

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **036797**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.12.22**

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

(21) Номер заявки  
**201900141**

(22) Дата подачи заявки  
**2019.03.29**

---

(54) **СЫРЬЕВАЯ ШИХТА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНО-КВАРЦЕВОГО ПРОППАНТА**

---

(43) **2019.11.29**

(56) RU-C1-2646910  
US-A1-20140305643  
EP-B1-2046914

(96) **2019000028 (RU) 2019.03.29**

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

(72) Изобретатель:  
**Плинер Сергей Юрьевич, Шмотьев  
Сергей Федорович, Рожков Евгений  
Васильевич, Сычев Вячеслав  
Михайлович (RU)**

---

(57) Изобретение относится к нефтегазодобывающей промышленности, а именно к технологии изготовления керамических проппантов, предназначенных для использования в качестве расклинивающих агентов при добыче нефти или газа методом гидравлического разрыва пласта - ГРП. Сырьевая шихта для изготовления магнезиально-кварцевого проппанта содержит в своем составе 17-34 мас.% MgO и состоит из измельченных до фракции менее 80 мкм магнийсиликатного компонента и природного кремнеземистого песка, причем магнийсиликатный компонент представляет собой горную породу на основе антигорита или смесь указанной горной породы и предварительно обожженного серпентинита, взятых в соотношении от 1 до 99 мас.%. В качестве горной породы на основе антигорита используют щебень Кочкарского месторождения, а в качестве кремнеземистого природного песка используют песок Сухринского месторождения.

**B1**

**036797**

**036797**

**B1**

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

Гидравлический разрыв пласта является процессом нагнетания жидкостей в нефтеносный или газоносный подземный пласт при достаточно высоких скоростях и давлениях, в результате чего пласт трескается. Для удерживания трещины в открытом состоянии после снятия давления разрыва применяется расклинивающий агент (проппант), который смешивается с нагнетаемой жидкостью. Применение ГРП увеличивает поток текучих сред из нефтяного или газового резервуара в скважину за счет увеличения общей площади контакта между резервуаром и скважиной, а также за счет того, что слой проппанта в трещине имеет более высокую проницаемость, чем проницаемость пласта. К основным эксплуатационным характеристикам проппантов, которые влияют на проводимость трещины и дебит скважины, относятся такие параметры, как разрушаемость, форма гранул (сферичность/округлость) и растворимость в растворах кислот. Среди современных материалов, используемых в качестве расклинивающих агентов при ГРП, широкое применение нашли природные кварцевые пески и синтетические проппанты, обладающие оптимальными физическими характеристиками, обеспечивающими проницаемость проппантной пачки. Существенным недостатком природных песков является отсутствие возможности регулирования их эксплуатационных характеристик, в то время как технологии получения синтетических керамических проппантов позволяют изменять их характеристики и адаптировать продукт к конкретным типам скважин. В частности известны технические решения, направленные на повышение прочности проппанта (см., например, патент РФ № 2521989 "Способ изготовления высокопрочного магнийсиликатного проппанта"), на снижение насыпной плотности расклинивающего агента (см., например, патент РФ № 2535540 "Способ изготовления ультралегковесного кремнеземистого магнийсодержащего проппанта"). Известно техническое решение, направленное на получение проппанта, обладающего магнитными свойствами (см. патент РФ № 2476477). Исследования, проводимые в области технологии изготовления магнийсиликатных проппантов, показали, что значительное влияние на свойства расклинивающих агентов оказывают сырьевые материалы. Более того, характеристики проппанта во многом определяются конкретным месторождением, которое используется в качестве сырьевого источника. Это объясняется тем, что одна и та же горная порода может иметь различное соотношение минералов, составляющих ее основу. Кроме того, имеются различия в химическом составе природных примесей, входящих в состав горных пород различных месторождений. Следовательно, однотипная шихта, составленная из сырья, взятого с разных месторождений, демонстрирует некоторые расхождения по химическому и минералогическому составу. Указанные различия используются технологами для придания конечному продукту тех или иных свойств.

Традиционными видами сырья, применяемого для изготовления магнийсиликатных проппантов, являются серпентиниты, дуниты и оливиниты и их смеси с природными кремнеземистыми песками. Известна, например, шихта (патент РФ № 2563853) для изготовления магнийсиликатного проппанта, содержащая измельченную до фракции менее 8 мкм смесь термообработанного серпентинита и кварцполевошпатного песка, отличающаяся тем, что она в качестве указанного песка содержит песок Южно-Ильинского месторождения фракции менее 2 мм, состава, мас. %:

диоксид кремния	90,0-91,0
оксид алюминия	3,3-3,5
оксид кальция	0,9-1,0
оксид железа	1,6-1,8
оксид калия	1,2-1,3
оксид натрия	0,7-0,8
примеси	остальное,

при следующем соотношении компонентов шихты, мас. %: указанный серпентинит - 61,0-67,0, указанный песок - 33,0-39,0. Известен также магнийсиликатный проппант, полученный из указанной шихты. Песок, используемый в составе известной шихты, относится к категории кремнеземистых песков, а используемый серпентинит представляет собой горную породу на основе массивного лизардита, форстерита и волокнистого хризотиласбеста. Применяемый серпентинит имеет потери массы при прокаливании до 15%. Проппант, получаемый из известной шихты, соответствует требованиям ГОСТ Р 54571 - 2011 Проппанты магнезиально-кварцевые (далее ГОСТ).

Известен проппант (патент РФ № 2613676), содержащий 18-30 мас. % MgO, изготовленный из сырья на основе смеси природного магнийсодержащего компонента и кварцполевошпатного песка. Причем, в качестве природного магнийсодержащего компонента используют серпентинит Баженовского месторождения, содержащий в пересчете на прокаленное вещество, мас. %:

SiO <sub>2</sub>	38 - 46
MgO	38 - 46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6 - 12
CaO	0,1 - 2,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05 - 1,1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2 - 0,7
NiO	0,1 - 0,45
MnO	0,05 - 0,25
K <sub>2</sub> O	0,002 - 0,2
Na <sub>2</sub> O	0,06 - 0,5
микропримеси	остальное,

а предварительный обжиг указанного серпентинита и обжиг сырцовых гранул производят со скоростью подъема температуры более 150°С/ч. Песок, используемый в составе известной смеси, относится к категории кремнеземистых песков, а используемый серпентинит представляет собой горную породу на основе массивного лизардита, форстерита и волокнистого хризотиласбеста. Применяемые горные породы имеют потери массы при прокаливании до 15%. Проппант, получаемый из известной шихты, по основным эксплуатационным характеристикам соответствует требованиям ГОСТ.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому решению является сырьевая шихта для изготовления магнийсиликатного проппанта (патент РФ № 2646910), содержащая измельченную до фракции менее 80 мкм смесь предварительно обожженного магнийсиликатного компонента и кремнеземистого компонента и имеющая в своем составе 17-34 мас.% MgO, причем кремнеземистый компонент представляет собой отходы обогащения натрий-калиевого полевого шпата Малышевского рудоуправления со следующим усредненным химическим составом, мас.% в пересчете на прокаленное вещество: SiO<sub>2</sub> - 84, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 9, MgO - 0,7, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,5, CaO - 0,3, K<sub>2</sub>O - 3,5, Na<sub>2</sub>O - 2. Причем, магнийсиликатный компонент представляет собой серпентинит, или дунит, или оливинит. Отходы обогащения натрий-калиевого полевого шпата, входящие в состав известной шихты, представляют собой мелкодисперсный кремнеземистый материал. Используемый серпентинит представляет собой горную породу на основе массивного лизардита, форстерита и волокнистого хризотиласбеста, используемый дунит представляет собой смесь серпентинита на основе массивных лизардита и оливина, используемый оливинит - горная порода, состоящая из массивного оливина с незначительным количеством примесей. Проппант, получаемый из известной шихты, по основным эксплуатационным характеристикам соответствует требованиям ГОСТ.

Технической задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является расширение сырьевой базы производства магнезиально-кварцевых проппантов путем включения в состав сырьевой шихты горной породы на основе антигорита с получением расклинивающего агента, по основным эксплуатационным характеристикам соответствующего требованиям ГОСТ.

Указанный результат достигается тем, что сырьевая шихта для изготовления магнезиально-кварцевого проппанта содержит в своем составе 17-34 мас.% MgO и состоит из измельченных до фракции менее 80 мкм магнийсиликатного компонента и природного кремнеземистого песка, причем, магнийсиликатный компонент представляет собой горную породу на основе антигорита или смесь указанной горной породы и предварительно обожженного серпентинита, взятых в соотношении от 1 до 99 мас.%. В качестве горной породы на основе антигорита используют щебень Кочкарского месторождения, а в качестве кремнеземистого природного песка используют песок Сухринского месторождения.

Антигорит по химическому составу отличается от серпентина и оливина. В частности всегда, в зависимости от конкретного месторождения, антигорит имеет более высокое содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Минералогические, химические и структурные отличия горных пород на основе антигорита от серпентинита, дунита и оливинита выражены более ярко. В отличие массивных дунита и оливинита антигорит образован тонкими пластинчатыми агрегатами, которые легко разделяются по одному направлению. Кроме того, в отличие от серпентинита, антигорит не содержит в своем составе волокнистого асбеста и имеет более низкие потери массы при прокаливании - менее 10%. Пластинчатая, легко разделяемая структура материала и отсутствие волокнистого асбеста обеспечивают антигориту повышенную размолоспособность, а пониженные потери массы при прокаливании позволяют использовать горную породу на основе антигорита без предварительного дегидратационного обжига. В рамках настоящего изобретения авторами исследовались составы сырьевой шихты с содержанием MgO 17-34 мас.%. При этом экспериментальным путем установлено, что присутствие в составе сырьевой шихты, измельченной до фракции менее 80 мкм горной породы на основе антигорита позволяет получать магнезиально-кварцевый проппант по основным техническим характеристикам, соответствующий требованиям ГОСТ. Более грубый помол приводит к ухудшению потребительских характеристик продукта. При проведении исследований в качестве магнийсиликатного компонента сырьевой шихты использовалась дробленая горная порода на основе антигорита Кочкарского месторождения (РФ, Челябинская обл.), представляющая собой щебень следующего минералогического состава, мас.%: антигорит - 83-87; кварц - 1-2; клинохлор - 2,3-2,7; тремолит - 2,6-4,1; магнетит, брусит, актинолит - остальное. Материал имеет следующий усредненный хими-

ческий состав в пересчете на прокаленное вещество, мас. %: MgO - 38, SiO<sub>2</sub> - 43, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 4, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 8, CaO - 4, примеси - остальное. Экспериментальным путем авторами установлена возможность получения пропантита, по основным эксплуатационным характеристикам соответствующего требованиям ГОСТ, при использовании в составе сырьевой шихты в качестве магнийсиликатного компонента смеси горной породы на основе антигорита и предварительно обожженного серпентинита, взятых в соотношении от 1 до 99 мас. %. В качестве кремнеземистого природного песка при проведении исследований использовался песок Сухринского месторождения (РФ, Курганская обл.) следующего усредненного химического состава, мас. %: SiO<sub>2</sub> - 85, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 6,5, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2,1, CaO - 1,1, MgO - 1,1, Na<sub>2</sub>O - 1,7, K<sub>2</sub>O - 1,4, примеси - остальное.

Технология изготовления пропантита из заявляемой шихты является традиционной для данного вида продукции и включает в себя измельчение исходных компонентов, гранулирование измельченного материала и обжиг полученных гранул.

#### Примеры осуществления изобретения.

Пример 1. 9,5 кг щебня Кочкарского месторождения (РФ, Челябинская обл.) и 0,5 кг кремнеземистого песка Сухринского месторождения (РФ, Курганская обл.) помещали в мельницу и измельчали до размера частиц менее 80 мкм. Измельченный материал гранулировали и обжигали при температуре 1300°C.

Полученный пропантит, содержащий в своем составе 34 мас. % MgO, тестировали на соответствие по основным эксплуатационным характеристикам требованиям ГОСТ:

- разрушаемость, при давлении 68,9 МПа, мас. % - не более 20,0;
- растворимость в смеси кислот, мас. % - не более 10,0;
- сферичность/округлость - не более 0,7/0,7.

Аналогичным образом готовили пробы пропантита с различным содержанием MgO. Содержание MgO регулировали различным соотношением антигоритовая горная порода/кремнеземистый песок. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Пример 2. 9 кг щебня Кочкарского месторождения (РФ, Челябинская обл.), 0,5 кг предварительно обожженного при температуре 1150°C серпентинита и 0,5 кг кремнеземистого песка Сухринского месторождения (РФ, Курганская обл.) помещали в мельницу и измельчали до размера частиц менее 80 мкм. Измельченный материал гранулировали и обжигали при температуре 1300°C. Полученный пропантит, содержащий в своем составе 34 мас. % MgO, тестировали на соответствие по основным эксплуатационным характеристикам требованиям ГОСТ:

- разрушаемость, при давлении 68,9 МПа, мас. % - не более 20,0;
- растворимость в смеси кислот, мас. % - не более 10,0;
- сферичность/округлость - не более 0,7/0,7.

Аналогичным образом готовили пробы пропантита с различным содержанием MgO. Содержание MgO регулировали различным соотношением антигоритовая горная порода/обожженный серпентинит/кремнеземистый песок. Результаты измерений приведены в табл. 2.

Анализ данных таблиц показывает, что использование заявляемой сырьевой шихты для изготовления магнезиально-кварцевого пропантита (примеры 2-4 табл. 1, примеры 1-4 табл. 2) позволяет получать продукт, по основным техническим характеристикам соответствующий требованиям ГОСТ, расширяя тем самым сырьевую базу производства пропантита.

Таблица 1. Свойства магнезиально-кварцевого пропантита

№ п/п	Степень измельчения, мкм	Содержание MgO, масс. %	Разрушаемость при нагрузке 68,9 МПа, масс. %	Растворимость в растворе кислот, масс. %	Сферичность/округлость
1. патент РФ № 2646910	< 80	34	18,3	7,9	0,9/0,8
2.	< 80	17	19,5	6,0	0,9/0,9
3.	< 80	25	18,8	7,3	0,9/0,8
4.	< 80	34	18,1	7,8	0,9/0,9
5.	< 100	34	28,3	11,0	0,6 /0,6

Таблица 2. Свойства магнезиально-кварцевого проппанта

№ п/п	Степень измельчения, мкм	Соотношение антигоритовая горная порода/ обожженный серпентинит, масс. %	Содержание MgO, масс. %	Разрушаемость при нагрузке 68,9МПа, масс. %	Растворимость в растворе кислот, масс. %	Сферичность/ округлость
1.	< 80	1/99	17	19,1	6,0	0,9/0,9
2.	< 80	40/60	20	18,1	6,9	0,9/0,8
3.	< 80	60/40	25	17,7	7,2	0,9/0,9
4.	< 80	99/1	34	17,2	7,9	0,8/0,9
5.	< 100	60/40	25	29,4	11,4	0,6 /0,6

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Сырьевая шихта для изготовления магнезиально-кварцевого проппанта, содержащая в своем составе 17-34 мас.% MgO и состоящая из измельченных до фракции менее 80 мкм магнийсиликатного компонента и природного кремнеземистого песка, отличающаяся тем, что магнийсиликатный компонент представляет собой смесь горной породы на основе антигорита в количестве от 1 до 99 мас.% и предварительно обожженного серпентинита в количестве от 1 до 99 мас.%.

2. Сырьевая шихта по п.1, отличающаяся тем, что в качестве горной породы на основе антигорита используют щебень Кочкарского месторождения.

3. Сырьевая шихта по п.1, отличающаяся тем, что в качестве кремнеземистого природного песка используют песок Сухринского месторождения.

