

Ярмонов А.Н. Исследование возможности использования глиноземистого цемента в производстве пропантов для гидроразрыва пласта // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2018. – Т. 20, № 4. – С. 95–107. DOI: 10.15593/2224-9877/2018.4.12

Yarmonov A.N. Study of the use of high alumina cement in the production of proppants for hydraulic fracturing. *Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science*, 2018, vol. 20, no. 4, pp. 95–107. DOI: 10.15593/2224-9877/2018.4.12

---

**ВЕСТНИК ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение**  
**Т. 20, № 4, 2018**  
**Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science**  
<http://vestnik.pstu.ru/mm/about/inf/>

---

DOI: 10.15593/2224-9877/2018.4.12  
УДК 622.276.66:622.245.542

**А.Н. Ярмонов**

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА  
В ПРОИЗВОДСТВЕ ПРОПАНТОВ ДЛЯ ГИДРОРАЗРЫВА ПЛАСТА**

В связи с резким снижением спроса на глиноземистые цементы с высоким содержанием вяжущих веществ производства Пашийского металлургическо-цементного завода в целях сохранения действующих объемов производства исследована возможность использования продукта с целью производства пропантов для гидроразрыва пласта. Методом механической грануляции предварительно модифицированного и пластифицированного глиноземистого сырья с высоким содержанием вяжущих веществ получен пропант с низкой насыпной плотностью и комплексом функциональных свойств, отвечающих требованиям ГОСТ Р51761–2013 для скважин средней и большой глубин. Проведен выбор модификатора и экспериментально определены оптимальные технологические параметры (количество модификатора, режимы грануляции, температура обжига) для получения пропанта на основе глиноземистого сырья. В соответствии с требованиями ГОСТ Р51761–2013 определены основные функциональные свойства полученного пропанта: насыпная плотность, форма частиц, сопротивление раздавливанию, химическая стойкость и фазовый состав полученного материала. Насыпная плотность определялась весовым методом. Параметры формы и размеры частиц исследовались на оптическом микроскопе с применением программы анализа изображений «ВидеоТест-Структура». Сопротивление раздавливанию определялось после нагружения и выдержки пробы на гидравлическом прессе с последующим определением количества разрушенных частиц; химическая устойчивость – по изменению массы после травления в стандартных травителях; фазовый состав – с применением методов рамановской спектроскопии и рентгенофазового анализа. Установлено, что после модифицирования и пластификации сырья возможно гранулирование полученной смеси с получением необходимой формы и размеров, обжиг полученных гранул возможно проводить при более низких значениях температуры с получением требуемого комплекса функциональных свойств.

**Ключевые слова:** гидравлический разрыв пласта, пропант, глиноземистое сырье, модификация, пластифицирование, механическая грануляция, спекание (обжиг), округлость, сферичность, химическая стойкость, прочность, фазовый состав.

**A.N. Yarmonov**

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

**STUDY OF THE USE OF HIGH ALUMINA CEMENT IN THE PRODUCTION  
OF PROPPANTS FOR HYDRAULIC FRACTURING**

In connection with a sharp decline in demand for alumina cements with a high content of binders produced by the Pashysky Metallurgical and Cement Plant, the possibility of using the product for the production of proppants for hydraulic fracturing was investigated in order to preserve the existing production volumes. Using a method of mechanical granulation of pre-modified and plasticized alumina raw materials with a high content of binders, a proppant with a low bulk density and a set of functional properties that meet the requirements of GOST R51761-2013 for medium and large depth wells was obtained. The modifier was selected and the optimal technological parameters were experimentally determined (modifier amount, granulation modes, roasting temperature) to obtain proppant based on alumina raw materials. In accordance with the requirements of GOST R51761-2013, the main functional properties of the obtained proppant were determined: bulk density, particle shape, crush resistance, chemical resistance and phase composition of the material obtained. Bulk density was determined by the gravimetric method. The parameters of the shape and size of the particles were examined on an optical microscope using the VideoTest-Structure image analysis program. The crush resistance was determined after loading and holding the sample on a hydraulic press with the subsequent determination of the number of destroyed particles. Chemical stability was determined by the change in mass after etching in standard etchants. The phase composition was determined using Raman spectroscopy and X-ray phase analysis. It has been established that after modifying and plasticizing the raw materials, it is possible to granulate the resulting mixture to obtain the desired shape and size, and to bake the obtained granules at lower temperatures to obtain the desired set of functional properties.

**Keywords:** hydraulic fracturing (fracturing), proppant, alumina raw materials, modification, plasticization, mechanical granulation, sintering, roundness, sphericity, chemical resistance, strength, phase composition.

Гидроразрыв пласта (ГРП) как способ повышения продуктивности скважин нефтей малой и средней вязкости с закачкой совместно с флюидом разрыва пласта керамических пропантов широко применяют в современной добыче трудноизвлекаемых запасов нефти (ТИЗН) [1, 2]. Анализ многочисленных результатов применения ГРП позволяет сделать вывод о том, что ГРП не только эффективен как средство интенсификации добычи нефти из отдельных скважин, но и является неотъемлемой частью разработки месторождений. Совершенствование технологии проведения ГРП позволяет использовать его как инструмент регулирования разработок. Проектирование разработки с использованием ГРП особенно эффективно на начальной стадии эксплуатации месторождения [3].

Пропанты выполняют функции раскливающего агента, предотвращая смыкание образовавшихся трещин после снятия давления гидроразрыва и обеспечивая повышение проницаемости пласта и увеличение темпов отбора нефти. Таким образом, пропанты играют основную роль в технологии гидроразрыва пласта и являются одним из факторов, определяющих ее эффективность [4].

Значительные материальные и энергетические затраты при производстве керамических пропантов обуславливают недостаточное развитие производства керамических пропантов в России в настоящее время, большинство отечественных предприятий нефтегазодобывающей отрасли вынуждены закупать такую продукцию за рубежом [5].

Получение конкурентоспособного отечественного продукта, не уступающего зарубежным аналогам по эксплуатационным свойствам, ставит задачу изыскания путей снижения издержек производства за счет использования недорогого местного природного сырья и интенсификации процесса его спекания при пониженных значениях температуры. В связи с этим актуальна разработка технологии высококачественных керамических пропантов из отечественного природного сырья, источники которого расположены рядом с разрабатываемыми месторождениями ТИЗН [4].

Оценка мирового спроса на керамические раскливающие агенты за последнее десятилетие показывает его увеличение более чем в 10 раз, причем более 10 % объема потребляемых пропантов изготавливают из спеченного боксита. С другой стороны, мировой спрос на высококачественный боксит для изготовления алюминия и промышленных огнеупоров за этот период также увеличился в 6 раз, что привело к значительному дефициту бокситов и сопутствующему росту стоимости и, как следствие, снижению доступности высококачественных керамических пропантов [6].

Таким образом, возможность производства высококачественных пропантов из широкого спектра альтернативного природного и производственного сырья, в том числе в районах разработки ТИЗН, предполагает значительную стратегическую и экономическую выгоду. Промышленные отходы и неиспользованные материалы других промышленных процессов служат потенциальным сырьем для изготовления пропантов. Такие материалы доступны практически во всех регионах проведения процесса ГРП, их использование значительно снижает затраты на транспортировку пропантов [6].

Основная функция традиционных раскливающих агентов заключается в формировании и поддержании в открытом состоянии проводящих трещин при производстве скважин, когда раскливающие наполнители должны соответствовать требованиям к стрессовым нагрузкам и демонстрировать устойчивость к диагенезу (уплотнению, цементированию) в условиях функционирования скважины. Хотя большинство раскливающих наполнителей просто изготовлены из диоксида кремния или керамики, также востребованы передовые раскливающие наполнители, такие как сверхлегкий раскливающий наполнитель, поскольку он уменьшает процесс осаждения пропанта и допускает для своей транспортировки жидкости с пониженной вязкостью [7].

На сегодняшний день кварцевый песок и керамические пропанты являются двумя наиболее распространенными раскливающими агентами в процессах ГРП [8]. Кварцевые пески имеют высокую для пропантов плотность (до  $2,65 \text{ г/см}^3$ ) и низкую прочность, поэтому чаще всего используются в качестве раскливающего наполнителя для ГРП на глубине скважин до 2500 м [7]. В большинстве случаев пески подвергаются дополнительной обработке для обеспечения оптимальной производительности. Процесс подготовки включает в себя извлечение природного материала, дробление, очистку, сушку и калибровку зерен [8].

Кварцевый песок не способен выдерживать высокие замыкающие напряжения, поэтому был разработан песок с полимерным (смола) покрытием для повышения его проводимости. Полимерное покрытие удерживает разрушенные частицы внутри себя, предотвращая их возврат к стволу скважины, что является основным преимуществом использования смол для покрытия частиц пропантов. Смолы также соединяют вместе отдельные частицы пропанта для образования подушки пропантов высокой проводимости. Основным недостатком полимерного покрытия является его низкая температура плавления и разложения. Наиболее часто используются для покрытия пропантов фуран,

сложные полиэфиры, сложные виниловые эфиры эпоксидные смолы и полиуретаны [7, 9].

Для использования на больших глубинах были разработаны более прочные керамические пропанты [7]. Керамические пропанты бывают средней и высокой прочности с плотностью 2,7–3,3 и 3,2–3,8 г/см<sup>3</sup> соответственно и используются на глубине до 3500 м и выше [7].

Керамические пропанты изготавливают из спеченного боксита, каолина, силиката магния или смесей каолина и бокситов. Помимо более высокой прочности в сравнении с кварцевым песком керамический пропант обладает большей устойчивостью к раздавливанию и имеет самую высокую термическую и химическую стабильность. Комплекс этих свойств обуславливает его более высокую проводимость внутри трещины как в краткосрочной, так и в долгосрочной перспективе [7].

Поскольку плотность песка составляет около 2,65 г/см<sup>3</sup>, а синтетические керамические расклинивающие наполнители имеют плотность до 3,9 г/см<sup>3</sup>, оба эти типа пропантов значительно тяжелее воды (1 г/см<sup>3</sup>) или жидкостей ГРП на ее основе (1,2 г/см<sup>3</sup>), которые используются для транспортировки пропанта в пласт. Высокая плотность пропантов приводит к снижению объема разлома при фиксированной массе пропанта, увеличению стоимости процесса ГРП и более высокой скорости осаждения пропанта в жидкостях ГРП. Для уменьшения массы и снижения скорости осаждения разработаны более экономически эффективные легковесные пропанты с плотностью 0,8–2,6 г/см<sup>3</sup>.

К основным технологическим свойствам пропантов относятся следующие:

1. Округлость и сферичность. Форма пропантов измеряется сферичностью и округлостью. Сферичность является отношением площади поверхности сферы к площади поверхности частицы. Округлость показывает, насколько гладкой является гранула пропанта. Частицы пропанта с более высокой сферичностью и округлостью обеспечивают повышенную проводимость, облегчают процесс закачки за счет снижения межчастичного трения и имеют повышенное сопротивление раздавливанию (рис. 1) [10].

Традиционно идеальная форма пропанта должна быть сферической или почти сферической, значение округлости и сферичности не менее 0,7.

2. Плотность – это абсолютная плотность пропанта по отношению к воде. Плотность пропанта определяет перенос и расположение пропанта вдоль трещины. Высокоплотные пропанты труднее поддерживать во взвешенном состоянии в жидкости разрыва при их транспортировании вдоль трещины. Заполнение трещины высокоплот-

ным пропантом достигается двумя путями – использованием жидкостей с высокой вязкостью, транспортирующих пропант по длине трещины с минимальным его осаждением, либо применением маловязких жидкостей при повышенном темпе их закачки. Предельная рекомендуемая плотность пропанта – 2,65 г/см<sup>3</sup> [10].

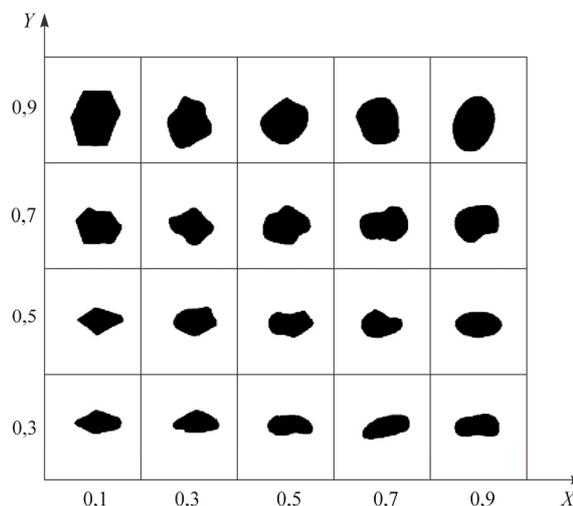


Рис. 1. Диаграмма Крумбена – Шлосса для визуальной оценки сферичности и округлости частиц (X – округлость, Y – сферичность) [10]

3. Объемная плотность (ОП) – соотношение массы материала к объему, который он занимает (г/см<sup>3</sup> или фунт/фут<sup>3</sup>). Рекомендуемая максимальная ОП – 1700 кг/м<sup>3</sup> (105 фунт/фут<sup>3</sup>) [10].

4. Растворимость в соляной кислоте (15 % HCl) и в смеси кислот (12 % HCl:3 % HF). Относительная стойкость пропанта к кислоте, применяемой в жидкостях для ГРП для растворения породы. Измеряется массовой концентрацией в процентах [10].

Кислоты (HCl и смесь HCl:HF) закачиваются в скважину для обеспечения требуемых условий разрыва. Пропанты, суспендированные в такой среде, должны обладать стойкостью к кислоте. Высокие концентрации HF приводят к увеличению растворимости пропантов [11].

5. Сопротивляемость раздавливанию – величина, характеризующая прочность пропанта путем измерения количества материала, который разрушается под воздействием определенной нагрузки. Выражается в процентном содержании образованных мелких частиц к общему начальному количеству. Рекомендуемые максимальные пределы количества разрушенных частиц для пропантов с различным размером частиц следующие:

– для 0,25–1,68 мм – 16 % при давлении 20,7 МПа;

– для 0,4 – 0,841 мм – 14 % при давлении 27,6 МПа;

– для 0,841–1,68 мм со смоляным покрытием – 25 % при давлении 51,7 МПа;

– для 0,841–1,19 мм со смоляным покрытием – 25 % при давлении 68,9 МПа [10].

Алюмосиликатные керамические пропанты применяют для скважин большой (>3500 м) и средней глубины (<3500 м), где они способны сохранять высокую проводимость скважины при высоких значениях температуры и в агрессивных средах. Эксплуатационные характеристики алюмосиликатного керамического пропанта обеспечиваются определенным комплексом химических и физико-механических характеристик пропанта (табл. 1)<sup>1</sup>.

Таблица 1

Химические и физико-механические характеристики алюмосиликатных пропантов

Наименование показателя	Норма для фракции 0,21–2,0 мм
Массовая доля: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %, не менее Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не более	50 8
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> , не более	1,9
Сопротивление раздавливанию (массовая доля разрушенных гранул) при давлении 51,7 МПа, %, не более	25,0
Растворимость в кислотах, %, не более	6,0
Сферичность и округлость, усл. ед., не менее	0,7/0,7

Магнезиально-кварцевые пропанты, изготовленные из магнезисиликатного сырья, занимают все большую долю рынка. Это обусловлено низкой стоимостью и доступностью сырья, а также тем, что по основным эксплуатационным характеристикам (гранулометрическому составу, сферичности, округлости, сопротивлению раздавливанию, плотности, проницаемости, растворимости в кислотах) они часто не уступают, а по ряду параметров превосходят другие виды пропантов [12].

Физико-механические и химические характеристики магнезиально-кварцевых пропантов представлены в табл. 2 (ГОСТ Р54571–2011).

Таблица 2

Химические и физико-механические характеристики магнезиально-кварцевых пропантов

Наименование показателя	Норма для фракции 0,21–2,0 мм
Массовая доля SiO <sub>2</sub> , %, не менее MgO, %, не менее	50 8
Сферичность и округлость, усл. ед., не менее	0,7/0,7
Растворимость в смеси кислот, %, не более	10,0
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> , не более	1,75
Сопротивление раздавливанию при давлении 34,5 МПа, %, не более	20,0–5,0

При производстве керамических пропантов для увеличения прочности и снижения плотности, а следовательно, повышения экономической эффективности скважин возможно использование в качестве добавки белитового шлама – отхода комплексной переработки апатитонепелиновых пород на глинозем, соду и поташ. Химический состав шлама (мас. %): SiO<sub>2</sub> – 26,0–40,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,2–6,5; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,1–5,5; CaO – 40,0–59,0; MgO – 2,0–2,5; Na<sub>2</sub>O – 1,0–2,5. Поскольку этот шлам прошел термообработку, он в основном состоит из двухкальциевого силиката – белита (80%2CaO·SiO<sub>2</sub>) и алюминатов натрия и калия. Из белитового шлама получают цемент. Однако перевозка цемента экономически целесообразна на ограниченные расстояния, поэтому при большой мощности глиноземного производства белитовый шлам не может быть полностью использован для получения цемента, требуются значительные затраты на устройство шламохранилищ и их эксплуатацию, а также ухудшаются санитарно-гигиенические условия окружающей местности, возможно загрязнение щелочью близлежащих рек и водоемов, нерационально используется земля. Ввиду этого использование белитового шлама в производстве позволит не только улучшить характеристики пропантов, но и решить в известной степени экологические проблемы в районах производства глинозема [13].

Использование белитового шлама позволяет снизить температуру спекания гранул в зависимости от содержания белитового шлама в смеси с бокситом, или каолином, или глиной до 1000 °С, так как при обжиге образуются жидкие фазы, такие как однокальциевый алюминат – CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, двухкальциевый силикат – 2CaO·SiO<sub>2</sub>, двухкальциевый феррит – 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Образование жидкой фазы увеличивает скорость диффузионного массообме-

<sup>1</sup> ГОСТ Р 51761–2013. Пропанты алюмосиликатные. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 27 с.

на, что ускоряет процессы твердофазных физико-химических превращений. В этих условиях структуры полученных пропантов формируются игольчатые кристаллы муллита, которые армируют стекловидную фазу, образованную в основном добавками белитового шлама, повышая механическую прочность пропантов. Увеличение скорости спекания гранул за счет образования жидкой фазы компонентов белитового шлама приводит не только к снижению температуры спекания пропантов, но и к снижению пикнометрической плотности спеченных гранул. Уменьшение плотности вызвано не только увеличением количества аморфной стекловидной фазы, плотность которой меньше плотности кристаллических фаз, но и образованием большого количества закрытых изолированных пор (рис. 2) в структуре спеченных пропантов, поскольку снижение температуры спекания не позволяет в полной мере завершиться процессу усадки гранул [13].

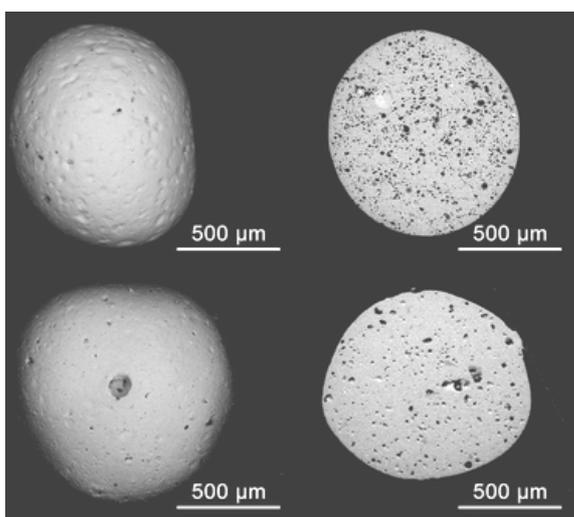


Рис. 2. Поровая структура частиц пропанта [14]

Изолированные внутренние поры не только не снижают механическую прочность спеченных пропантов, но и препятствуют распространению образовавшихся при сдавливании трещин в структуре частиц пропантов [13].

Одним из самых широко применяемых методов получения пропантов является грануляция. Грануляция – это процесс формирования твердых частиц (гранул) определенных размеров и формы с заданными свойствами. В общем случае процесс гранулирования включает следующие технологические стадии:

– подготовка исходного сырья (размол, прокаливание, тонкий помол для интенсификации процесса спекания, дозирование, смешивание компонентов);

– гранулирование в грануляторах интенсивного или тарельчатого типа (агломерация, наслаивание, кристаллизация, уплотнение, достижение требуемого размера и др.);

– стабилизация структуры (упрочнение связей между частицами путем сушки охлаждением, полимеризации, спекания и др.);

– выделение товарной фракции (классификация по размерам, дробление крупных частиц) [15].

В реальных технологических процессах эти стадии сочетаются во времени или в пространстве в различных комбинациях. Им сопутствуют другие процессы, например процесс химического превращения. Целесообразность этих сочетаний обусловлена требованиями конкретной технологии<sup>2</sup>.

Гранулирование методом окатывания является в настоящее время наиболее перспективным и состоит в предварительном образовании агрегатов из равномерно смоченных частиц или в наслаивании сухих частиц на смоченные ядра – центры гранулообразования. Этот процесс обусловлен действием капиллярно-адсорбционных сил сцепления между частицами и последующим уплотнением структуры в результате взаимодействия между частицами в плотном динамическом слое, например в грануляторах барабанного или тарельчатого типа [15].

### Материалы и методики

В качестве материала для пропанта использовали глиноземистое сырье марки ГЦ ОАО «Пашийский металлургическо-цементный завод» с размером частиц –100–(+50) мкм и менее 50 мкм. Целевое сырье имеет гранулометрический состав менее 50 мкм (рис. 3).



Рис. 3. Глиноземистое сырье марки ГЦ

<sup>2</sup> Цемент высокоглиноземистый ГОСТ 969–91 [Электронный ресурс] / ОАО «Пашийский металлургическо-цементный завод». URL: <http://www.speccement.ru> (дата обращения: 25.02.2018).

Высокоглиноземистые цементы получают обжигом шихты, состоящей из технического глинозема и карбоната кальция<sup>3</sup>. Химический состав сырья представлен в табл. 3.

Таблица 3  
Химический состав исходного сырья

Хим. соединение	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Остаточное
Содержание, %	40,91	35,0	7,0	6,56	6,0	1,59	2,94

По химическому составу исходный материал можно отнести к глиноземистому сырью с высоким содержанием вяжущих соединений, имеющему промежуточный состав между алюмосиликатными и магнезиальными пропантами и белитовыми шламами.

Высокое содержание вяжущих веществ (CaO, MgO) в составе исходного сырья делает невозможным его применение для приготовления пропантов простым обжигом гранулированного материала без модификации фазового состава. Сырье с высоким исходным содержанием оксидов кальция, применяемое при производстве цементов модифицируется с целью перевода оксидов в устойчивые к взаимодействию с водой и термически устойчивые силикатные комплексы.

На основании анализа источников [11–13] наиболее приемлемым модификатором сырья, повышающим кислотоупорность, термоустойчивость, а также выполняющим функцию пластификатора и связующего, улучшающего прочность гранул после сушки на технологическом этапе грануляции и обжига, выбран водный раствор силиката натрия (жидкое стекло)<sup>4</sup>.

Для проведения грануляции готовили смеси исходного порошка с силикатом натрия для модификации и пластификации смеси. Затем протирали смесь через сито с размером ячеек 500 мкм. Грануляцию пропанта осуществляли на планетарной мельнице «САНД» в халцедоновых кюветах на воздухе со скоростью вращения 360 мин<sup>-1</sup>. Варьировали время обработки и количество пластификатора-модификатора, а также температуру и время спекания (обжига). Технологические параметры получения пропантов представлены в табл. 4. В исследовании не ставилась задача полной отработки

режимов грануляции (определения конкретных параметров грануляции), установочные режимы проводились с целью определить возможность получения необходимой формы частиц и модификатора. Определение параметров режимов должно проводиться на конкретном оборудовании в рамках конкретного технологического процесса.

Полученные гранулы просушивали при комнатной температуре и проводили обжиг на воздухе в печи СНОЛ-1,6,2,5.5,1/11 согласно следующей схеме: нагрев до 110 °С со скоростью 100 °С/ч и выдержка в течение 1 ч для сушки; нагрев до 600 °С со скоростью 300 °С/ч и выдержка в течение 1 ч для удаления кристаллизационной воды; нагрев до 950 (1050) °С со скоростью 300 °С/ч и выдержка в течение 1 ч [13] для формирования механических свойств и фазовых превращений (модификации); охлаждение с печью. Затем спеченный продукт просеивали для отделения товарной фракции 20/40 меш.

Для проведения анализа размеров и формы частиц в соответствии с ГОСТом<sup>5</sup> на поверхность стекла наносили раствор коллодия и частицы пропанта. Съемку проводили на микроскопе Axiovert 40MAT (увеличение ×50), полученные изображения обрабатывали в программе «ВидеоТест-Структура». Результаты статистической обработки выводили в таблицы классов и строили гистограммы распределения по следующим параметрам: диаметр Фере средний, мкм – количество, %; Фере круг, отн. ед. – количество, %; округлость, отн. ед. – количество, %.

Микрофотографии частиц пропантов после грануляции представлены на рис. 4. Распределение пропантов по параметру «округлость» представлено на рис. 5. Распределение частиц по параметру «Фере круг» представлено на рис. 6. Пропанты имеют необходимую округлую форму с достаточной гладкой поверхностью.

Частицы пропантов, полученные методом грануляции, соответствуют требованиям вышеназванного ГОСТ Р 51761–2013 по округлости (минимальное значение 0,724, максимальное – 0,937, среднее – 0,85).

Полученный грануляцией пропант имеет форму, близкую к форме круга (параметр «Фере круг»: минимальное значение 0,824, максимальное – 0,975, среднее – 0,94) и отвечает требованиям данного ГОСТа (не менее 0,7).

<sup>3</sup> Цемент высокоглиноземистый ГОСТ 969–91 [Электронный ресурс] / ОАО «Пашийский металлургическо-цементный завод». URL: <http://www.speccement.ru> (дата обращения: 25.02.2018).

<sup>4</sup> ГОСТ Р 50418–92. Силикат натрия растворимый. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1993. 27 с.

<sup>5</sup> ГОСТ Р 51761–2013. Пропанты алюмосиликатные. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 27 с.

Таблица 4

Технологические параметры получения частиц пропанта гранулированием

Образец	Размер частиц сырья, мкм	Масса Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , г/мас. %	Время грануляции, мин	Температура обжига, °С
П1	50	6/23	12	950
П1*	50	6/23	12	1050
П2	50	6/23	24	950
П2*	50	6/23	24	1050
П3	50	7/26	12	950
П4	50	7/26	24	950
П5	100	6/23	12	950

Примечание. \*Температура обжига 1050 °С.

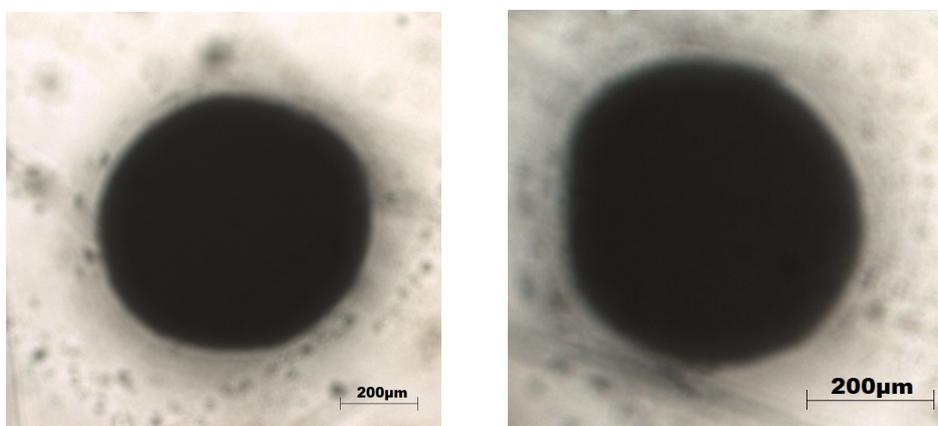


Рис. 4. Микрофотографии частиц пропантов, ×50

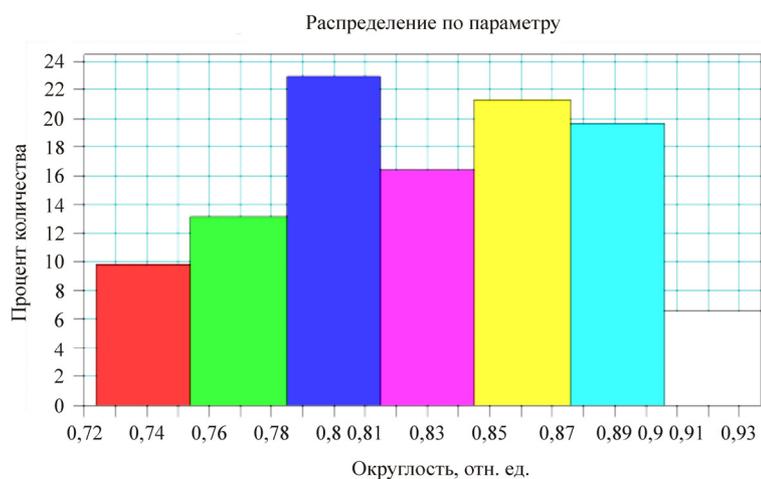


Рис. 5. Распределение частиц пропантов по параметру «округлость»

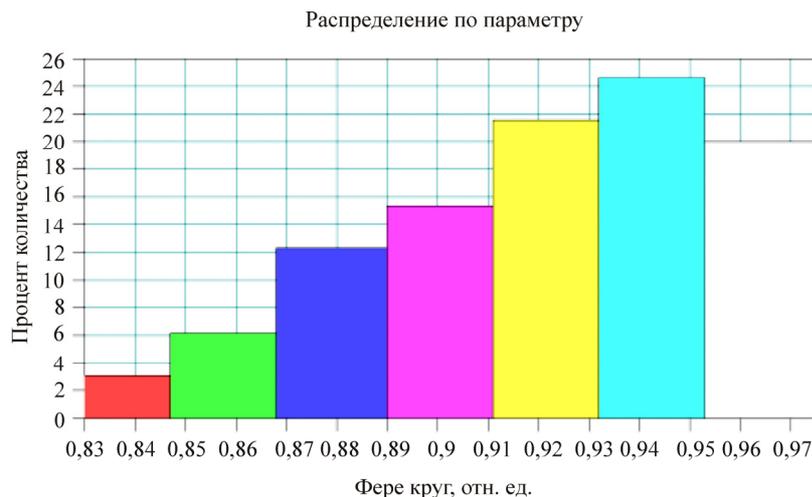


Рис. 6. Распределение частиц пропантов по параметру «Фере круг»

Насыпную плотность определяли методом взвешивания пропанта в мерном сосуде<sup>6</sup>. Результаты представлены в табл. 5.

Таблица 5

Насыпная плотность пропантов

Технология получения (см. табл. 4)	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Насыпная плотность согласно ГОСТ Р 51761–2013, не более, г/см <sup>3</sup>
П1	1,31	1,9
П2	1,37	
П3	1,33	
П4	1,38	
П5	1,2	

Сопротивление раздавливанию оценивали по массовой доле гранул, разрушенных под действием заданной сжимающей нагрузки<sup>7</sup>. Раздавливание частиц проводили на ручном гидравлическом прессе Karl Zeiss. Применялась пресс-форма для одноосного прессования диаметром  $d = 20$  мм. Удельное давление составило 51,7 МПа. Полная нагрузка составила 9,8 кН. Результаты представлены в табл. 6.

Увеличение содержания силиката натрия повышает сопротивление частиц пропанта раздавливанию. Увеличение температуры обжига и времени грануляции не оказывает сколь-либо заметного влияния на прочностные характеристики пропанта.

Пропанты, полученные по технологической цепочке П3 и П4 (см. табл. 4), соответствуют требованиям вышеназванного ГОСТа. Пропанты, полученные по технологии П5 (более крупные исходные частицы 160 мкм) показали самый низкий уровень прочностных характеристик в результате более низкой реакционной способности крупных частиц и неполного протекания процессов модификации (образования новых соединений).

Таблица 6

Массовая доля раздавленных частиц

Технология получения (см. табл. 4)	Количество раздавленных частиц, мас. %	Количество раздавленных частиц согласно ГОСТ Р 51761–2013, не более, %
П1	27,8	25
П1*	28,1	
П2	26,9	
П2*	27,1	
П3	23,1	
П4	24,2	
П5	33,1	

Примечание. \*Температура обжига 1050 °С.

Растворимость в соляной кислоте (HCl) оценивали по изменению массы навески пропанта после обработки раствором соляной кислоты<sup>8</sup>. Результаты представлены в табл. 7.

<sup>6</sup> ГОСТ Р 51761–2013. Пропанты алюмосиликатные. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 27 с.

<sup>7</sup> Там же.

<sup>8</sup> Там же.

Таблица 7

Растворимость пропантов в соляной кислоте

Технология получения (см. табл. 8)	Растворимость, мас. %	Растворимость согласно ГОСТ Р 51761–2013, не более, %
П1	0,98	1
П2	1,09	
П3	0,87	
П4	0,83	
П5	2,12	

Увеличение содержания модификатора – силиката натрия – повышает химическую стойкость пропанта. Использование более крупной фракции частиц 50–100 мкм (технологическая цепочка П5) значительно увеличивает растворимость пропанта, что объясняется более низкой реакционной способностью крупных частиц и неполным протеканием процессов модификации (образования новых, стойких к кислой среде соединений). Образцы, полученные по технологическим цепочкам П1, П3 и П4, соответствуют требованиям ГОСТ Р51761–2013 (не более 1 %).

Растворимость в смеси кислот (HCl:HF) оценивали по изменению массы навески пропантов после обработки раствором смеси кислот по ГОСТ Р50418–92.

Для проведения испытаний подготавливали рабочий раствор смеси кислот HCl:HF с массовым отношением 4:1<sup>9</sup>.

Испытания проводили согласно рекомендациям ГОСТ Р51761–2013 на двух образцах П3 и П4, наиболее устойчивых к соляной кислоте. Растворимость пропанта рассчитывали по формуле (5), взятой из данного ГОСТа. Результаты представлены в табл. 8.

Таблица 8

Растворимость пропантов в смеси кислот HCl:HF

Технология получения (см. табл. 4)	Растворимость, мас. %	Растворимость согласно ГОСТ Р 51761–2013, %
П3	22,6	6
П4	23,8	

По результатам испытаний ясно, что применение полученного пропанта при гидроразрыве

с использованием смеси кислот (HCl:HF) невозможно из-за его высокой растворимости, не соответствующей данному ГОСТу (см. табл. 8).

Исследования микроструктуры пропантов проводили на инвертированном металлографическом микроскопе Carl Zeiss Axiovert 40 MAT при увеличении  $\times 50$ – $200$ . Для выявления структуры проводили травление шлифа частицы пропанта раствором смеси кислот (HCl:HF).

Микрофотография шлифа частицы пропанта, полученного по технологии П3, представлена на рис. 7.

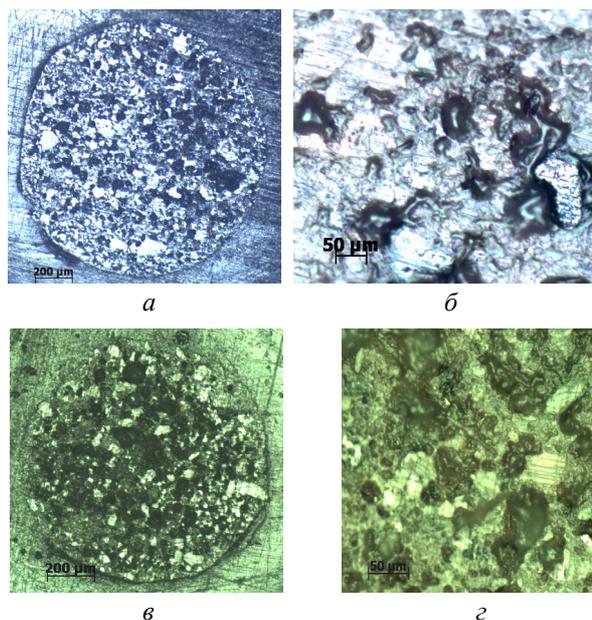


Рис. 7. Микроструктура пропанта: а – увеличение  $\times 50$  (не травлено); б – увеличение  $\times 200$  (не травлено); в – увеличение  $\times 50$  (травлено); г – увеличение  $\times 200$  (травлено)

По полученным микрофотографиям шлифа наблюдается заметная закрытая пористость материала пропанта, обусловленная невысокой температурой спекания, при которой не происходит завершения процесса усадки пропантов, с равномерным распределением закрытых пор различной формы размером до 150 мкм по объему частицы пропанта, что обуславливает заметное снижение общей и насыпной плотности. Также на микрошлифах до и после травления видна многофазная структура материала.

Результаты модифицирования исходного сырья силикатом натрия с целью связывания в устойчивые к воде соединения оценивались методами КР-спектроскопии и рентгенофазового анализа. КР-спектры получали на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света Senterra (Bruker, Германия) с длиной волны излучения лазера 532 нм [16, 17]. Для проведения РФА

<sup>9</sup> ГОСТ Р 51761–2013. Пропанты алюмосиликатные. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 27 с.

использовался дифрактометр Shimadzu XRD 6000. Для обработки данных использовалась программа Crystallographica Search-Match Version 2,0. Были получены КР-спектры материала пропанта после модификации исходного сырья (рис. 8).

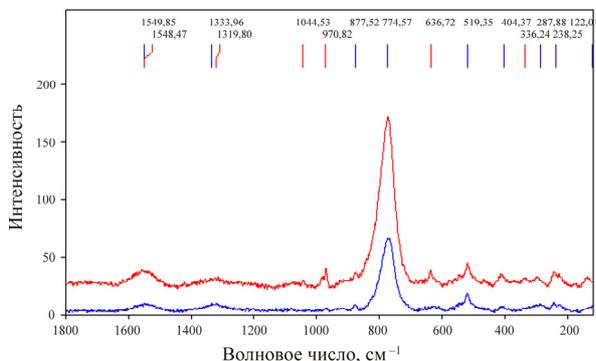


Рис. 8. КР-спектры материала пропантов (образцы 1 и 2)

Рамановскую интенсивность исследовали в диапазоне волн лазерного излучения от 120 до 1800  $\text{см}^{-1}$  на двух образцах пропантов, полученных по технологии ПЗ (см. табл. 4). При сравнении полученных данных с базами данных по КР-спектроскопии наблюдается совпадение пиков, полученных на образцах, с анортитом (алюмосиликат кальция и магния  $\text{Ca}(\text{Mg})(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ ) (рис. 9, а), дикитом (силикат алюминия  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) (рис. 9, б), тридимитом ( $\text{SiO}_2$ ) (рис. 9, в) [18–20], что позволяет сделать заключение об образовании полифазной кристаллическо-аморфной системы с появлением фаз, устойчивых к воздействию воды и кислот, вместо чувствительных к воде оксидов кальция и магния (вяжущих компонентов), которые вошли в состав силикатных комплексов. Аморфные фазы методом КР-спектроскопии не определяются.

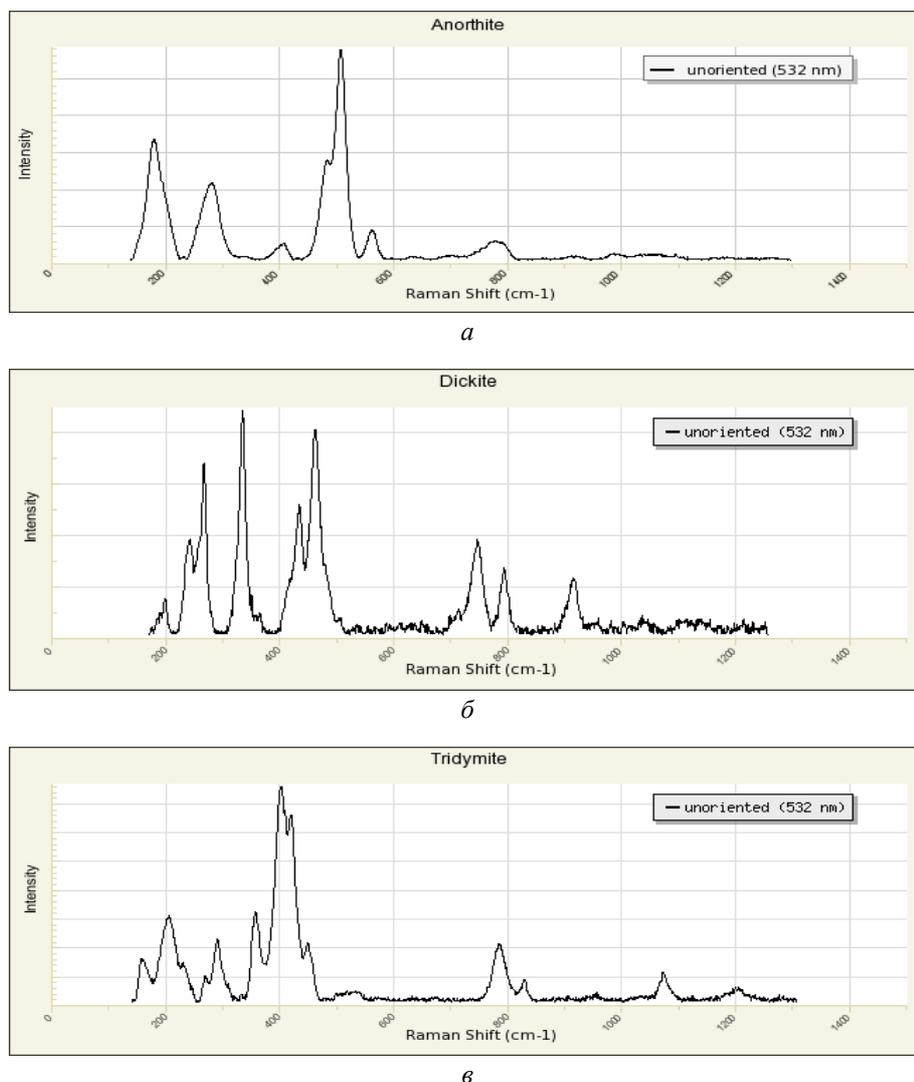


Рис. 9. КР-спектры: а – анортит; б – дикит; в – тридимит

Разность значений интенсивности пиков на образцах 1 и 2 объясняется переменным фазовым составом (различным процентным содержанием фаз) и разным уровнем содержания аморфной фазы по отношению к кристаллической.

Для более точного определения фазового состава после модификации был применен метод рентгенофазового анализа. Получены дифрактограммы материала пропанта (рис. 10). По результатам анализа дифрактограмм выявлено, что оксиды кальция, магния и железа образовали с силикатом натрия сложные силикатные комплексы: силикат кальция-магния ( $\text{Ca}_{0,89}\text{Mg}_{1,11}\text{Si}_{1,98}\text{O}_6$ ), форстерит ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), геленит ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ ), монтичеллит ( $\text{CaMgSiO}_4$ ), волластонит-2 ( $\text{CaSiO}_3$ ), силикат алюминия (муллит) ( $\text{Al}_{4,95}\text{Si}_{1,05}\text{O}_{9,52}$ ), метасиликат железа ( $\text{Fe}_{2,45}\text{Si}_{0,55}\text{O}_4$ ). Обнаружены также содержащиеся в исходном сырье и не вступившие в реакцию с силикатом натрия различные формы оксида кремния: кварц ( $\text{SiO}_2$ ), коэзит ( $\text{SiO}_2$ ), тридимит ( $\text{SiO}_2$ ), кристобалит ( $\text{SiO}_2$ ), оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и оксид титана (рутил) ( $\text{TiO}_2$ ).

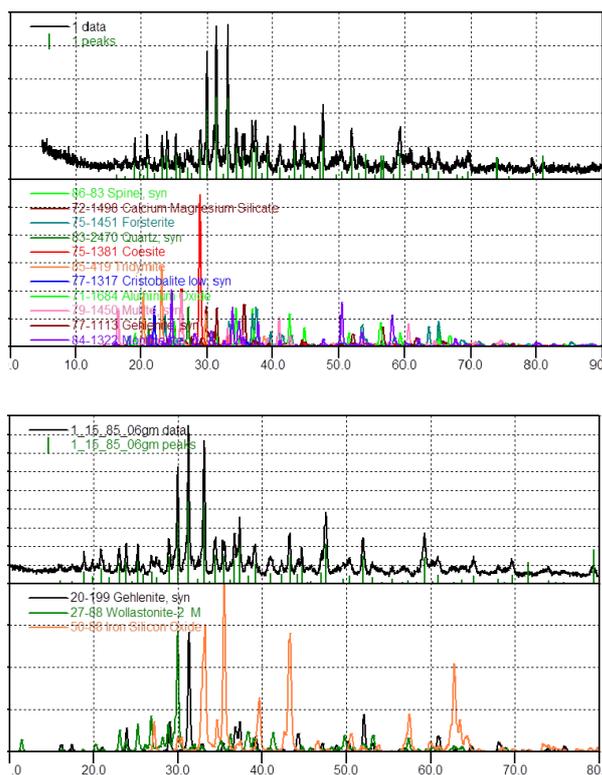


Рис. 10. Дифрактограммы материала пропанта

Результаты КР-спектроскопии и рентгенофазового анализа показывают, что неустойчивые оксиды перешли в устойчивые силикатные комплексы, а оксиды алюминия, титана и кремния, присутствующие в исходном сырье, частично сохранились в материале пропанта после модификации.

## Выводы

Показана возможность получения товарного продукта – пропантов для ГРП, применяемых как на скважинах средней глубины, так и на большой глубине, отличающихся от традиционно применяемых алюмо- и магнийсиликатных пропантов пониженной насыпной плотностью, что позволяет использовать для ГРП растворы с пониженной вязкостью и плотностью, снизить общую массу материалов в единичном ГРП и транспортные расходы.

Поскольку глиноземистый цемент производится из природного сырья, которое является общедоступным и более дешевым, показана возможность замены более дорогого отечественного и зарубежного сырья для производства керамических пропантов при сохранении товарных качеств продукта.

Экспериментально определено, что оптимальной является технология получения пропанта ПЗ (см. табл. 4).

## Список литературы

1. Пропант, способ его получения и способ гидравлического разрыва пласта с использованием полученного пропанта: пат. 2383578 Рос. Федерация: МПК С09К8/80 С04В35/64 E21В43/267 / Ферреро Силва Х.Р. (VE), Першикова Е.М. (RU); заяв. и патентообл. Шлюмберге Текнолоджи Б.В. (NL). – № 2008115420/03; Заявл. 18.09.07; Опубл. 10.03.10. Бюл. № 7. – 10 с.
2. Open-channel fracturing / Emmanuel d'Huteau, M. Gillard, M. Miller, A. Peña, J. Johnson, M. Turner, O. Medvedev, T. Rhein, D. Willberg // A Fast Track to Production. Oilfield Review. – Autumn 2011. – Vol. 23, № 3. – P. 4–21.
3. 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. – 80 с.
4. Девяшина Л.П. Алюмосиликатные керамические пропанты на основе глиносодержащего сырья: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11. – Томск, 2017. – 191 с.
5. Решетова А.А. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. Керамические пропанты на основе природного алюмосиликатного сырья: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2009. – 20 с.
6. Proppants for shale gas and oil recovery: engineering ceramics for stimulation of unconventional energy resources / J.R. Hellmann, B.E. Scheetz, W.G. Luscher, D.G. Hartwich, R.P. Koseski // Bull. of the American Ceramic Soc. – 2014. – Vol. 93(1). – P. 28–35.
7. A comprehensive review on proppant technologies / Feng Liang, Mohammed Sayed, Ghaithan A. Al-Muntasheri, Frank F. Chang, Leiming Li // Petroleum. – 2016. – № 2. – P. 26–39.

8. Montgomery C.T., Smith M.B. Hydraulic fracturing. History of an enduring technology // *J. Pet. Technol.* – December 2010. – P. 26–41.

9. Zoveidavianpoor M., Gharibi A. Application of polymers for coating of proppant in hydraulic fracturing of subterranean formations: a comprehensive review // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* – 2015. – Vol. 24. – P. 197–209.

10. Boyun Guo, Xinghui Liu, Xuehao Tan. Petroleum production engineering / Gulf Professional Publishing. – 2017. – 750 p.

11. Ottestad E. Proppants, properties and requirement / NTNU. – 2013.

12. Способ изготовления магнийсиликатного пропанта и пропант: пат. 2476478 Рос. Федерация; МПК C09K 8/80 C04B 35/622 / Пейчев В.Г. (RU), Плинер С.Ю. (RU), Шмотьев С.Ф. (RU), Сычев В.М. (RU); заяв. и патентообл. ООО «ФОРЭС» (RU). – № 2011138571/03; Заявл. 21.09.2011; Опубл. 27.02.2013. Бюл. № 6. – 8 с.

13. Пропант и способ его получения: пат. 2392295 Рос. Федерация; МПК C09K8/80 C04B35/64 / Можжерин В.А. (RU), Сакулин В.Я. (RU), Мигаль В.П. (RU), Новиков А.Н. (RU), Салагина Г.Н. (RU), Штерн Е.А. (RU), Симановский Б.А. (RU), Розанов О.М. (RU); заяв. и патентообл. ООО «Боровичский комбинат огнеупоров» (RU). – № 2009102735/03; Заявл. 27.01.2009; Опубл. 20.06.2010. Бюл. № 17. – 8 с.

14. Glass-ceramic proppants from sinter-crystallisation of waste-derived glasses / N. Toniolo, A.R. Romero, M. Marangoni, M. Binhusain, A.R. Boccaccini, E. Bernardo // *Adv. in Appl. Ceram.* – November 2017. – P. 127–132.

15. Лобовиков Д.В., Матыгуллина Е.В. Получение композиционных гранулированных материалов в планетарном грануляторе. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2008. – 153 с.

16. Государственный реестр 32099-12: Спектрометры Senterra 532, Senterra 785, Senterra L [Электронный ресурс]: Измерительное оборудование. – URL: <https://all-pribors.ru> (дата обращения: 07.06.2018).

17. Ермаков С.С., Вязников Н.Ф. Порошковые стали и изделия. – Л.: Машиностроение, 1990. – 319 с.

18. Anorthite R060082: Database of Raman spectroscopy. – URL: <http://ruff.info> (accessed 15 June 2018).

19. Dickite R060298: Database of Raman spectroscopy. – URL: <http://ruff.info> (accessed 15 June 2018).

20. Tridymite R040143: Database of Raman spectroscopy. – URL: <http://ruff.info> (accessed 15 June 2018).

## References

1. Ferrero Silva Kh.R. (VE), Pershikova E.M (RU) Propan, sposob ego polucheniia i sposob gidravlicheskogo razryva plasta s ispol'zovaniem poluchennogo propanta [Proppant, method of its production and method of hydraulic fracturing using the obtained proppant]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2383578 (2010).

2. Emmanuel d'Huteau, M. Gillard, M. Miller, A. Peña, J. Johnson, M. Turner, O. Medvedev, T. Rhein, D. Willberg. Open-channel fracturing. *A Fast Track to Pro-duction. Oilfield Review*. Autumn 2011, vol. 23, no. 3, pp. 4–21.

3. Kudriashov S.I., Bachin S.I., Afanas'ev I.S., Latynov A.R., Sveshnikov A.V., Usmanov T.S., Pasyukov A.G., Nikitin A.N. Gidrorazryv plasta kak sposob razrabotki nizkopronitsaemykh kollektorov [Hydraulic fracturing as a way to develop low-permeability reservoirs]. *Neftianoe khoziaistvo*. 2005, no. 3, 80 p.

4. Deviashina L.P. Aliumosilikatnye keramicheskie propanty na osnove glinosoderzhashchego syr'ia [Aluminosilicate ceramic proppants based on clay-containing raw materials]. Abstract Ph. D. thesis. Tomsk, 2017, 191 p.

5. Reshetova A.A. Tekhnologiia silikatnykh i tugo-plavkikh nemetallicheskih materialov. Keramicheskie propanty na osnove prirodnogo aliumosilikatnogo syr'ia [Technology of silicate and refractory non-metallic materials. Ceramic proppants based on natural aluminosilicate raw materials]. Abstract Ph. D. thesis. Tomsk, 2009, 20 p.

6. Hellmann J.R., Scheetz B.E., Luscher W.G., Hartwich D.G., Koseski R.P. Proppants for shale gas and oil recovery: engineering ceramics for stimulation of unconventional energy resources. *Bull. of the American Ceramic Soc.*, 2014, vol. 93(1), pp. 28–35.

7. Feng Liang, Mohammed Sayed, Ghaithan A. Al-Muntasheri, Frank F. Chang, Leiming Li. A comprehensive review on proppant technologies. *Petroleum.*, 2016, no. 2, pp. 26–39.

8. Montgomery C.T., Smith M.B. Hydraulic fracturing. History of an enduring technology. *Journal Pet. Technology*. December 2010, pp. 26–41.

9. Zoveidavianpoor M., Gharibi A. Application of polymers for coating of proppant in hydraulic fracturing of subterranean formations: a comprehensive review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, vol. 24, pp. 197–209.

10. Boyun Guo, Xinghui Liu, Xuehao Tan. Petroleum production engineering. *Gulf Professional Publishing*, 2017, 750 p.

11. Ottestad E. Proppants, properties and requirement. NTNU, 2013.

12. Peichev V.G. (RU), Pliner S.Iu. (RU), Shmot'ev S.F. (RU), Sychev V.M. (RU). Sposob izgotovleniia magniisilikatnogo propanta i propana [The method of manufacturing magnesium silicate proppant and proppant]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2476478; (2011).

13. Mozherin V.A. (RU), Sakulin V.Ia. (RU), Migal' V.P. (RU), Novikov A.N. (RU), Salagina G.N. (RU), Shtern E.A.(RU), Simanovskii B.A. (RU), Rozanov O.M. (RU). Propan i sposob ego polucheniia [The proppant and method for its production]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2392295 (2009).

14. Toniolo N., Romero A.R., Marangoni M., Binhusain M., Boccaccini A.R., Bernardo E. Glass-ceramic proppants from sinter-crystallisation of waste-derived glasses. *Advances in Applied Ceramics*. November 2017, pp. 127–132.

15. Lobovikov D.V., Matygullina E.V. Poluchenie kompozitsionnykh granulirovannykh materialov v planetarnom granulatore [Production of composite granular materials in a planetary granulator]. Perm': Izdatelstvo Permskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta, 2008, 153 p.

16. Gosudarstvennyi reestr 32099-12: Spektrometry Senterra 532, Senterra 785, Senterra L. Izmeritel'noe oboru-

dovanie. URL: <https://all-pribors.ru> (data obrashcheniia: 07.06.2018).

17. Ermakov S.S., Viaznikov N.F. Poroshkovye stali i izdeliia [Powder steel and products]. Leningrad: Mashinostroenie, 1990, 319 p.

18. Anorthite R060082. Data-base of Raman spectroscopy. URL: <http://rruff.info> (accessed 15 June 2018).

19. Dickite R060298. Database of Raman spectroscopy. URL: <http://rruff.info> (accessed 15 June 2018).

20. Tridymite R040143. Data-base of Raman spectroscopy. URL: <http://rruff.info> (accessed 15 June 2018).

Получено 18.10.18

Опубликовано 20.12.18

#### Сведения об авторе

**Ярмонов Андрей Николаевич** (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры материалов, технологий и конструирования машин Пермского национального исследовательского политехнического университета, e-mail: [yarmonov@pm.pstu.ac.ru](mailto:yarmonov@pm.pstu.ac.ru).

#### About the author

**Andrei N. Yarmonov** (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, Department of Materials, Technologies and Designing of Machines, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: [yarmonov@pm.pstu.ac.ru](mailto:yarmonov@pm.pstu.ac.ru).