

ISSN 2518-170X (Online),  
ISSN 2224-5278 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

# Х А Б А Р Л А Р Ы

---

---

## ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ГЕОЛОГИЯ ЖӘНЕ ТЕХНИКАЛЫҚ ҒЫЛЫМДАР  
СЕРИЯСЫ



СЕРИЯ  
ГЕОЛОГИИ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК



SERIES  
OF GEOLOGY AND TECHNICAL SCIENCES

**4 (424)**

ШІЛДЕ – ТАМЫЗ 2017 ж.  
ИЮЛЬ – АВГУСТ 2017 г.  
JULY – AUGUST 2017

ЖУРНАЛ 1940 ЖЫЛДАН ШЫҒА БАСТАҒАН  
ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ С 1940 г.  
THE JOURNAL WAS FOUNDED IN 1940.

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ  
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД  
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА  
АЛМАТЫ, НАН РК  
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р ы

э. ғ. д., профессор, ҚР ҰҒА академигі

**И.К. Бейсембетов**

Бас редакторының орынбасары

**Жолтаев Г.Ж.** проф., геол.-мин. ғ. докторы

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

**Абаканов Т.Д.** проф. (Қазақстан)  
**Абишева З.С.** проф., академик (Қазақстан)  
**Алиев Т.** проф., академик (Әзірбайжан)  
**Бакиров А.Б.** проф., (Қырғыстан)  
**Беспәев Х.А.** проф. (Қазақстан)  
**Бишимбаев В.К.** проф., академик (Қазақстан)  
**Буктуков Н.С.** проф., академик (Қазақстан)  
**Булат А.Ф.** проф., академик (Украина)  
**Ганиев И.Н.** проф., академик (Тәжікстан)  
**Грэвис Р.М.** проф. (АҚШ)  
**Ерғалиев Г.Х.** проф., академик (Қазақстан)  
**Жуков Н.М.** проф. (Қазақстан)  
**Кенжалиев Б.К.** проф. (Қазақстан)  
**Қожахметов С.М.** проф., академик (Қазақстан)  
**Конторович А.Э.** проф., академик (Ресей)  
**Курскеев А.К.** проф., академик (Қазақстан)  
**Курчавов А.М.** проф., (Ресей)  
**Медеу А.Р.** проф., академик (Қазақстан)  
**Мұхамеджанов М.А.** проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)  
**Нигматова С.А.** проф. (Қазақстан)  
**Оздоев С.М.** проф., академик (Қазақстан)  
**Постолатий В.** проф., академик (Молдова)  
**Ракишев Б.Р.** проф., академик (Қазақстан)  
**Сейтов Н.С.** проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)  
**Сейтмуратова Э.Ю.** проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)  
**Степанец В.Г.** проф., (Германия)  
**Хамфери Дж.Д.** проф. (АҚШ)  
**Штейнер М.** проф. (Германия)

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Геология мен техникалық ғылымдар сериясы».

ISSN 2518-170X (Online),

ISSN 2224-5278 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» РҚБ (Алматы қ.).

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде 30.04.2010 ж. берілген №10892-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік.

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18, <http://nauka-nanrk.kz/geology-technical.kz>

---

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2017

Редакцияның Қазақстан, 050010, Алматы қ., Қабанбай батыра көш., 69а.

мекенжайы: Қ. И. Сәтбаев атындағы геология ғылымдар институты, 334 бөлме. Тел.: 291-59-38.

Типографияның мекенжайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Муратбаева көш., 75.

Г л а в н ы й р е д а к т о р  
д. э. н., профессор, академик НАН РК

**И. К. Бейсембетов**

Заместитель главного редактора

**Жолтаев Г.Ж.** проф., доктор геол.-мин. наук

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:

**Абаканов Т.Д.** проф. (Казахстан)  
**Абишева З.С.** проф., академик (Казахстан)  
**Алиев Т.** проф., академик (Азербайджан)  
**Бакиров А.Б.** проф., (Кыргызстан)  
**Беспаяев Х.А.** проф. (Казахстан)  
**Бишимбаев В.К.** проф., академик (Казахстан)  
**Буктуков Н.С.** проф., академик (Казахстан)  
**Булат А.Ф.** проф., академик (Украина)  
**Ганиев И.Н.** проф., академик (Таджикистан)  
**Грэвис Р.М.** проф. (США)  
**Ергалиев Г.Х.** проф., академик (Казахстан)  
**Жуков Н.М.** проф. (Казахстан)  
**Кенжалиев Б.К.** проф. (Казахстан)  
**Кожаметов С.М.** проф., академик (Казахстан)  
**Конторович А.Э.** проф., академик (Россия)  
**Курскеев А.К.** проф., академик (Казахстан)  
**Курчавов А.М.** проф., (Россия)  
**Медеу А.Р.** проф., академик (Казахстан)  
**Мухамеджанов М.А.** проф., чл.-корр. (Казахстан)  
**Нигматова С.А.** проф. (Казахстан)  
**Оздоев С.М.** проф., академик (Казахстан)  
**Постолатий В.** проф., академик (Молдова)  
**Ракишев Б.Р.** проф., академик (Казахстан)  
**Сейтов Н.С.** проф., чл.-корр. (Казахстан)  
**Сейтмуратова Э.Ю.** проф., чл.-корр. (Казахстан)  
**Степанец В.Г.** проф., (Германия)  
**Хамфери Дж.Д.** проф. (США)  
**Штейнер М.** проф. (Германия)

«Известия НАН РК. Серия геологии и технических наук».

**ISSN 2518-170X (Online),**

**ISSN 2224-5278 (Print)**

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10892-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18,

<http://наука-нанрк.kz/geology-technical.kz>

---

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2017

Адрес редакции: Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Кабанбай батыра, 69а.

Институт геологических наук им. К. И. Сатпаева, комната 334. Тел.: 291-59-38.

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

E d i t o r i n c h i e f

doctor of Economics, professor, academician of NAS RK

**I. K. Beisembetov**

Deputy editor in chief

**Zholtayev G.Zh.** prof., dr. geol-min. sc.

E d i t o r i a l b o a r d:

**Abakanov T.D.** prof. (Kazakhstan)  
**Abisheva Z.S.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Aliyev T.** prof., academician (Azerbaijan)  
**Bakirov A.B.** prof., (Kyrgyzstan)  
**Bespayev Kh.A.** prof. (Kazakhstan)  
**Bishimbayev V.K.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Buktukov N.S.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Bulat A.F.** prof., academician (Ukraine)  
**Ganiyev I.N.** prof., academician (Tadjikistan)  
**Gravis R.M.** prof. (USA)  
**Yergaliev G.Kh.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Zhukov N.M.** prof. (Kazakhstan)  
**Kenzhaliyev B.K.** prof. (Kazakhstan)  
**Kozhakhmetov S.M.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Kontorovich A.Ye.** prof., academician (Russia)  
**Kurskeyev A.K.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Kurchavov A.M.** prof., (Russia)  
**Medeu A.R.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Muhamedzhanov M.A.** prof., corr. member. (Kazakhstan)  
**Nigmatova S.A.** prof. (Kazakhstan)  
**Ozdoyev S.M.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Postolatii V.** prof., academician (Moldova)  
**Rakishev B.R.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Seitov N.S.** prof., corr. member. (Kazakhstan)  
**Seitmuratova Ye.U.** prof., corr. member. (Kazakhstan)  
**Stepanets V.G.** prof., (Germany)  
**Humphery G.D.** prof. (USA)  
**Steiner M.** prof. (Germany)

**News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of geology and technology sciences.**

**ISSN 2518-170X (Online),**

**ISSN 2224-5278 (Print)**

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of information and archives of the Ministry of culture and information of the Republic of Kazakhstan N 10892-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,  
<http://nauka-nanrk.kz/geology-technical.kz>

---

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2017

Editorial address: Institute of Geological Sciences named after K.I. Satpayev  
69a, Kabanbai batyr str., of. 334, Almaty, 050010, Kazakhstan, tel.: 291-59-38.

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

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<sup>1</sup>, T. V. Vakalova<sup>2</sup>, T. D. Dzhienalyev<sup>1</sup>, T. A. Tihonova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>JSC «Institute of metallurgy and ore beneficiation», Almaty, Kazakhstan,  
<sup>2</sup>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 work 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 bauxite were used as 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 of ceramic 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 aluminosilicate proppants from arkalyk clay with a dense structure and high strength has been revealed. The possibility of using krasnooktyabrsk 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 industry and ceramic enterprises.

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

УДК 666.762

А. А. Бирюкова<sup>1</sup>, Т. В. Вакалова<sup>2</sup>, Т. Д. Джиеналыев<sup>1</sup>, Т. А. Тихонова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан,  
<sup>2</sup>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 °C. Установлена оптимальная температура предварительной термообработки исходного сырья, равной 1000°C. Изучено влияние оксидов марганца, магния и железа на активацию процессов муллитобразования и спекания алюмосиликатных композиций на основе природного сырья Казахстана. Выявлена эффективность применения добавок оксидов железа в качестве минерализаторов для получения алюмосиликатных проппантов из аркалыкской глины с плотной структурой и высокой прочностью. Установлена возможность положительного использования высоко-

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, муллитобразование, 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 исходного сырья 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 минералогическому составу огнеупорная глина является каолиновой, а боксит – гематит-гипсбит-каолиновой 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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	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

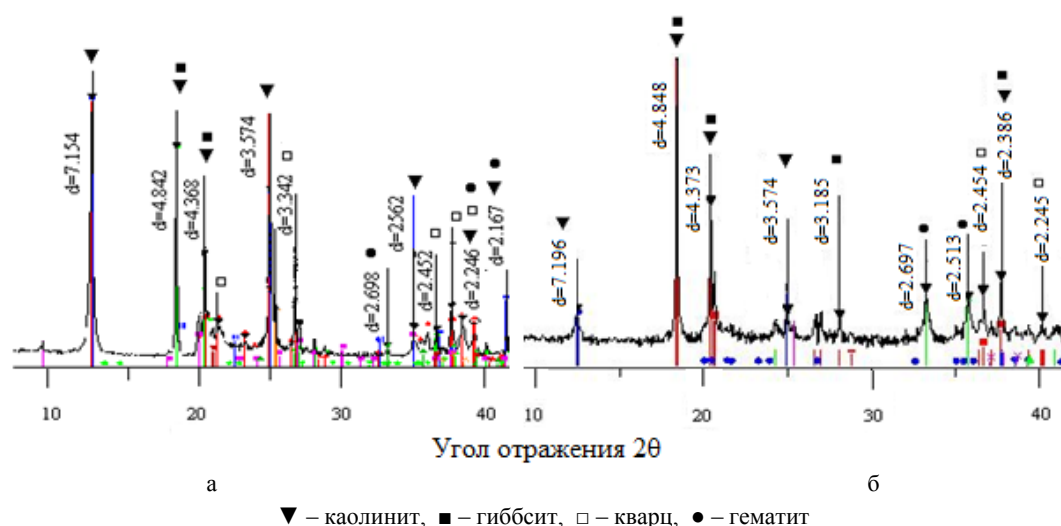


Рисунок 1 – Дифрактограммы пробы аркалыкской глины (а) и краснооктябрьского боксита (б)

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 пропантов 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°C, 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-

жительный эффект такой высокотемпературной подготовки сырьевых компонентов связывают с полным разложением структуры каолинита, началом образования кристаллов муллита, выделением и модификационными превращениями стеклофазы. Такие разноречивые сведения обуславливают необходимость проведения детальных исследований по выбору температуры предварительной термообработки сырья для получения керамических пропантов. В работе проведена термообработка исходной глины в свободно насыпанном виде при 800, 900, 1000 и 1200 °С.

Рентгенофазовым анализом продуктов обжига огнеупорной глины в интервале 900-1000°С установлено образование криптокристаллической фазы типа каолинита с  $N=1,555$ , проросшей тонкодисперсными зернами с более высоким показателем светопреломления ( $N=1,61$ ). Вследствие очень мелкой структуры новообразований другие оптические свойства определить не удалось, однако при этом на дифрактограммах продуктов обжига присутствуют линии муллита ( $d=5,39$ ;  $3,77$ ;  $3,39$ ;  $2,89$ ;  $2,69$ ;  $2,54$ ). Начало процесса муллитообразования отмечено в продуктах обжига аркалыкской глины при 900°С, количественное содержание его в пробе составило 23%. В пробе глины, обожженной при 1000°С, установлено 27% муллита. Интенсивное образование муллита установлено в пробе после обжига при температуре 1200 °С. Количество этой фазы составило 48%.

Установленный факт образования криптокристаллической фазы с дефектной структурой начала формирования муллита может стать предпосылкой для интенсивного муллитообразования и хорошего спекания керамики в последующем спекающем обжиге. Поэтому в дальнейших исследованиях термообработку сырья проводили при 1000°С.

Для определения влияния предварительной термообработки сырья на свойства алюмосиликатной керамики нами были изготовлены образцы следующим образом.

Исходную и термообработанную при 1000°С глину подвергали тонкому измельчению до прохождения частиц материала через сито 0,063 мм. Из полученного порошка с применением связки в виде 0,5 % раствора карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) были отформованы образцы – цилиндры диаметром 36 мм методом прессования на гидравлическом прессе при удельном давлении 15 Н/мм<sup>2</sup>.

После сушки в естественных условиях образцы керамики подвергали спекающему обжигу в интервале 1400-1500°С с выдержкой при заданной температуре 1 час.

Свойства, характеризующие процесс спекания приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние предварительной термообработки и добавок минерализаторов на свойства образцов керамики из аркалыкской глины

Table 2 – The effect of preliminary heat treatment and mineralizer additives on the properties of arkalyk clay ceramic samples

Температура обжига, °С	Свойства		
	общая усадка, %	водопоглощение, %	прочность на сжатие, МПа
<i>Глина исходная</i>			
1400	13,7	10,3	26,8
1450	15,2	6,7	45,3
1500	16,4	5,9	52,9
<i>Глина, термообработанная при 1000 °С</i>			
1400	21,7	5,2	87,5
1450	24,0	0,6	91,9
1500	24,7	0,6	108,4
<i>Глина, термообработанная при 1000 °С с добавками:</i>			
<i>2% MnO</i>			
1350	21,9	1,2	77,5
1400	22,9	0,1	91,3
1450	22,5	0,5	100,6
<i>2% MgO</i>			
1350	22,9	0,3	94,6
1400	23,2	0,2	108,0
1450	22,8	0,5	105,4
<i>5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>			
1350	23,0	0,2	98,7
1400	23,3	0,1	119,7
1450	22,7	0,9	107,0



Данные таблицы 2 показывают, что образцы, полученные из предварительно термообработанной при 1000°C огнеупорной глины, имеют более высокие прочностные показатели (108 МПа), чем образцы из не прокаленного сырья.

Комплексное влияние добавок минерализаторов и предварительной термообработки сырья на свойства алюмосиликатной керамики. С целью повышения механической прочности алюмосиликатных проппантов при одновременном снижении температуры их обжига были проведены исследования по активации процессов синтеза муллита и спекания алюмосиликатной керамики с применением минерализующих добавок.

В качестве добавок-минерализаторов были опробованы:  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ .

Выбор добавок-минерализаторов сделан с учетом результатов исследований, проведенных в работе [9].

Минерализующие добавки вводили в измельченную предварительно термообработанную при температуре 1000°C глину, в количестве (мас. %):  $MgO$  – 2,  $MnO$  – 2 и  $Fe_2O_3$  – 5, сверх 100% шихты.

Керамические образцы получены по приведенному вышеспособу. Обжиг образцов проводили в интервале температур 1350-1450°C с выдержкой при каждой заданной температуре 1 час.

Установлено, что все добавки оказывают активизирующее действие на спекание керамических композиций из глины (таблица 2, рисунок 2).

Образцы, содержащие в своем составе добавки минерализаторов, после спекающего обжига имеют более плотную прочную структуру, чем образцы без добавок (таблица 2, рисунок 2).

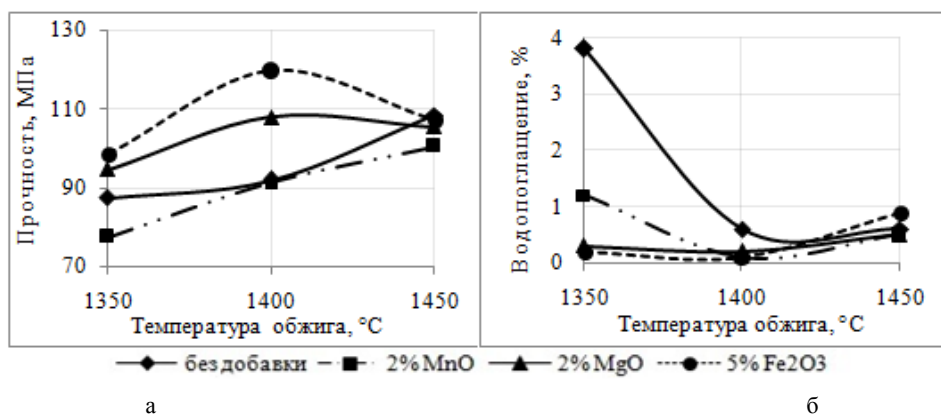


Рисунок 2 – Прочность (а) и водопоглощение (б) керамики с добавкой минерализаторов, обожженной в интервале 1350-1450°C

Figure 2 – Strength (a) and water absorption (b) with the addition of mineralisers ceramics, fired in the range of 1350-1450 °C

Лучшие показатели свойств керамики отмечены в случае применения в качестве минерализаторов оксиды железа.

Перегиб, отмеченный на рисунке 2 при температуре 1400°C, соответствует максимальному значению прочности (119,5 МПа) и минимальному значению водопоглощения (0,1%) образцов, содержащих  $Fe_2O_3$ . На образцах керамики обожженных при 1450 °C, уже отмечены следы пережога, водопоглощение повышается, а прочность понижается, то есть оптимальный температурный интервал обжига составляет 1350-1400°C.

Установленный факт активации процесса спекания аркалыкской глины железистыми добавками, обуславливает целесообразность рассмотрения природного высокожелезистого краснооктябрьского боксита для получения алюмосиликатных проппантов одновременно как глинозем- и железосодержащий компонент.

С одной стороны, введение в состав шихты высокожелезистого боксита обеспечит существенное увеличение суммарного содержания  $TiO_2$  и  $Fe_2O_3$ , что позволит снизить температуру спекания исследуемых керамических масс за счет образования достаточного количества расплава при более низких температурах обжига. С другой стороны, увеличение суммарного содержания оксида алюминия позволит связать избыточный кремнезем во вторичный муллит при спекающем обжиге гранул-проппантов.

Для определения оптимального состава шихты нами был сделан расчет химического состава исследуемых композиций на основе аркалыкской глины и краснооктябрьского боксита в соотношении от 0 до 100 на содержание основных оксидов  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $Fe_2O_3$  (таблица 3).

Таблица 3 – Составы и свойства гранул-пропантов на основе аркалыкской глины и краснооктябрьского боксита после спекающего обжига

Table 3 – Compositions and properties of proppants based on arkalyk clay and krasnooktyabrsk bauxite after sintering firing

Шифр состава*	Температура спекающего обжига, °С	Содержание оксидов			Свойства пропантов	
		$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	доля разрушенных гранул, %
<i>Аркалыкская глина без добавок</i>						
АБ0	1500	48,3	44,5	2,3	1,54	25,5
АБ10	1450	49,7	41,2	4,3	1,57	21,2
АБ20	1400	51,1	37,6	6,3	1,58	18,7
АБ30	1380	52,3	31,1	8,3	1,60	17,5
АБ40	1360	53,7	30,6	10,3	1,64	16,5
АБ50	1350	54,6	27,15	12,2	1,68	19,8
АБ70	1350	57,5	20,21	16,2	1,72	20,5
АБ100	1350	61,7	9,8	22,3	1,78	27,8
* А – глина, Б – боксит, цифра – содержание боксита.						

Анализ данных таблицы 3 свидетельствует о том, что добавки высокожелезистого боксита к огнеупорной глине в количестве от 10 до 100% обеспечивает повышение суммарного содержания оксида алюминия в композициях с 48,1 (состав АБ0-исходная глина) до 61,7 (при 100 % содержании боксита, состав АБ100). Одновременно при этом повышается содержание  $Fe_2O_3$ , что может оказать отрицательно влияние на прочностные свойства пропантов.

Керамические пропанты на основе алюмосиликатного сырья Казахстана были получены по технологической схеме, включающей термообработку сырья при температуре 1000°С, мокрый помол до размера частиц менее 0,063 мм, обезвоживание шликера, сушку, смешивание и гомогенизацию компонентов. Пропанты получали из порошков с применением в качестве связки 1,5 % раствор карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в лабораторных условиях в турболопостном грануляторе. Гранулирование производили до получения гранул с насыпной плотностью 0,9 – 1,0 г/см<sup>3</sup> в сухом состоянии. Количество связки составило 20-30 %. Гранулы пропанты сушили до остаточной влажности 1-3 % с последующим промежуточным фракционированием материала. Спекающий обжиг гранул производили в интервале температур 1350-1500°С в зависимости от состава керамической шихты.

Обоженные гранулы-пропанты фракционировали в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51761-2013 на алюмосиликатные пропанты и были определены их свойства.

Составы и свойства гранул-пропантов приведены в таблице 3.

Согласно требованиям ГОСТ Р 51761-2013 доля разрушенных гранул при сжимающей нагрузке 51,7 МПа для фракции 16/20 не должно превышать 20 %.

Установлено, что пропанты состава АБ20-АБ-70 по техническим показателям, удовлетворяют требованиям указанного ГОСТа.

Рентгеноструктурный анализ проб пропантов показал, что фазовый состав их представлен основным минералом муллитом и в зависимости от состава композиции могут присутствовать корунд, шпинель, кварц, фаялит. Количество муллита варьирует от 25 до 68%. Максимальное количество муллита содержится в гранулах пропантов композиций АБ20-АБ40 (60-68%).

На рисунке 3 представлен фазовый состав гранул пропантов состава АБ30.

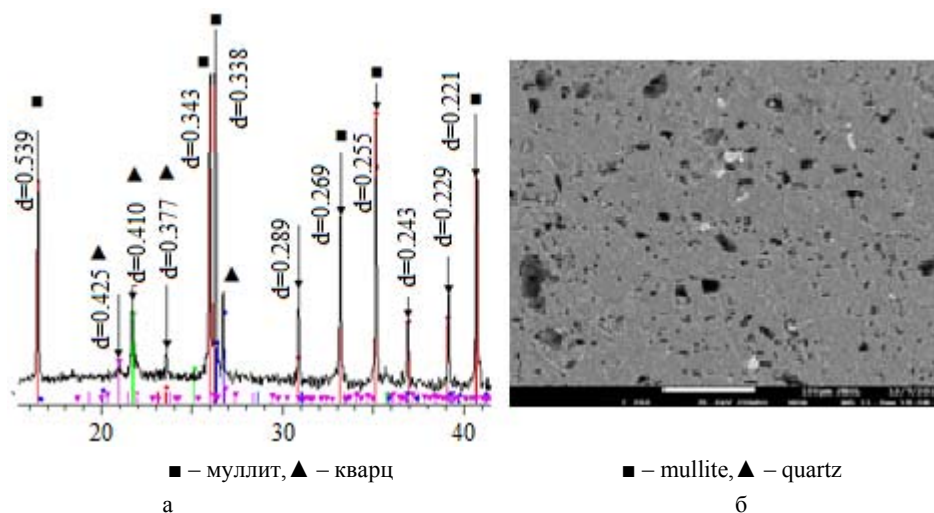


Рисунок 3 – Дифрактограмма (а) и структура (б) пропантов состава АБ30 по данным РЭМ

Figure 3 – Diffractogram (a) and structure (b) proppants of composition АБ30 according to SEM

### Выводы.

1. Получены алюмосиликатные пропанты на основе аркалыкской огнеупорной глины и краснооктябрьского боксита.
2. Установлено, что предварительная термообработка сырья способствует повышению прочности гранул пропантов.
3. Показано, что добавки высокожелезистого краснооктябрьского боксита в состав шихты позволяют снизить температуру спекающего обжига пропантов с 1400-1500°C до 1350-1400°C.
4. Керамические пропанты, полученные из аркалыкской глины с добавкой 20-70 мас.% краснооктябрьского боксита после спекающего обжига по техническим свойствам удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 51761-2013 на алюмосиликатные пропанты.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Усова З.Ю., Погребенков В.М. Керамический пропант на основе бората алюминия // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – №1-2. – С. 28-32.
- [2] Пат. 2196889 Российская Федерация, МПК E21B43/267. Пропанты и способ их изготовления / Хорошавин Л.Б., Кочкин Д.К., Фомкин Н.И.; патентообладатель ОАО «НПО «Восточный институт огнеупоров», ОАО «Юргинский абразивный завод» (RU); заявл. 21.05.2001; опубл. 20.01.2003; Бюл. № 2.
- [3] Пат. 2507178 Российская Федерация, МПК C04B35/10. Способ получения пропанта и способ гидравлического разрыва пласта с использованием полученного пропанта / Першикова Е.М., Усова З.Ю., Найдуква С.А. (RU); патентообладатель ШлюмбержеТехнолоджи Б.В.(NL); заявл. 28.04.2008; опубл. 20.02.2014; Бюл. № 5.
- [4] Пат. 2381202 Российская Федерация, МПК C04B35/622. Способ изготовления керамических пропантов / Алексеев В.В., Шмотьев С.Ф., Плинер С.Ю.; патентообладатель. ООО «ФОРЕС» (RU); заявл. 30.11.2007; опубл. 10.02.2010; Бюл. № 4.
- [5] Снегирев А.И. Технология производства и свойства сферических гранул в Системе MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> // Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. – № 10. – С. 21-23.
- [6] Пат. 2476476 Российская Федерация, МПК C09K8/80, C04B35/622. Способ изготовления керамического пропанта и пропант / Алексеев В.В., Пейчев В.Г., Баламыгин Д.И.; патентообладатель ООО «ФОРЕС» (RU); заявл. 10.06.2011; опубл. 27.02.2013; Бюл. № 6.
- [7] Бирюкова А.А., Тихонова Т.А., Боронина А.В. Влияние модифицирующих добавок на процессы муллитобразования в композициях системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> // Комплексное использование минерального сырья. – 2011. – № 1. – С. 88-95.
- [8] Бирюкова А.А., Тихонова Т.А., Акчулакова С.Т., Вакалова Т.В., Говорова Л.П. Влияние фторсодержащих добавок на синтез и свойства муллитовой керамики на основе алюмосиликатного сырья Казахстана // Комплексное использование минерального сырья. – 2016. – № 1. – С. 80-87.
- [9] Пат. 2392251 Российская Федерация, МПК C04B35/64, C09K8/80. Способ получения алюмосиликатного пропанта и его состав / Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Решетова А.А.; патентообладатель Томский политехнический университет (RU); заявл. 29.04.2009; опубл. 20.06.2010; Бюл. № 17.
- [10] Pogrebenkov V.M., Reshetova A.A., Vakalova T.V. Criteria for selecting clay initial materials for making aluminum silicate proppants // Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika). – 2009. – Vol. 66, Issue 9-10. – P. 313-317.

[11] Пат. 2140875 Российская Федерация, МПК C01F7/38. Алумокремниевая шихта для производства гранул / Симановский Б.А., Розанов О.М., Можжерин В.А.; патентообладатель ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» (RU); заявл. 02.10.1998; опубл. 10.11.1999.

[12] Пат. 2244695 Российская Федерация, МПК C0435/622. Способ получения легковесных высокопрочных керамических гранул / Горбатов В.Ю., Титов С.В.; патентообладатель ООО «КМК» (RU); заявл. 08.01.2004; опубл. 20.01.2005; Бюл. № 2.

## REFERENCES

[1] Usova Z.Yu., Pogrebenkov V.M. Ceramic proppant based on aluminum borate // Refractories and technical ceramics. 2012. N 1-2. P. 28-32.

[2] Pat. 2196889 Russian Federation, IPC E21B43/267. Proppants and the method of their manufacture / Khoroshavin L.B., Kochkin D.K., Fomkin N.I.; Patent holder of JSC "NPO" Eastern Institute of Refractories ", JSC" Yurginsky Abrasive Plant "(RU); Claimed. 21.05.2001; Publ. 20.01.2003; Bul. № 2.

[3] Pat.2507178 Russian Federation, IPC C04B35/10. A method for producing proppant and a method of hydraulic fracturing of a formation using the produced proppant / Pershikova E.M., Usova Z.Yu., Naidukova S.A. (RU); Patent owner Schlumberger Technology BV (NL); Claimed. 28.04.2008; Publ. 02/20/2014; Bul. № 5.

[4] Pat. 2381202 Russian Federation, IPC C04B35/622. Method of manufacturing of ceramic proppants / Alekseev V.V., Shmotiev S.F., Pliner S.Yu. ; The patent owner. ООО FORES (RU); Claimed. 30.11.2007; Publ. 10.02.2010; Bul. № 4.

[5] Snegirev A.I. Production technology and properties of spherical granules in the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system // Refractories and technical ceramics. 1998. N 10. P. 21-23.

[6] Pat. 2476476 Russian Federation, IPC C09K8/80, C04B35/622. Method of manufacturing of ceramic proppant and proppant / Alekseev V.V., Peichev V.G., Balamygin D.I.; Patent owner of LLC FORES (RU); Claimed. 10/06/2011; Publ. 02/27/2013; Bul. № 6.

[7] Biryukova A.A., Tikhonova T.A., Boronina A.V. Influence of modifying additives on processes of mullite formation in compositions of system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> // Complex use of mineral raw materials. 2011. N 1. P. 88-95.

[8] Biryukova A.A., Tikhonova T.A., Akchulakova S.T., Vakalova T.V., Govorova L.P. Influence of fluorine-containing additives on synthesis and properties of mullite ceramics on the basis of aluminosilicate raw materials of Kazakhstan // Complex use of mineral raw materials. 2016. N 1. P. 80-87.

[9] Pat. 2392251 Russian Federation, IPC C04B35/64, C09K8/80. Method for obtaining aluminosilicate proppant and its composition / Vakalova T.V., Pogrebenkov V.M., Reshetova A.A.; Patent holder Tomsk Polytechnic University (RU); Claimed. 29.04.2009; Published on 06/20/2010; Bul. No. 17.

[10] Pogrebenkov V.M., Reshetova A.A., Vakalova T.V. Criteria for selecting clay, initial materials for making aluminum silicate proppants. Glass and Ceramics. 2009. Vol. 66, Issue 9-10. P. 313-317.

[11] Pat. 2140875 Russian Federation, IPC C01F7/38. Alumosilicon batch for pellet production / Simanovsky B.A., Rozanov O.M., Mozherin V.A.; Patent holder of OJSC "Borovichi Refractories Plant" (RU); Claimed. 10/02/1998; Publ. 10.11.1999.

[12] Pat. 2244695 Russian Federation, IPC C0435/622. Method for obtaining lightweight high-strength ceramic granules / Gorbatov V.Yu., Titov S.V.; The patent owner of ООО КМК (RU); Claimed. 01/08/2004; Publ. 20.01.2005; Bul. № 2.

**А. А. Бирюкова<sup>1</sup>, Т. В. Вакалова<sup>2</sup>, Т. Д. Джиеналыев<sup>1</sup>, Т. А. Тихонова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>АҚ «Металлургия және кен байыту институты», Алматы, Қазақстан,

<sup>2</sup>«Ұлттық зерттеу Томск политехникалық университеті», Томск, Ресей

## МҰНАЙ-ГАЗ ӨНЕРКӘСІБІ ҮШІН ҚАЗАҚСТАН ШИКІЗАТЫНАН КЕРАМИКАЛЫҚ ПРОППАНТАР

**Аннотация.** Жұмыстың мақсаты – Қазақстанның алюмосиликатты шикізатынан мұнай-газ өндіру өнеркәсібіне қажетті керамикалық проппантарды алу. Сфералық грануларды (проппантарды) алу үшін жұмыс барысында керамикалық материалдарды алу технологияларының әдістері қолданылды. Шикізат ретінде арқалық отқа төзімді сазы және краснооктябрь жоғары темірлі бокситі пайдаланылды. Шикізатты алдын ала термоөңдеу температурасының және минерализатор қоспаларының 1350-1500° С температура аралығындағы күйдіру кезіндегі бірігу және беріктену процесіне әсерлері анықталды. Шикізатты алдын ала термоөңдеу температурасының оптималды мөлшері 1000°С-қа тең екені анықталды. Марганец, магний және темір оксидтерінің Қазақстан шикізаты негізіндегі алюмосиликатты композициялардың күйдіру кезіндегі муллит түзілуіне және бірігу процесіне әсері зерттелді. Арқалық сазынан тығыз құрылымды және беріктілігі жоғары алюмосиликатты проппантарды алу үшін темір оксиді қоспасының тиімділігі анықталды. Жоғары темірлі краснооктябрь бокситінің проппант алу технологиясында глинозем және шихтаның темірқұрамдас бөлігі ретінде де қолдану мүмкіндігі анықталды. Арқалық сазы және краснооктябрь бокситі негізінде қиын өндірілетін мұнай скважиналарында жер қабатын гидрожару (ГРП) кезінде қолданылатын керамикалық проппантар алынды. Қолдану аймағы – мұнай-газ өндіру өнеркәсібі және керамикалық өндіріс орындары.

**Түйін сөздер:** керамикалық проппант, отқа төзімді саз, жоғары темірлі боксит, муллит түзілу, бірігу, қоспалар, минерализаторлар, беріктік, құрылым.

---

**Publication Ethics and Publication Malpractice  
in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan**

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct ([http://publicationethics.org/files/u2/New\\_Code.pdf](http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf)). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

[www.nauka-nanrk.kz](http://www.nauka-nanrk.kz)

**ISSN 2518-170X (Online), ISSN 2224-5278 (Print)**

<http://geolog-technical.kz/index.php/kz/>

Верстка Д. Н. Калкабековой

Подписано в печать 11.07.2017.

Формат 70x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

18,2 п.л. Тираж 300. Заказ 4.