

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ
АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ**

Н.П. Сергеев, Ю.А. Старикова, Н.В. Пащенко

Научный руководитель - профессор Т.В. Вакалова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В последнее время алюмосиликатная керамика получила нетрадиционное применение в нефтегазодобывающей отрасли в качестве расклинивающих материалов (пропантов) для добычи трудноизвлекаемых нефти и газа методом гидроразрыва пласта (ГРП). Это современный механический метод повышения отдачи нефтегазоносных пластов, за счет создания в них множества трещин разрыва путем воздействия на пласт избыточного давления, создаваемого закачкой в пласт жидкости разрыва (флюида). В образованные трещины жидкостями разрыва транспортируется гранулированный материал (пропант), размером от 2 до 0,2 мм, закрепляющий трещины в раскрытом состоянии после снятия избыточного давления [1].

После многолетних исследований предпочтение в гидроразрыве отдано керамическим пропантам, обладающим высокой прочностью при относительно невысокой насыпной плотности, а также химической стойкостью и высокой проводимостью [2].

Условия службы пропантов определяют их основные функциональные свойства, согласно которым они должны выдерживать высокие пластовые давления и противостоять корродирующему действию агрессивной среды (кислых газов, солевых растворов).

Возможными путями обеспечения высокой прочности гранулированного материала являются увеличение в керамической матрице доли кристаллических фаз (желательно с волокнисто-игольчатой структурой), обеспечение максимально плотной упаковки зерен при гранулировании и минимальной пористости гранулированного материала после обжига.

Из всего перечня природного алюмосиликатного сырья в качестве основных сырьевых компонентов для получения алюмосиликатных пропантов чаще всего используются каолины, бокситы и огнеупорные глины, а также различные добавки природного и техногенного происхождения, интенсифицирующие процесс спекания материала и повышающие прочностные показатели конечного продукта.

Имеющийся на настоящий момент практический опыт применения алюмосиликатных пропантов указывает на то, что их относительно невысокая прочность обусловлена главным образом двумя причинами: во-первых, фазовым составом, формирующимся при обжиге, во-вторых – недостаточно плотной упаковкой материала в гранулах [3]. Поэтому возникает необходимость изыскания путей и способов улучшения физико-механических свойств алюмосиликатных пропантов.

Целью данной работы явился подбор составов и отработка технологических режимов получения керамических материалов с повышенной прочностью на основе огнеупорного глинистого сырья.

В качестве исходного основного сырья использовались огнеупорная глина и каолин. В качестве упрочняющей добавки применялась добавка среднежелезистой бокситовой породы.

Химический состав сырьевых компонентов приведен в таблице 1.

Таблица

Химический состав исследуемых сырьевых компонентов

Сырье	Содержание оксидов, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Δm _{шкр}
боксит	21,86	50,56	3,65	6,19	0,03	0,44	1,00	0,48	0,17	15,62
каолин	44,63	38,85	1,14	1,15	-	0,15	0,68	0,06	0,09	13,30
глина	50,56	32,11	1,72	1,49	0,01	0,57	0,25	0,22	0,10	12,97

Таким образом, по химическому составу в прокаленном состоянии исследуемый каолин представляет собой высокоосновное глинистое сырье с невысоким содержанием щелочных и щелочно-земельных оксидов (в сумме менее 1,5 мас. %) со средним содержанием красящих оксидов Fe₂O₃ и TiO₂ (не более 2,5%). По данным рентгеновского и термического методов анализа в его фазовом составе помимо каолинита присутствует некоторое содержание кварца. Это в совокупности определяет высокую температуру спекания (1400 °С) и относительно невысокую прочность образцов пластичного формования при температуре полного спекания – не более 40 МПа. Такая небольшая прочность обусловлена, главным образом, процессами кристобалитизации аморфного кремнезема, выделяющегося при термическом разложении каолинита.

Исследуемый боксит представляет собой высокоглиноземистую породу, о чем свидетельствует содержание Al₂O₃ в прокаленном состоянии более 60 мас. %, поскольку представляет собой разновидность глинистого боксита бемито-гидраргиллито-каолининового типа.

Исследуемая глина представляет каолиновую глину с небольшой примесью в глинистой части гидрослюда в виде иллита, с высоким содержанием свободного кварца. Наличие в качестве основного минерала каолинита определяет ее тип как глинистое сырье среднетемпературного спекания с температурой полного спекания 1250 °С. Характерная особенность данной глины, определяющая ее перспективность для получения пропантов – это прочность на сжатие образцов пластичного формования после обжига более 100 МПа.

Особенностью традиционной технологии керамических пропантов на основе каолинов и огнеупорных глин является необходимость предварительного прокаливания исходного сырья (каолина или глины) при температурах, обеспечивающих полную дегидратацию глинистых минералов и начало процессов мулитообразования.

В данной работе для предварительного прокаливания исследуемых глины и глинистого боксита применялась температура 1000 °С.

Для приготовления керамических масс прокаленные исходные глиносодержащие компоненты подвергались тонкому измельчению в шаровой мельнице до полного прохода через сито 0063.

Образцы изготавливались методом полусухого прессования под давлением 10 МПа. В качестве пластификатора использовался 1%-ный раствор КМЦ.

Исследования процесса спекания образцов проводилось в температурном интервале: образцов из боксита – 1350-1500 °С, композиций глины с добавками боксита – 1350-1450°С, композиций каолина с бокситом – 1350-1500 °С с шагом 50 °С.

Результаты исследования влияния температуры и количество добавки бокситовой породы на спекаемость огнеупорных глины и каолина приведены на рисунке 1.

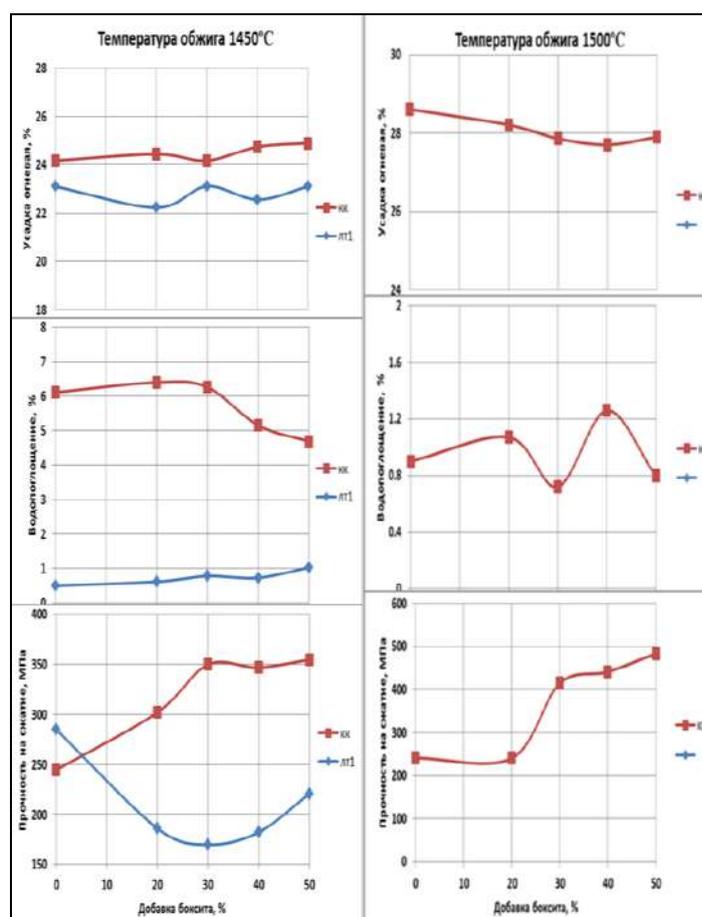


Рис. 1 Влияние добавки бокситовой породы на спекаемость огнеупорного глинистого сырья при температуре обжига 1450-1500 °С

Таким образом, выбранные составы композиций исследуемых каолиновых глин с глинистым бокситом представляют интерес для того, чтобы их можно было опробовать для получения алюмосиликатных пропантов с высокой прочностью.

Литература

1. Жданов С.А. Опыт применения методов увеличения нефтеотдачи пластов в России // Нефтяное хозяйство. – 2008. – №1. – С. 58.
2. Кудряшов С.И. Гидроразрыв пласта как способ разработки низкопроницаемых коллекторов / С.И. Кудряшов, С.И. Бачин, И.С. Афанасьев, А.Р. Латынов, А.В. Свешников, Т.С. Усманов, А.Г. Пасынков, А.Н. Никитин // Нефтяное хозяйство. – 2005. – № 3. – С. 80.
3. Vakalova T.V., Pogrebenkov V.M., Reshetova A.A. Criteria for selecting clay initial materials for making aluminum silicate propants // Glass and Ceramics. – 2009. – V. 66. – Is. 9–10. – P. 313 – 317.

Полученные данные свидетельствует о том, что исследуемый боксит в интервале температур 1350-1500 °С образует структуры с прочностью на сжатие до 176-245 МПа.

В случае исследуемой глины и каолина без добавок бокситовой породы оптимальной температурой обжига, обеспечивающей формирование максимальной прочности на сжатие образцов полусухого прессования, является температура 1450 °С (244 МПа – прочность образцов из каолина, 288 МПа – из глины) (рисунок 1).

Сопоставительный анализ влияния добавок боксита на изменение свойств исследуемых композиций свидетельствует о его дифференцированном действии: наиболее активно добавки боксита влияют на упрочнение в обжиге каолина по сравнению с исследуемой глиной. Например, добавка боксита в количестве 20-50 % при температуре 1400 °С увеличивает прочность образцов из каолина со 150 до 350 МПа (на 200 МПа), а из глины – с 133 МПа до 186 МПа (на 53 МПа).

Выявлено, что действие добавок боксита на спекаемость исследуемого глинистого сырья зависит от его содержания. В частности, добавка боксита к глине в количестве 30-40 % при температурах обжига 1350-1400 °С выполняет функции спекающей добавки, обеспечивающей снижение водопоглощения образцов. Это вызвано флюсующим действием вносимого с бокситом оксида железа (до 3% Fe₂O₃), повышающим его суммарное содержание в составе композиций.