содержит более 91 мас. % оксида алюминия в пересчете на прокаленное вещество и отличается относительно низким содержанием примесей. В качестве вспомогательных компонентов также были использованы каолин «Просяновский», бентонит, борная кислота, датолит, бура, крахмал и другие химические вещества.

Приводятся краткие методики определения свойств готовых проппантов в соответствии с ГОСТ Р 51761-2005 – химической стойкости, сопротивления раздавливанию, сферичности и округлости, насыпной плотности и др.

При изучении физико-химических особенностей технологических свойств сырьевых материалов, масс и готовых изделий, а также процессов фазообразования в исследуемых объектах при нагревании в работе применялись физико-химические методы исследования: химический анализ, рентгеновский анализ (Дрон-ЗМ) с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ излучения, термический анализ с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 449 F3, оптическая и электронная микроскопия (SEM Hitachi TM3000, OLYMPUS SZX12) и др.

Таблица 1. Минералогический состав боксита Yixing

Наименование минерала	Содержание, мас. %
AlOOH – диаспор	88.4
SiO_2 - а-кварц	0.8
TiO_2 - анатаз	1.8
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ - каолинит	2.8
CaTiOSiO_4 - титанит	0.9
$\text{Mg}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_4$	5.3

Таблица 2. Химический состав боксита Yixing

	Al_2O_3	SiO_2	MgO	CaO	TiO_2	FeO	H_2O
Содержание, мас. %	78.57	3.76	0.60	0.26	2.17	0.58	14.08

В заключительной части данной главы приведена методология и логика проведения экспериментальной работы.

В третьей главе (*Пути и способы модификации свойств керамики на основе природного алюмосиликатного сырья*) проводится обсуждение результатов экспериментов и идентификация оптимальных вариантов модификации керамик для производства керамических проппантов. В данной главе рассматриваются вариант упрочнения керамики путем создания игольчатой структуры за счет введения армирующего наполнителя в виде кристаллов игольчатой формы в состав сырьевой массы.



Рис. 1. Микроструктура волластонита

В качестве армирующего наполнителя для упрочнения керамического изделия использовался природный минерал волластонит, обладающий ярко выраженным игольчатым габитусом кристаллов (Рис. 1).

Упрочнение керамического материала путем введения неорганических волокон в керамическую матрицу с целью сдерживания хрупкого разрушения материала является привлекательным способом упрочнения, так как имеет мало ограничений по типу материала, используемого в качестве ке-

рамической матрицы, и определяется температурой интенсивного взаимодействия между компонентами массы.

В данной работе в качестве керамической матрицы использовался природный обогащенный боксит (Yixing, Китай),. В качестве упрочняющей добавки в составы масс был введен природный минерал волластонит марки ВП-03 Верхне-Бодамского месторождения (Казахстан) с габитусом (соотношение L:D) 10:1.

Количество вводимого волластонита варьировалось в интервале 1,5 - 10,0 мас.%. Использовался волластонит двух фракций: более 64 мкм (фракция С) и менее 32 мкм (фракция В). На основании предварительных лабораторных тестов было выявлено, что в случае введения большего количества волластонита в процессе грануляции наблюдалось расслаивание массы и не удавалось получить гранулы с равномерным распределением волластонита. Волластонит вводился в состав сырого и предварительного обожженного боксита. Образцы обжигались при температурах 1300-1500°C с выдержкой при конечной температуре 2 часа. Методом РФА было подтверждено наличие фазы волластонита в конечном продукте (температура плавления чистого волластонита 1544°C). Анортит, как вероятный продукт взаимодействия между бокситом и волластонитом, обнаруживается в незначительном количестве при содержании волластонита в массе 10 мас. %. Наличие игольчатой фазы волластонита можно увидеть также на микрофотографии материала.

Таблица 3. Прочность керамики на основе боксита с добавкой волластонита при однократном и двухстадийном обжиге

Содержание волластонита	0 мас.%	1,5 мас.%	5 мас.%	10 мас.%
$T_{обж1}/T_{обж2}$	$\sigma_{сж.2}$ МПа			
С (≥ 64 мкм)-1200°C		26.80	29.00	53.81
В (< 32 мкм)-1200°C		18.50	27.50	49.86
С (≥ 64 мкм)-1300°C	27.27	31.60	40.49	63.90
В (< 32 мкм)-1300°C		32.87	34.25	61.01
1450°C	133	149	-	300
1500°C	243	252	-	-
1100°C/1450°C	104	169	-	-
1100°C/1500°C	162	217	-	-

Таблица 4. Плотность керамики на основе боксита с добавкой волластонита при однократном и двухстадийном обжиге

Содержание волластонита	0 мас.%	1,5 мас.%	5 мас.%	10 мас.%
$T_{\text{обж1}}/T_{\text{обж2}}$	$\rho, \text{г/см}^3$			
C (≥ 64 мкм)-1200°C		1.87	1.83	1.83
B (<32 мкм)-1200°C		1.88	1.82	1.83
C (≥ 64 мкм)-1300°C	1,90	1.85	1.80	1.74
B (<32 мкм)-1300°C		1.83	1.80	1.80
1450°C	2.25	2.31	--	2.42
1500°C	2.60	2.59	-	-
1100°C/1450°C	2.16	2.33	-	-
1100°C/1500°C	2.27	2.60	-	-

Установлено, что во всех случаях введение волластонита приводит к увеличению прочности образцов, эффект от введения волластонита в количестве 10 мас. % выражается в двукратном увеличении прочности при практически неизменной плотности. Образцы, полученные однократным обжигом, в среднем имеют более высокую прочность. Выявлено, что введение волластонита не приводит к существенному изменению плотности образцов в интервале температур обжига 1200-1500°C, однако при двукратном обжиге получают более плотные образцы за счет предварительного спекания материала при первом обжиге.

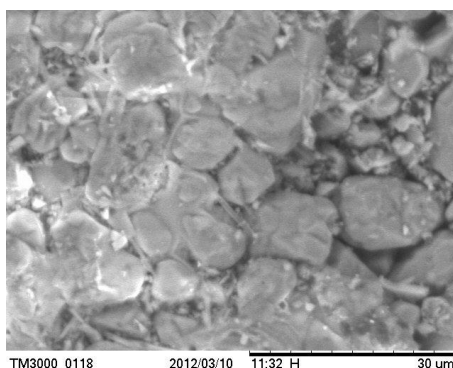


Рис. 2. Микроструктура образцов с добавкой 10 мас.% волластонита

В четвертой главе (*Пути и способы повышения качества керамики на основе бората алюминия*) приведены результаты исследований по синтезу бората алюминия на основе природного огнеупорного высокоглиноземистого сырья и отработки технологических параметров повышения прочности алюмоборатной керамики. Исследовано влияние добавок минерализаторов на свойства керамики на основе бората алюминия.

Известно, что наиболее широко применяемой кристаллической фазой, используемой на сегодняшний день для упрочнения керамических пропантов,

является муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). В качестве альтернативы муллита в данной работе рассматривается возможность использования муллитоподобной фазы бората алюминия.

Синтез монофазной керамики на основе $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ возможно осуществить с использованием состава, содержащего 9 моль $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 2 моль B_2O_3 , согласно реакциям:

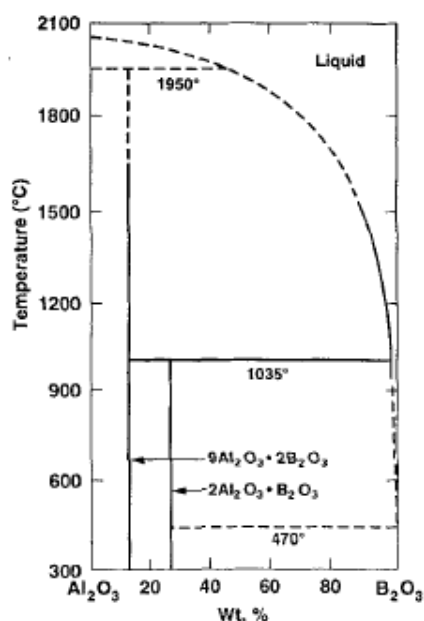
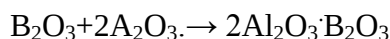


Рис. 3. Система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (Gielisse, Foster 1962)

интервале от 0 до 20 мас. %. Согласно фазовой диаграмме (Рис. 3) стехиометрическое соотношение Al_2O_3 к B_2O_3 в борате алюминия 9:2 соответствует 16,75 мас.% H_3BO_3 . Таким образом, борная кислота вводилась в количестве эквивалентном стехиометрическому, а также с избытком и недостатком.

Из полученных результатов (рис. 4) видно, что введение борной кислоты приводит к снижению плотности керамики, с увлечением количества борной кислоты плотность масс уменьшается. Следует отметить, что введение борной кислоты приводит к повышению пористости керамики, однако с увеличением количества борной кислоты не происходит существенного изменения пористости образцов.

Выявлено, что введение борной кислоты приводит к снижению объемной усадки образцов, причем с повышением температуры эффект наиболее выра-

Ранее синтез бората осуществлялся из химически чистых веществ. Но для потенциального промышленного использования боратов алюминия необходимо обеспечить снижение их себестоимости. С этой целью в качестве глиноземсодержащего компонента использовался природный обогащенный боксит (Yixing, Китай).

По химическому составу данный боксит относится к группе высокоглиноземистого сырья (содержание Al_2O_3 более 40 мас. %). В данном боксите Al_2O_3 представлен преимущественно в виде минерала диаспора.

Определение оптимальной температуры синтеза проводили путем обжига образцов в интервале температур 1200-1300 °C с шагом 50 °C. Количество вводимой борной кислоты варьировалось в

жен, при этом в некоторых случаях наблюдалась нулевая усадка или даже расширение образцов. Это связано с тем, что синтез бората алюминия протекает с объемным расширением около 13%.

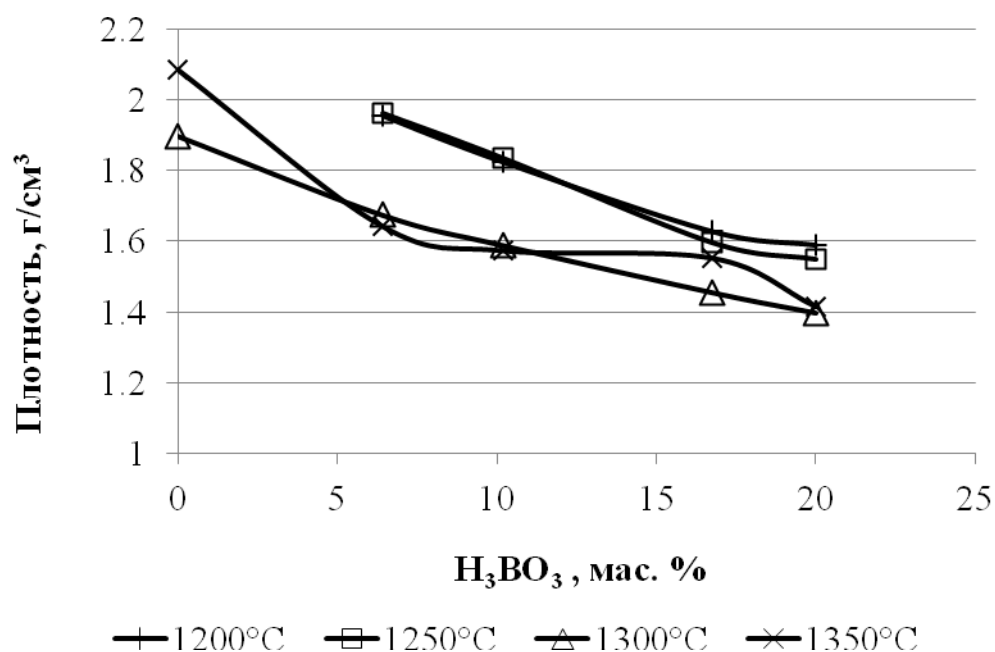


Рис. 4. - Зависимость плотности керамики от температуры обжига и содержания H_3BO_3 в массе

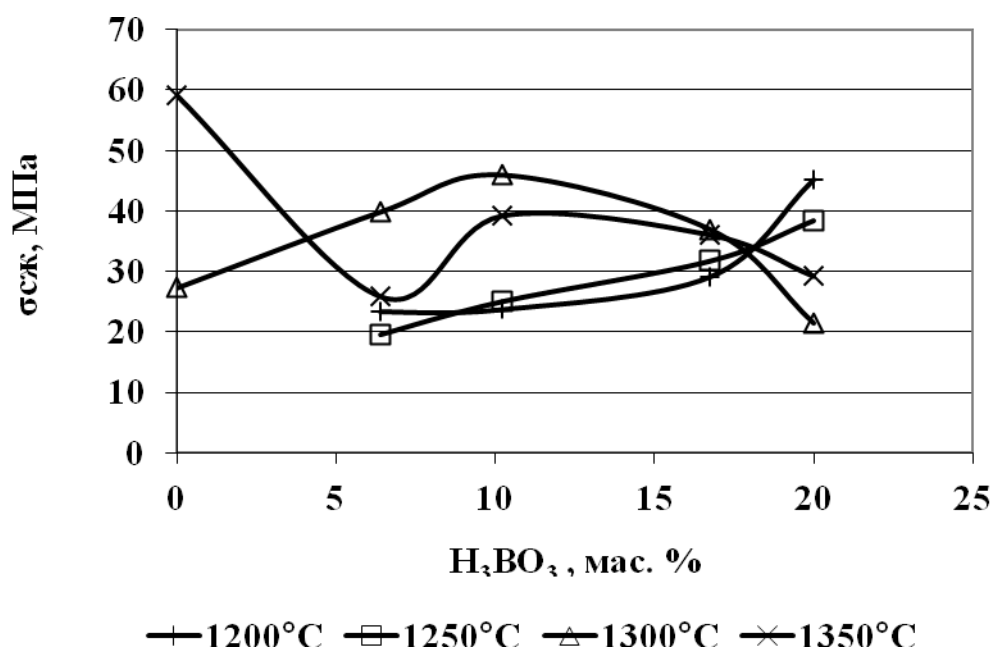


Рис. 5. Зависимость прочности керамики от температуры обжига и содержания H_3BO_3 в массе

Исходя из полученных данных оптимальной температурой обжига для керамики на основе бората алюминия является температура 1300°C, позволяющая получить оптимальное соотношение прочности и плотности материала.

Технологический прием регулирования процессов синтеза и спекания путем введения добавок-минерализаторов широко используется в керамических технологиях, поэтому была исследована возможность регулировать таким способом свойства материала на основе бората алюминия. В качестве минерализирующих добавок были опробованы оксиды кальция, магния, железа и марганца. В силу сходности структуры наблюдается сходство влияния минерализующих добавок на синтез муллита и бората алюминия. Отмечается положительное влияние оксидов щелочноземельных металлов и 3d-переходных элементов.

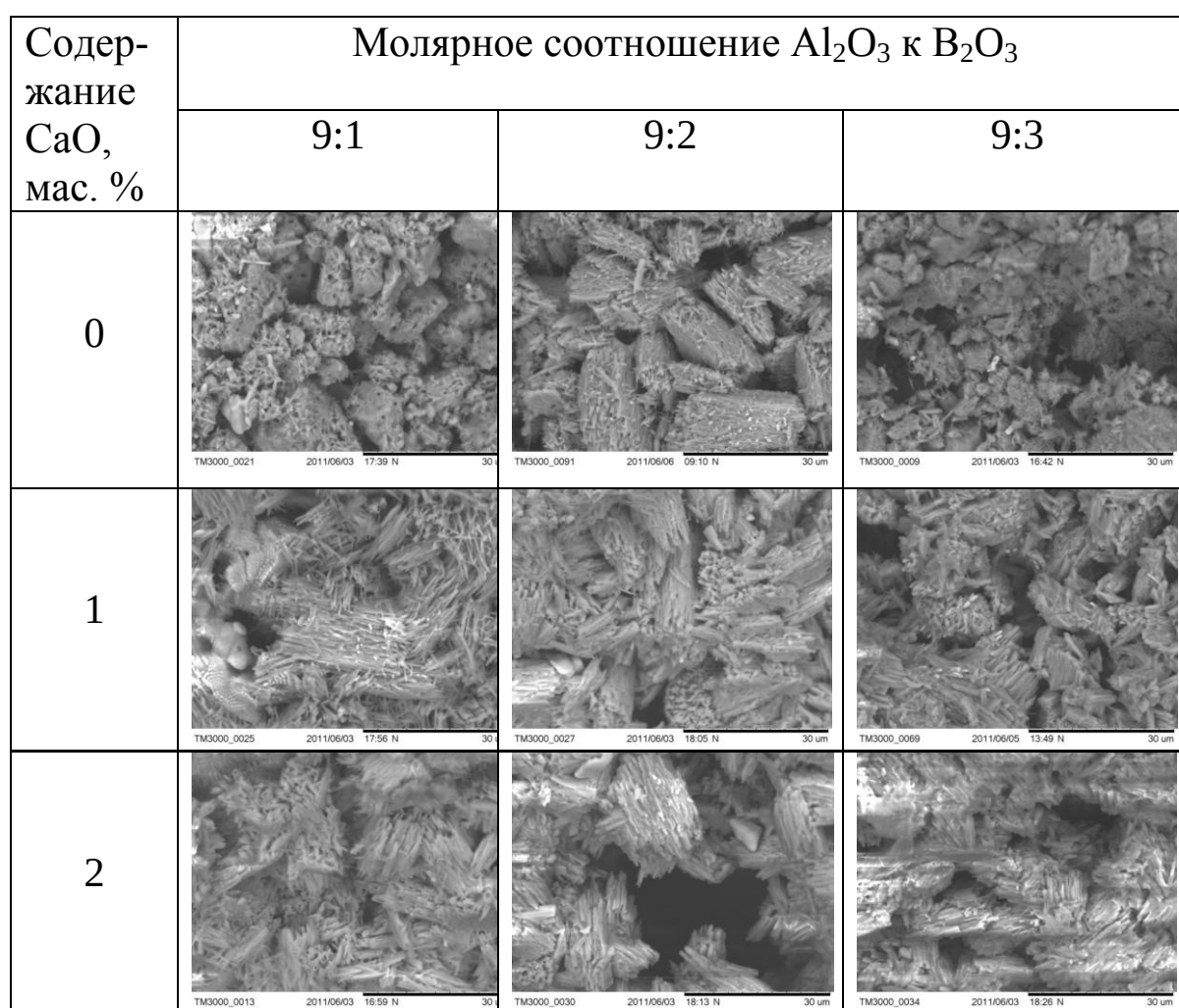


Рис. 6. Микроструктура керамики на основе бората алюминия с добавкой CaO

Действие добавок изучалось при введении их в массы с молярным соотношением Al_2O_3 к B_2O_3 от 9:1 до 9:3. Лучшие результаты были зафиксированы при использовании в качестве минерализатора CaO, который вводили в виде природного минерала датолита.

Методом рентгенофазового анализа было подтверждено наличие фазы $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ во всех исследуемых образцах. Результаты сканирующей электронной микроскопии образцов, синтезированных при температуре 1300°C , приведены на рисунке 6.

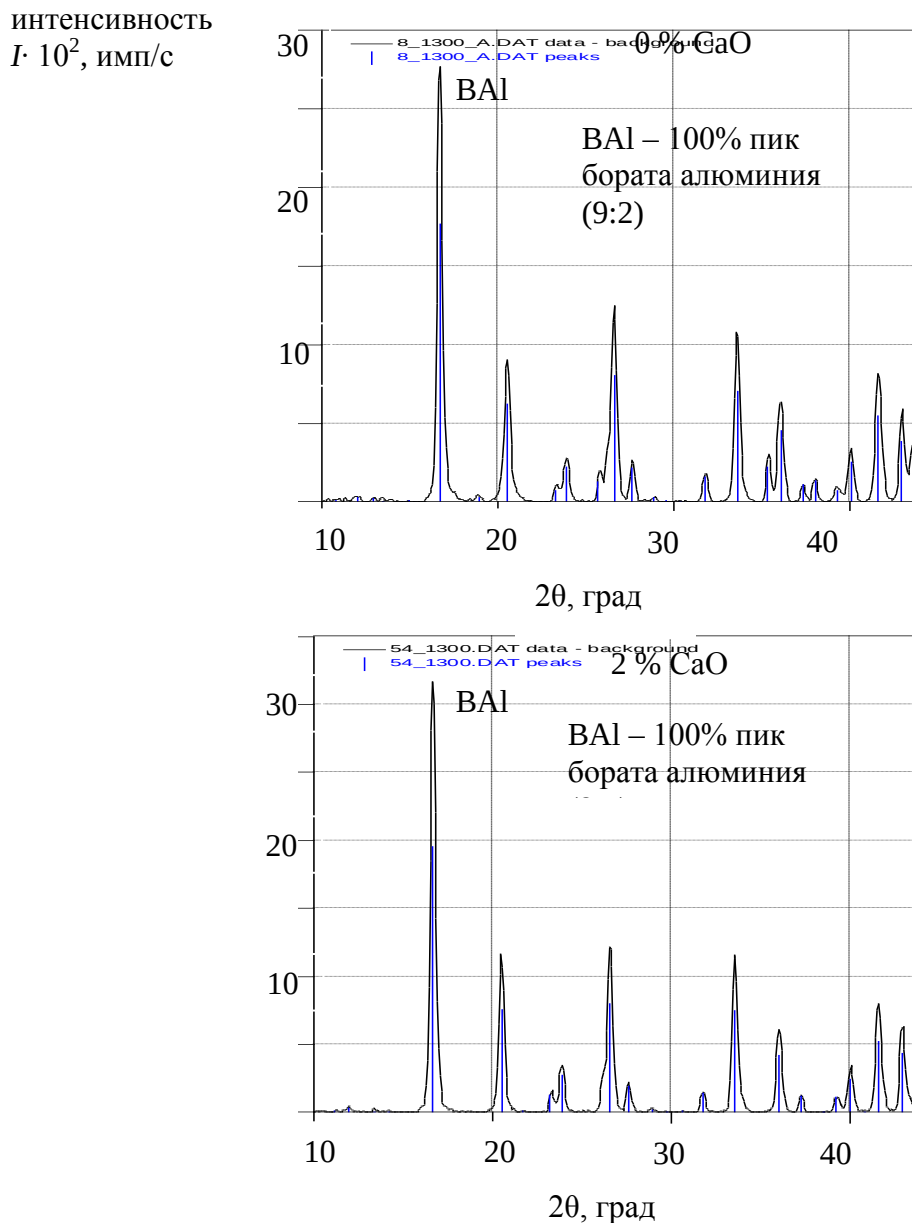


Рис. 7. Рентгенограммы составов с молярным соотношением Al_2O_3 к $\text{B}_2\text{O}_3 = 9:2$

Видно, что введение CaO в сырьевую смесь способствует формированию бората алюминия игольчатой формы. Эффект наиболее выражен в составах с молярным соотношением Al_2O_3 к B_2O_3 , равным 9:1. Было обнаружено, что введение CaO приводит к увеличению выхода бората алюминия, что подтверждается увеличением интенсивности пика бората алюминия на рентгенограммах (Рис. 7).

Введение CaO приводит к снижению плотности образцов с $1,63 \pm 0,01$ г/см³ (для образцов без добавления CaO) до $1,42 \pm 0,01$ г/см³. Не выявлено суще-

ственного различия между образцами с добавкой CaO 1 и 2 мас. %. Пористость полученных образцов составляет 50 ± 5 %.

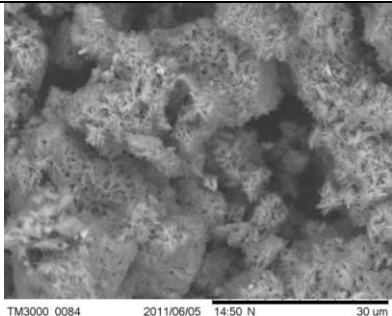
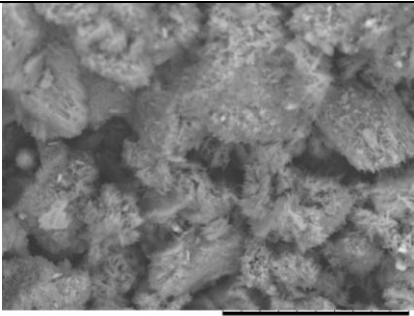
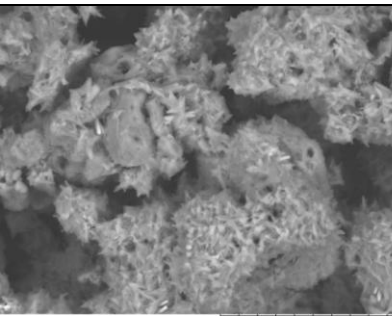
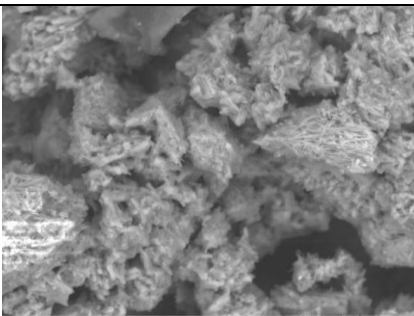
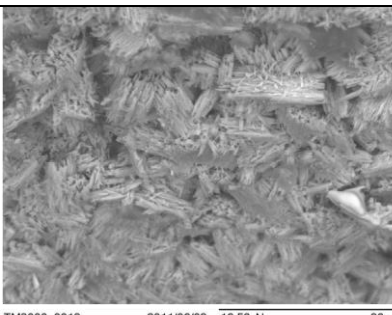
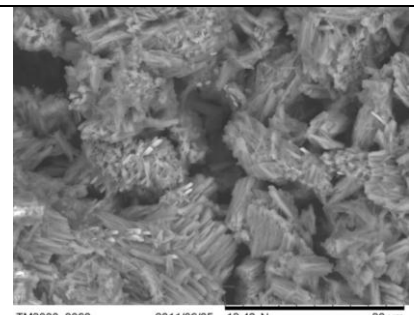
Содержание CaO, мас. %	Молярное соотношение Al_2O_3 к B_2O_3	
	9:1	9:2
0		
2 (введен после первого обжига)		
2 (введен в сырую смесь)		

Рис. 8. Микроструктура материалов на основе бората алюминия с двухстадийным обжигом при 1100 и 1300 °С

В связи с высокой пористостью и недостаточной прочностью образцов в результате разрыхления структуры при синтезе в однократном обжиге был опробован технологический прием разнесения стадий синтеза бората алюминия и

окончательного обжига изделий. Образцы после первого обжига снова измельчались, в некоторые составы вводилась спекающая добавка. Температура первого обжига была 1100 °С, температура второго 1300 °С. Были изучены составы с СаО, введенным как в состав сырых масс, так и в спеки.

Было выявлено, что введение СаО в спеки не оказывает существенного влияния на синтез бората алюминия (Рис. 9), структура и свойства спеков с добавкой и без нее не имеют существенных отличий.

Показано, что введение СаО в состав сырых масс с последующим двухстадийным обжигом (с промежуточным измельчением) приводит к формированию мелкокристаллической игольчатой структуры с плотностью $1,44 \pm 0,01$ г/см³ и пористостью 50 ± 5 %.

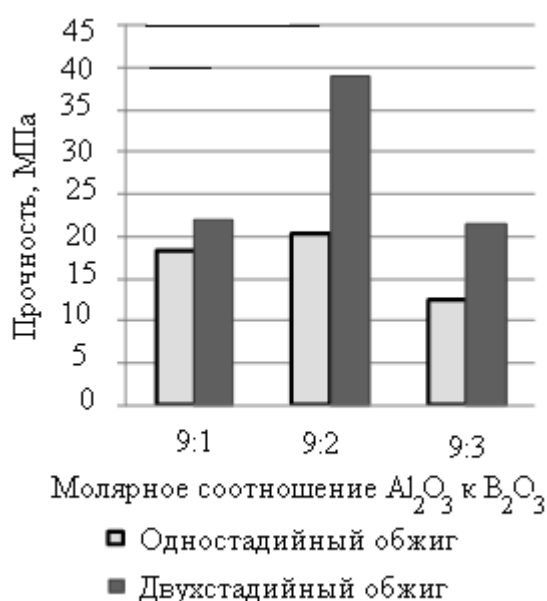


Рис. 9. Прочность алюмоборатной керамики с добавкой 2 % СаО в зависимости от молярного соотношения при одно- и двух-стадийном обжиге

Разнесение стадий синтеза и последующего спекания образцов после промежуточного измельчения спеков значительно улучшило свойства алюмоборатной керамики. Образцы с добавкой СаО, синтезированные двухстадийным обжигом, имеют прочность на 20...45% выше, чем образцы, синтезированные и спеченные по одностадийной схеме (Рис. 9).

Введение MnO_2 и MgO в сырьевую смесь способствует формированию бората алюминия игольчатой формы; добавка Fe_2O_3 приводит к формированию мелкоигольчатой структуры (рис.10). Введение MnO_2 и Fe_2O_3 приводит к снижению плотности образцов с $1,6 \pm 0,1$ г/см³ (для образцов без добавок минерализаторов) до $1,4 \pm 0,1$ г/см³. Пористость полученных образцов составляет 55 ± 5 %. Введение MgO не приводит к снижению плотности образцов. Введение добавок MnO_2 , Fe_2O_3 приводит к увеличению выхода фазы бората алюминия на 20%.

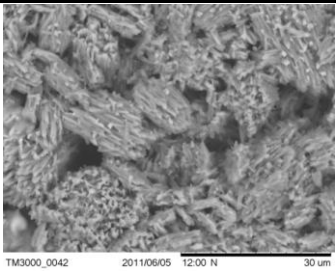
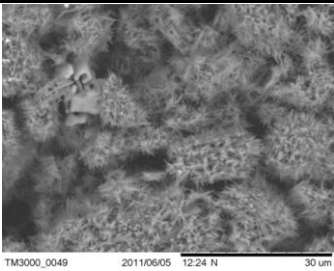
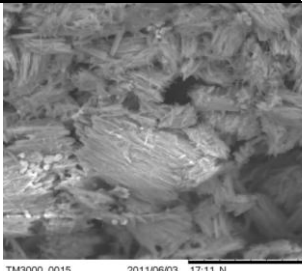
Содержание, мас. %	2 мас.% MnO_2	2 мас.% Fe_2O_3	2 мас.% MgO
Молярное соотношение Al_2O_3 к B_2O_3 = 9:2			

Рис. 10. Микроструктура керамики на основе бората алюминия после обжига при 1300°C

Таким образом, был осуществлен синтез муллитоподобной фазы в системе Al_2O_3 - B_2O_3 путем введения борной кислоты в состав шихты на основе природного боксита. Установлено, что введение добавок оксидов щелочноземельных металлов и 3d-переходных элементов увеличивает выход количества бората алюминия, способствует формированию кристаллов игольчатой формы. Наиболее эффективной добавкой является CaO . Введение данного минерализатора позволяет получить достаточно легкую структуру, состоящую из игольчатых кристаллов.

Двухстадийный обжиг керамики на основе бората алюминия с добавкой CaO в состав сырьевой смеси позволяет повысить прочность образцов с сохранением пониженной плотности и игольчатой структуры.

Следует отметить, что с точки зрения технологии производства изделий из керамики на основе бората алюминия двухстадийный обжиг является предпочтительным, т. к. позволяет сформировать равномерную структуру бората алюминия на первом этапе обжига с возможностью дальнейшего получения изделий с четкой геометрией и размерами после спекания.

В пятой главе (Разработка составов и технологии керамических пропантов из природного высокоглиноземистого сырья) рассматриваются вопросы разработки эффективных технологических схем получения керамических пропантов на основе бората алюминия из высокоглиноземистого природного сырья.

Таблица 5. Составы пропантных масс

	H₃BO₃	Боксит «Yixing»	Каолин Про- сяновский	Бентонит	Датолит
	мас. %				
А 2040	17	78	5		
Б 2040	10	83	7		
В 2040	16,2	74,1	4,8	5	
Г 2040	16,01	81,73			2,26
Д 4070	16,01	81,73			2,26

Таблица 6. Свойства пропанта на основе бората алюминия

Код состава пропан- та		Предел рекоменд. API	"TEXAS BROWN 2040"	А 2040	Б 2040	В 2040	Г 2040
Гранулометрический состав							
Остаток на сите, мас. %	1,20мм	0,1 max	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	0,84мм		2,0	0,6	0,7	0,2	0,2
	0,60мм	90 min	41,6	59,1	71,72	51,1	51,1
	0,50мм		31,8	23,3	16,1	29,4	29,4
	0,42мм		18,3	16,1	11,1	14,2	14,2
	0,30мм		6,3	0,95	0,4	5,1	5,1
Поддон, мас. %		1,0 max	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
В размере, мас. %		-	91,7	98,5	98,92	94,7	94,7
Насыпная плотность, г/см ³		-	1,6	1,1	1,1	1,1	1,1
Округлость		0,6 min	0,6	0,8	0,7	0,8	0,6
Сферичность		0,6 min	0,7	0,7	0,7	0,8	0,6
Тест на разру- шение, мас. %	27,6 МПа	14 max	9,0	14,6	18,3	13,9	11,2

Результаты исследований по синтезу и спеканию алюмооборатной керамики позволили разработать составы расклинивающих керамических наполнителей и технологию их производства. Некоторые из исследованных составов при-

ведены в таблице 5. Технология производства проппантов включает стадию гранулирования в турболопастных смесителях-грануляторах.

Исходя из свойств разработанных композиций, путем введения добавок были разработаны составы и технология получения легких и достаточно прочных расклинивающих наполнителей на основе бората алюминия, со свойствами, удовлетворяющими отраслевым требованиям.

Установлено, что использование минерализующих добавок позволяет получить при стандартных температурах обжига и типичной технологической схеме производства легкий проппант с насыпной плотностью не более $1,1 \text{ г/см}^3$, способный выдержать давление закрытия трещины до 30 МПа. Свойства готовых проппантов приведены в таблицах 6 и 7.

Таблица 7. Свойства проппантов на основе бората алюминия

Код состава проппанта		Предел ре- коменд. API	"TEXAS BROWN 4070"	Д 4070
Гранулометрический состав				
Остаток на сите, мас. %	1,56мм	0,1 max	0,1	0,1
	0,42мм	90 min	11,3	11,4
	0,30мм		42,4	42,7
	0,25мм		19,6	19,7
	0,21мм		20,0	20,2
	0,15мм		5,6	4,9
Поддон, мас. %		1,0 max	1,0	1,0
В размере, мас. %		-	93,3	94,0
Насыпная плотность, г/см^3		-		0,85
Истинная плотность, г/см^3			2,65	3,05
Округлость		0,6 min	0,5	0,6
Сферичность		0,6 min	0,7	0,6
Тест на раз- рушение, мас. %	27,6 МПа	14 max		8,4

Из полученных данных видно, что все образцы проппантов соответствуют требованиям стандарта по гранулометрическому составу, округлости и сферичности (рис.2). Проппанты на основе бората алюминия обладают меньшей насыпной и кажущейся плотностью. Однако, проппанты «А2040» и «Б2040» не соответствуют требованиям стандарта по прочности. Следует отметить, что введение в состав проппанта добавки СаО позволяет получить материал с более низким значением кажущейся и насыпной плотности. При этом значение истинной плотности, измеренное в гелевом пикнометре, сохраняется достаточно высоким. Последнее объясняется увеличением выхода бората алюминия, а так-

же тем, что проппанты «Г 2040» и «Д4070» были произведены по технологической схеме с двукратным обжигом образцов (с промежуточным измельчением). В результате получена равномерная микропористая структура бората алюминия с формированием мелких игольчатых кристаллов. Полученные проппанты «В2040», «Г 2040» и «Д4070» соответствует требованиям API56 по всем показателям.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Упрочнение керамического материала на основе боксита достигается введением неорганических волокон в керамическую матрицу. Введение волластонита приводит к увеличению прочности образцов с 133 до 300 МПа при температуре обжига 1450°C. Эффект упрочнения наиболее выражен в случае введения волластонита в предварительно обожженный боксит, при этом его введение не приводит к существенному изменению плотности образцов. Выявлено, что введение волластонита в количестве более 5 мас.% затрудняет процесс грануляции проппантов.

2. Синтез муллитоподобной фазы в системе Al_2O_3 - B_2O_3 осуществлен путем введения борной кислоты в состав масс на основе природного боксита. При молярном соотношении Al_2O_3 к B_2O_3 от 9:1 до 9:3 формируется муллито-подобная фаза $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ при температурах обжига от 1100 до 1350°C.

3. Введение добавок оксидов щелочноземельных металлов и 3d-переходных элементов увеличивает выход количества бората алюминия, способствует формированию кристаллов игольчатой формы. Наиболее эффективной добавкой является CaO.

4. При получении проппантов на основе бората алюминия целесообразно использование двухстадийной технологии с разнесением операций синтеза материала и окончательного обжига изделий. Модификация структуры добавками целесообразна на первой стадии процесса производства изделий. Введение минерализаторов в уже сформировавшуюся на этапе предварительного обжига структуру бората алюминия не оказывает положительного влияния на формирование игольчатой структуры. Двухстадийный обжиг керамики на основе бората алюминия с добавкой CaO в состав сырьевой смеси позволяет повысить прочность образцов с сохранением пониженной плотности и игольчатой структуры.

5. Получены проппанты на основе бората алюминия по одно- и двухстадийной технологии. Показано, что проппант полученный с предварительным синтезом бората алюминия обладает наименьшей насыпной и кажущейся плотностью среди имеющихся на сегодняшний день на рынке проппантов, и соответствует требованиям стандарта API56 и ГОСТ 51761. Использование данного проппанта целесообразно для операции гидроразрыва формаций с низким пластовым давлением, а также в качестве фильтра на стадиях очистки и нефтеподготовки.

Основные результаты диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

1. Усова З.Ю., Погребенков В.М. Керамический проппант на основе бората алюминия//Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. - № 1-2, с. 28-32.

2. Усова З.Ю., Погребенков В.М. Влияние СаО на синтез и микроструктуру керамики на основе бората алюминия// Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3, с. 40-43.

3. Усова З.Ю. Влияние армирующего наполнителя на свойства алюмосиликатной керамики.// «Химия и химическая технология в XXI веке»: Труды XIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием – Томск, 11-13 мая 2012, Том 1. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012, с. 264-265.

4. Усова З.Ю. Керамический проппант с низкой плотностью//«Современные техника и технологии»: Труды XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных - Томск, 18-22 апреля 2011, Томск: Изд. ТПУ, 2011, с. 247-248.

5. Усова З.Ю. Синтез муллитоподобной структуры в системе $Al_2O_3-B_2O_3$.// «Химия и химическая технология в XXI веке»: Труды XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием – Томск, 11-13 мая 2011, Том 1. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011, с.188-120.

6. Усова З.Ю. Влияние оксидов 3d-переходных элементов на микроструктуру керамики на основе бората алюминия// «Новые химические технологии: производство и применение»: Труды XII Всероссийской научно-технической конференции (ВК-79-111) – Пенза, август 2011, с. 173-175.

7. Усова З.Ю., Погребенков В.М. Керамика на основе бората алюминия//«Инновационные материалы и технологии»: Труды XX Международной научно-практической конференции – Белгород, 11-12 октября 2011, с. 76-78.

8. Barmatov E., Usova Z. and others. Setting the standard for resin coated proppants testing// SPE Russian Oil and Gas Technical Conference and Exhibition - Moscow, 28-30 October 2008.: 2008. Society of Petroleum Engineers, 10.2118/115547-MS.

9. Патент на изобретение №2346910 РФ. Керамический проппант с низкой плотностью и способ его приготовления/З.Ю. Усова, Е.М. Першикова//Опубл. 20.02.2009.-БИ №5.

10. Заявка на изобретение №2011/081545 WO. Hydraulic fracturing proppant containing inorganic fibers /Z.Usova //Опубл. 07.07.2011.

11. Заявка на изобретение №2008/130279 WO. Low density ceramic proppant and its production method /Z.Usova, E.Pershikova //Опубл. 30.10.2008.

12. Заявка на изобретение №2009/134159 WO. Strong low density ceramics / E.Pershikova, Z.Usova and others //Опубл. 05.11.2009.

13. Заявка на изобретение №2008/0261837 US. Low density ceramic proppant and its production method / Z.Usova, E.Pershikova //Опубл. 10.23.2008.