

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **036221**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.10.15**

(21) Номер заявки  
**201890214**

(22) Дата подачи заявки  
**2018.02.02**

(51) Int. Cl. **C09K 8/80** (2006.01)  
**C04B 35/20** (2006.01)  
**C04B 35/64** (2006.01)

---

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО РАСКЛИНИВАЮЩЕГО АГЕНТА НА  
ОСНОВЕ МАГНЕЗИАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА**

---

(43) **2019.08.30**

(96) **2018000021 (RU) 2018.02.02**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ  
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "НИКА  
ПЕТРОТЭК" (RU)**

(56) RU-C1-2463329  
RU-C1-2613676  
RU-C1-2513792  
RU-C1-2588634  
CA-A1-2593594

(72) Изобретатель:  
**Балашов Алексей Владимирович,  
Русинов Павел Геннадьевич,  
Баламыгин Дмитрий Иванович (RU)**

(74) Представитель:  
**Васильева О.В. (RU)**

---

(57) Изобретение направлено на получении керамического расклинивающего агента с высокими эксплуатационными характеристиками, а именно повышение прочности расклинивающих агентов, полученных указанным способом, при низкой себестоимости. В способе получения расклинивающего агента на основе магнезильного материала и кварцевого песка, включающего помол шихты, гранулирование шихты и ее обжиг, в качестве магнезильного материала используют серпентиниты с включением криптокристаллического магнезита ( $MgCO_3$ ) в количестве 1-10%, а дегидратационный обжиг производят при температуре 750-800°C. В качестве магнезильного компонента используют серпентинитовые породы месторождений криптокристаллического магнезита ( $MgCO_3$ ), например серпентинито-магнезитовое сырье Халиловского месторождения. Керамический расклинивающий агент, полученный указанным способом.

---

**B1****036221****036221****B1**

Изобретение относится к нефтегазодобывающей промышленности, а именно к технологии изготовления керамических расклинивающих агентов, предназначенных для использования при добыче нефти или газа методом гидравлического разрыва пласта (ГРП).

Гидравлический разрыв является процессом нагнетания жидкостей в нефтеносный или газоносный подземный пласт при достаточно высоких скоростях и давлениях с целью образования в пласте трещин, увеличивающих поток текучих сред из нефтяного или газового резервуара в скважину. Для сохранения трещин в разомкнутом состоянии в них вводят механически прочные, не взаимодействующие со скважинной жидкостью, расклинивающие агенты - сфероподобные гранулы (проппанты), которые, проникая с жидкостью в трещину и, по меньшей мере, частично заполняя ее, создают прочный расклинивающий каркас, проницаемый для нефти и газа, выделяемых из пласта. Проппанты - искусственно созданные гранулы должны противостоять не только высокому пластовому давлению, стремящемуся деформировать частицы проппанта, что приводит к неизбежному смыканию трещины, но и выдерживанию действия агрессивной скважинной среды (влаги, кислые газы, солевые растворы) при высоких температурах.

Известно несколько технических решений для получения расклинивающих агентов, а именно, например, в патенте RU №2235703 описан способ получения керамических расклинивающих наполнителей, основанных на магний-силикатном материале с содержанием форстерита от 55 до 80% мас./мас. Исходный материал измельчают, гранулируют и обжигают при температуре от 1150 до 1350°C.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому техническому решению является способ изготовления магнийсиликатного проппанта и проппант по патенту RU №2463329, включающий подготовку исходных компонентов шихты, их помол с комплексной спекающей добавкой до фракции менее 30 мкм, гранулирование шихты, обжиг и рассев обожженных гранул. В качестве указанной добавки используют смесь брусита, колеманита, кремнефтористого натрия и фаялита в количестве 0,4-3,0% от массы шихты на основе магнийсиликатного сырья, при следующем их соотношении, % от массы шихты: брусит 0,1-1,0, колеманит 0,1-0,6, кремнефтористый натрий 0,1-0,4, фаялит 0,1-1,0, при общем содержании MgO в шихте - 19-48 мас.%. Причем обжиг осуществляют при температуре 1150-1220°C, а в качестве основного компонента шихты используют природное магнийсиликатное сырье - серпентинит; оливинит, дунит как самостоятельно, так и в виде смеси с природным кварц полевошпатным песком.

Проппант, полученный указанным способом, имеет насыпной вес 1,52-1,7 г/см<sup>3</sup> в зависимости от содержания MgO в шихте, имеет недостаточную прочность материала, отчасти обусловленную тем, что при грануляции шихты, измельченной до фракции менее 30 мкм, не удастся значительно уплотнить гранулу проппанта - сырца. Вследствие чего после обжига гранулы проппанта содержат избыточное количество пор. Например, насыпной вес проппанта, содержащего 24-28 мас.% MgO, составляет 1,56-1,58 г/см<sup>3</sup>.

Недостатком известного способа и полученного по нему продукта является то, что из-за очень узкого диапазона спекания ( $\Delta T$  макс, от 10 до 20°C) изготовление таких расклинивающих агентов является сложным, трудоемким и дорогим. Кроме того, это приводит к росту кристаллов метасиликата магния и фазовому превращению во время процесса охлаждения, что также снижает качество получаемого расклинивающего наполнителя, поэтому полученный, по указанному способу, проппант имеет пониженные значения прочности. Как следствие это приводит к снижению проводимости слоя проппантов при повышенных давлениях. Также узкий интервал спекания усложняет технологический процесс обжига в промышленных вращающихся печах.

Задача изобретения заключается в получении керамического расклинивающего агента с высокими эксплуатационными характеристиками, а именно повышение прочности расклинивающих агентов, полученных указанным способом при низкой себестоимости.

Технический результат заключается в совмещении процессов разложения магнезита и дегидратации серпентинита.

Поставленная задача достигается тем, в способе получения расклинивающего агента на основе магнезального материала и кварцевого песка, включающего помол шихты, гранулирование шихты и ее обжиг, в качестве магнезального материала используют серпентиниты с включением криптокристаллического магнезита ( $MgCO_3$ ) в количестве 1-10%, а дегидратационный обжиг производят при температуре 750-800°C.

В качестве магнезального компонента используют серпентинитовые породы месторождений криптокристаллического магнезита ( $MgCO_3$ ), например серпентинито-магнезитовое сырье Халиловского месторождения. Отличительной особенностью серпентинитовых вмещающих пород месторождений криптокристаллического магнезита ( $MgCO_3$ ) является наличие примеси криптокристаллического магнезита ( $MgCO_3$ ) в количестве от 1 до 10% и микротрещиноватая структура минерала.

В табл. 1 приведены примеры полученных результатов лабораторных исследований.

В табл. 2 приведены данные по выпуску на месторождениях Баденовского массива и Халиловского.

На графике представлена дериватограмма серпентинито-магнезального сырья Халиловского месторождения, на котором зеленым цветом указана ТГ-термогравиметрия (изменение массы при нагревании), а синим цветом отображена ДСК - дифференциальная сканирующая калометрия (разность тепло-

вых потоков между образцом и эталоном).

Известно, что, например, типичный химический состав серпентинито-магнезитового сырья Халиловского месторождения в пересчете на прокалённое вещество составляет, мас. %:

|                                    |              |
|------------------------------------|--------------|
| MgO                                | 41,7 - 54,4% |
| SiO <sub>2</sub>                   | 36,2 – 42,3% |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 5,7-8,1%     |
| CaO                                | 0,6-2,3%     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0,4-1,1%     |
| Потери при прокаливании при 950 °С | 14,5-19,8%   |

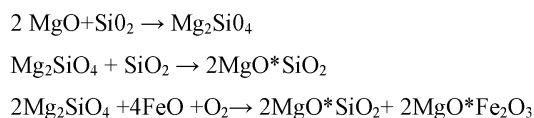
Проведение дериватографических исследований серпентинито-магнезитового сырья Халиловского месторождения, которые представлены на графике (фиг. 1) показало, что дегидратация серпентинита происходит при температурах 570-670°C. Потери массы, связанные с разложением магнезита (MgCO<sub>3</sub>), накладываются на дегидратацию серпентинита (600-700°C), это означает, что оба процесса происходят одновременно. При температуре 820°C наблюдается экзотермический эффект, связанный с окислением FeO до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

При термообработке серпентинито-магнезитового сырья при температурах 700-800°C присутствующий в сырье криптокристаллический магнезит (MgCO<sub>3</sub>) разлагается на MgO и CO<sub>2</sub>, при этом в отличие от кристаллического магнезита (MgCO<sub>3</sub>) не образуются зернистые агрегаты, а MgO остается в виде отдельных частиц, вследствие чего является более активным при последующих реакциях. Кроме того, полученный после термообработки материал отличается низкой прочностью.

В результате проведенных исследований авторами обнаружено, что дегидратационный обжиг серпентинито-магнезитового сырья Халиловского месторождения целесообразно проводить при более низких температурах, чем других видов серпентинитового и магнезитового сырья, например серпентинита Беденского массива.

Это связано с тем, что при обжиге (в лабораторных условиях) серпентинит с содержанием магнезита (MgCO<sub>3</sub>) достаточно нагреть до температуры 700-730°C, при этом оксид железа FeO остается в виде твердого раствора оксидов магния и оксидов железа MgO·FeO. Серпентинит приходилось нагревать до более высокой температуры 820-850°C, однако при этом уже происходит реакция окисления FeO.

Повышение прочности расклинивающего агента достигается за счет того, что при обжиге во врашающейся печи готовых агентов (проппантов) в окислительной атмосфере, оксид магния быстрее взаимодействует с оксидом кремния, процесс происходит более полно, и отсутствует остаточный кварц, причем, наличие FeO ускоряет реакцию образования магнезиоферрита внедренного в решётку энстатита, а именно:



Примеры осуществления изобретения.

С целью апробирования и подтверждения вышеуказанных доводов для реализации технического решения были изготовлены лабораторные образцы и произведен выпуск опытно-промышленной партии расклинивающих агентов в количестве 2,5 тыс.т.

При изготовлении указанных лабораторных проб серпентинито-магнезитовое сырье проходило предварительную термообработку в лабораторной высокотемпературной печи при температурах 750 и 850°C, кварцевый песок сушили в сушильном шкафу СНОЛ - 3,5.3.5.3.5/3,5, при температуре около 100°C до остаточной влажности не более 2%, глину сушили при температуре около 100°C до остаточной влажности 8-10%. Совместный помол магнезиальносодержащего материала с кварцевым песком и глиной производили в лабораторной шаровой мельнице до фракции менее 40 мкм, полученную смесь гранулировали на лабораторном тарельчатом грануляторе, затем обжигали в лабораторной печи Nabertherm НТ 16/18 при температурах 1350-1450°C. У полученных проппантов определяли насыпную плотность и сопротивление раздавливанию в соответствии с ISO 13503-2.

Пример 1. (сравнительный). В качестве серпентинито-магнезитового сырья использовали серпентинит Баденовского месторождения (Карачаево-Черкесская Республика) термообработанный при 750°C. Смесь термообработанного серпентинита, просушенных кварцевого песка и монтмориллонитовой глины для связки в соотношениях 63% : 33% : 4% смололи в мельнице, затем сгранулировали и рассеяли на различные фракции. Фракцию 16/20 (0,85-1,18 мм) обожгли при температурах 1400°C, 1420°C, 1430°C, 1440°C.

Пример 2. (сравнительный). В качестве серпентинито-магнезитового сырья использовали серпентинит Баденовского месторождения (Карачаево-Черкесская Республика) термообработанный при 850°C. Смесь термообработанного серпентинита, просушенных кварцевого песка и монтмориллонитовой глины для связки в соотношениях 63% : 33% : 4% смололи в мельнице, затем сгранулировали и рассеяли на различные фракции. Фракцию 16/20 (0,85-1,18 мм) обожгли при температурах 1400°C, 1420°C, 1430°C,

1440°C.

Пример 3. В качестве серпентинито-магнезитового сырья использовали серпентинитомгнезит Халиловского месторождения с низким содержанием криптокристаллического магнезита ( $\text{MgCO}_3$ ) (около 2%), термообработанный при 750°C. Смесь термообработанного серпентинита, просушенных кварцевого песка и монтмориллонитовой глины для связки в соотношениях 63% : 33% : 4% смололи в мельнице, затем сгранулировали и рассеяли на различные фракции. Фракцию 16/20 (0,85-1,18 мм) обожгли при температурах 1400°C, 1420°C, 1430°C, 1440°C.

Пример 4. В качестве серпентинито-магнезитового сырья использовали серпентинитомгнезит Халиловского месторождения со средним содержанием криптокристаллического магнезита ( $\text{MgCO}_3$ ) (около 7%), термообработанный при 750°C. Смесь термообработанного серпентинита, просушенных кварцевого песка и монтмориллонитовой глины для связки в соотношениях 55% : 41% : 4% смололи в мельнице, затем сгранулировали и рассеяли на различные фракции. Фракцию 16/20 (0,85-1,18 мм) обожгли при температурах 1400°C, 1420°C, 1430°C, 1440°C.

Пример 5. В качестве серпентинито-магнезитового сырья использовали серпентинитомгнезит Халиловского месторождения со средним содержанием криптокристаллического магнезита ( $\text{MgCO}_3$ ) (около 7%), термообработанный при 750°C. Смесь термообработанного серпентинита, просушенных кварцевого песка и монтмориллонитовой глины для связки в соотношениях 60% : 36% : 4% смололи в мельнице, затем сгранулировали и рассеяли на различные фракции. Фракцию 16/20 (0,85-1,18 мм) обожгли при температурах 1380°C, 1400°C, 1410°C, 1420°C, 1440°C.

Пример 6. В качестве серпентинито-магнезитового сырья использовали серпентинитомгнезит Халиловского месторождения со средним содержанием криптокристаллического магнезита ( $\text{MgCO}_3$ ) (около 7%), термообработанный при 750°C. Смесь термообработанного серпентинита, просушенных кварцевого песка и монтмориллонитовой глины для связки в соотношениях 65% : 31% : 4% смололи в мельнице, затем сгранулировали и рассеяли на различные фракции. Фракцию 16/20 (0,85-1,18 мм) обожгли при температурах 1380°C, 1400°C, 1410°C, 1420°C, 1440°C.

Пример 7. В качестве серпентинито-магнезитового сырья использовали серпентинитомгнезит Халиловского месторождения со средним содержанием криптокристаллического магнезита ( $\text{MgCO}_3$ ) (около 7%), термообработанный при 850°C. Смесь термообработанного серпентинита, просушенных кварцевого песка и монтмориллонитовой глины для связки в соотношениях 60% : 36% : 4% смололи в мельнице, затем сгранулировали и рассеяли на различные фракции. Фракцию 16/20 (0,85-1,18 мм) обожгли при температурах 1380°C, 1400°C, 1420°C, 1430°C, 1440°C.

Пример 8. В качестве серпентинито-магнезитового сырья использовали серпентинитомгнезит Халиловского месторождения со высоким содержанием криптокристаллического магнезита ( $\text{MgCO}_3$ ) (около 10%), термообработанный при 750°C. Смесь термообработанного серпентинита, просушенных кварцевого песка и монтмориллонитовой глины для связки в соотношениях 60% : 36% : 4% смололи в мельнице, затем сгранулировали и рассеяли на различные фракции. Фракцию 16/20 (0,85-1,18 мм) обожгли при температурах 1370°C, 1380°C, 1390°C, 1400°C, 1420°C.

Конкретные примеры, приведенные в данной заявке, и ссылка на конкретные варианты приведены только для иллюстрации принципов и применений данного изобретения. Были опробованы другие варианты, и дополнительные варианты использования, которые могут быть очевидными для специалистов в данной области после прочтения и понимания данного описания. Предполагается, что все такие варианты использования указанного способа также должны быть включены в объем данного изобретения. Поэтому должно быть понятно, что могут быть осуществлены многочисленные модификации иллюстративных вариантов воспроизведения, не выходя за суть и объем данного изобретения, как определено в формуле данного изобретения.

Выпуск опытно-промышленной партии был осуществлен в следующем порядке: серпентинито-магнезитовое сырье прокалили во вращающейся печи при температурах в зоне обжига 750-800°C.

Затем произвели совместный помол прокаленного полученного материала, просушенного кварцевого песка и монтмориллонитовой глины для связки в соотношениях (59-63%): (34-37%): (3-4%). Помол производили до фракции менее 40 мкм. При этом часовая производительность по сравнению с серийной технологией выросла в 1,5 раза.

Гранулирование производилось на тарельчатых грануляторах диаметром 3 м. Сушку производили в сушильном барабане при температуре 180-200°C.

Обжиг производился во вращающейся печи диаметром 3 м и длиной 51м, при температуре 1380-1410°C.

Данные по выпуску опытно-промышленной партии по сравнению с серийной технологией приведены в табл. 2.

Как видно из приведенных результатов сопротивление раздавливанию полученных по указанному способу расклинивающих агентов является ниже по отношению к сравниваемым (табл. 2), что указывает на повышение прочности расклинивающего агента, полученного из серпентинито-магнезитового сырья Халиловского месторождения.

Таблица 1

|                                                                      | Образец 1<br>(для сравнения) | Образец 2<br>(для сравнения) | Образец 3                                       | Образец 4                                       | Образец 5                                       | Образец 6                                       | Образец 7                                       | Образец 8                                        |
|----------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Магнезиальносодержащий материал                                      | Серпентинит                  | Серпентинит                  | Серпентинит с 2% магнезита (MgCO <sub>3</sub> ) | Серпентинит с 7% магнезита (MgCO <sub>3</sub> ) | Серпентинит с 7% магнезита (MgCO <sub>3</sub> ) | Серпентинит с 7% магнезита (MgCO <sub>3</sub> ) | Серпентинит с 7% магнезита (MgCO <sub>3</sub> ) | Серпентинит с 10% магнезита (MgCO <sub>3</sub> ) |
| Температура предварительной термообработки, °C                       | 750                          | 850                          | 750                                             | 750                                             | 750                                             | 750                                             | 850                                             | 750                                              |
| Химический состав магнезиально-содержащего материала, мас.%          |                              |                              |                                                 |                                                 |                                                 |                                                 |                                                 |                                                  |
| MgO                                                                  | 42,6                         | 42,6                         | 44,2                                            | 50,1                                            | 50,1                                            | 50,1                                            | 50,1                                            | 52,7                                             |
| SiO <sub>2</sub>                                                     | 42,1                         | 42,1                         | 40,8                                            | 37,9                                            | 37,9                                            | 37,9                                            | 37,9                                            | 36,6                                             |
| Потери при прокаливании при 1000 °C                                  | 14,6                         | 14,6                         | 15,7                                            | 17,9                                            | 17,9                                            | 17,9                                            | 17,9                                            | 19,5                                             |
| Состав сырьевой смеси, масс. %                                       |                              |                              |                                                 |                                                 |                                                 |                                                 |                                                 |                                                  |
| Предварительно термообработанный магнезиально-содержащий материал    | 63                           | 63                           | 63                                              | 55                                              | 60                                              | 65                                              | 60                                              | 60                                               |
| Кварцевый песок                                                      | 33                           | 33                           | 33                                              | 41                                              | 36                                              | 31                                              | 36                                              | 36                                               |
| Глина                                                                | 4                            | 4                            | 4                                               | 4                                               | 4                                               | 4                                               | 4                                               | 4                                                |
| Температура обжига, °C                                               | 1430                         | 1430                         | 1420                                            | 1430                                            | 1410                                            | 1400                                            | 1430                                            | 1390                                             |
| Насыпная плотность готового агента, фракции 16/20, г/см <sup>3</sup> | 1,55                         | 1,56                         | 1,55                                            | 1,53                                            | 1,54                                            | 1,56                                            | 1,54                                            | 1,55                                             |
| Сопротивление раздавливанию при давлении 68,9МПа, %                  | 20,7                         | 18,9                         | 17,7                                            | 19,5                                            | 16,0                                            | 16,8                                            | 18,1                                            | 17,1                                             |

Таблица 2

| Наименование                                                                                     | Опытно-промышленная партия на основе серпентинито магнезита Халиловского месторождения | Серийная продукция на основе серпентинита Беденского массива (для сравнения) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Предварительная термообработка серпентинита                                                   |                                                                                        |                                                                              |
| 1.1 Температура обжига, °C                                                                       | 750-800                                                                                | 900-1000                                                                     |
| 1.2 Потери при прокаливании после обжига, %                                                      | 0-0,8                                                                                  | 0-1,0                                                                        |
| 1.3 Водопоглощение                                                                               | 11-14%                                                                                 | 4-8%                                                                         |
| 2. Совместный помол материалов                                                                   |                                                                                        |                                                                              |
| 2.1 Содержание сырьевых компонентов, %                                                           |                                                                                        |                                                                              |
| - обожжённый серпентинит                                                                         | 59-63                                                                                  | 61-65                                                                        |
| - кварцевый песок                                                                                | 34-37                                                                                  | 32-35                                                                        |
| - глина монтмориллонитовая                                                                       | 3-4                                                                                    | 3-4                                                                          |
| 2.2 Среднечасовая производительность мельницы СМ2х10, т/ч                                        | 6,12                                                                                   | 3,96                                                                         |
| 2.3 Остаток на сите 40 мкм, %                                                                    | 0,4-1,0                                                                                | 0,1-1,5                                                                      |
| 3. Грануляция и сушка                                                                            |                                                                                        |                                                                              |
| 3.1 Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>                                                        | 1,18-1,20                                                                              | 1,17-1,22                                                                    |
| 3.2 Влажность полуфабриката, %                                                                   | 0,2-0,8                                                                                | 0,4-1,0                                                                      |
| 4 Обжиг проппанта                                                                                |                                                                                        |                                                                              |
| 4.1 Температура обжига, °C                                                                       | 1380-1400                                                                              | 1380-1450                                                                    |
| 4.2 Насыпная плотность готового проппанта, фракции 16/20, г/см <sup>3</sup> , средн./ (мин-макс) | <u>1,55</u><br>(1,53-1,56)                                                             | <u>1,56</u><br>(1,54-1,58)                                                   |
| 4.3 Сопротивление раздавливанию при давлении 68,9МПа, %, средн./ (мин-макс)                      | <u>18,3</u><br>(16,3-21,0)                                                             | <u>20,2</u><br>(18,1-22,6)                                                   |

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения керамического расклинивающего агента на основе магнезиального материала и кварцевого песка, включающий помол шихты, содержащей магнезиальный материал и кварцевый песок, гранулирование шихты и ее обжиг, отличающийся тем, что в качестве магнезиального материала используют серпентиниты с включением криптокристаллического магнезита (MgCO<sub>3</sub>) в количестве 1-10%, при этом проводят дополнительный дегидратационный обжиг сырья при температуре 750-800°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве магнезиального материала используют серпентинит-магнезитовое сырье Халиловского месторождения с включением криптокристаллического магнезита (MgCO<sub>3</sub>) в количестве 1-10%, и полученный с использованием дегидратационного обжига сырья при температуре 750-800°C, при этом серпентинито-магнезит имеет следующий химический состав, мас.% в пересчете на прокаленное вещество:

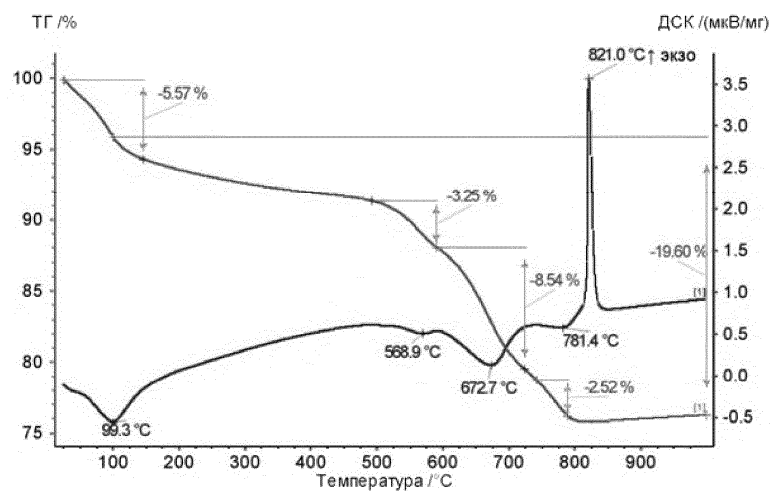
MgO 41,7-54,4;

SiO<sub>2</sub> 36,2-42,3;

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5,7-8,1;

CaO 0,6-2,3;

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,4-1,1.



Дериватограмма серпентинито-магнезиального сырья Халиловского месторождения



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2