

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201800624** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2020.06.30

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

(22) Дата подачи заявки
2018.12.20

(54) **КЕРАМИЧЕСКИЙ ПРОППАНТ**

(96) **2018000161 (RU) 2018.12.20**

(72) Изобретатель:

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

**Пейчев Виктор Георгиевич,
Плотников Василий Александрович
(RU)**

(74) Представитель:
Оборин Б.С. (RU)

(57) Изобретение относится к нефтегазодобывающей промышленности, а именно к технологии извлечения углеводородов методом гидроразрыва пласта (ГРП) с использованием керамических расклинивающих агентов (проппантов) магнийсиликатного состава. Керамический проппант на основе железистых магнийсиликатов с содержанием оксида железа в пересчете на Fe_2O_3 - 0,3-20 мас.% в своем составе дополнительно содержит оксиды висмута и мышьяка при следующем их соотношении в пересчете на Bi_2O_3 и As_2O_3 , мас.-%: оксид висмута - 0,01-1,0; оксид мышьяка - 0,01-1,0.

201800624

A1

A1

201800624

Керамический проппант

Изобретение относится к нефтегазодобывающей промышленности, а именно к технологии извлечения углеводородов методом гидроразрыва пласта (ГРП) с использованием керамических расклинивающих агентов (проппантов) магнийсиликатного состава. Проппанты – прочные сферические гранулы, удерживающие трещины ГРП от смыкания под большим давлением и обеспечивающие необходимую производительность нефтяных скважин путем создания в пласте проводящего канала. В качестве проппантов используются различные органические и неорганические материалы – скорлупа грецких орехов, покрытая снаружи упрочняющим покрытием, песок, песок с полимерным покрытием, а также синтетические керамические гранулы. К основным эксплуатационным характеристикам проппантов относятся прочность, насыпная плотность, сферичность/округлость, устойчивость к воздействию агрессивных сред (растворимость в кислотах и щелочах), водопоглощение. Изготовителями проппанта постоянно ведутся работы, направленные на расширение спектра потребительских характеристик проппанта, результатом которых стало, например, создание расклинивающего агента, содержащего на поверхности биоцидное покрытие, препятствующее развитию в пачке проппантов бактериальной среды, вызывающей закупорку нефтепроводящих каналов (патент РФ №2363720). Или, например, создание магнитного проппанта, позволяющего снизить нежелательный поток твердых веществ, проходящих через пласт во время добычи углеводорода (см. патент США №7,754,659). Известен также магнийсиликатный композиционный проппант, обладающий устойчивыми магнитными свойствами, сохраняющимися при любом механическом и химическом воздействии на гранулы за счет того, что магнитные частицы равномерно распределены по всему объему гранулы расклинивателя и являются неотъемлемой частью керамической кристаллической решетки проппанта. Известный

композиционный магнийсиликатный проппант изготовлен из шихты с содержанием железа в пересчете на Fe_2O_3 не менее 4 масс.% и содержащей смесь кремнефтористого натрия и колеманита, измельченную до размера не более 2 мкм, в количестве 0,12-0,6% от массы шихты при следующем содержании указанных компонентов, масс. %:

колеманит	0,02- 0,2
кремнефтористый натрий	0,1 - 0,4

Обжиг проппанта осуществляют при температуре ниже температуры инверсии $Fe_3O_4 \leftrightarrow Fe_2O_3$ при обжиге в окислительной атмосфере и ниже температуры инверсии $Fe_3O_4 \leftrightarrow FeO$ при обжиге в восстановительной атмосфере. В качестве железосодержащего магнийсиликатного сырья используют серпентинит и/или оливинит как самостоятельно, так и в смеси с природным кварцполевошпатным песком, а на поверхность проппанта наносят полимерное покрытие. Причем, полимерное покрытие наносят при комнатной температуре (см. патент РФ № 2476477). Недостатком известного проппанта является повышенное водопоглощение частиц расклинивающего агента.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому техническому решению является изобретение по патенту РФ № 2644359, в котором керамический проппант, изготовленный из природного магнезиально-силикатного сырья, в своем составе содержит маггемит в количестве 0,3 - 20,0 масс.%. Кроме того, содержание MgO в проппанте – 8-45масс.%, а на поверхность проппанта может быть нанесено полимерное покрытие. Известный проппант обладает выраженными магнитными свойствами и его использование затрудняет обратный приток проппантов и твердых веществ формации, одновременно позволяя углеводороду проходить через пласт. Недостатком известного проппанта также является повышенное водопоглощение частиц расклинивающего агента. Это объясняется тем, что превращения оксидов железа $FeO \leftrightarrow Fe_2O_3$, $Fe_2O_3 \leftrightarrow Fe_3O_4$, $FeO \leftrightarrow Fe_3O_4$, $FeO \leftrightarrow \gamma-Fe_2O_3$ сопровождаются известными специалистам объемными изменениями, в результате которых происходит микрорастрескивание и

разрыхление структуры керамических гранул, следствием которого является их повышенное водопоглощение.

Технической задачей, на решение которой направлено заявляемое техническое решение является снижение водопоглощения керамического проппанта за счет уменьшения поверхностной пористости и микротрещиноватости при сохранении его магнитных свойств.

Указанный результат достигается тем, что керамический проппант на основе железистых магнийсиликатов с содержанием оксида железа в пересчете на Fe_2O_3 – 0,3 - 20 масс.%, в своем составе дополнительно содержит оксиды висмута и мышьяка при следующем их соотношении в пересчете на Bi_2O_3 и As_2O_3 , масс. %:

оксид висмута 0,01 – 1,0

оксид мышьяка 0,01 – 1,0

Специалистам известно, что водопоглощение является одним из важнейших показателей качества расклинивающих агентов и характеризует состояние поверхности гранул, а именно количество и размер поверхностных пор и микротрещин. Наличие значительного количества микротрещин и крупных поверхностных пор (высокое водопоглощение) приводит к тому, что при эксплуатации, в результате проникновения жидких агрессивных сред в поверхностные дефекты гранул, происходит постепенная деградация прочностных характеристик расклинивающего агента. Снижения поверхностной пористости и микротрещиноватости можно добиться путем регулирования вязкости и поверхностного натяжения аморфной фазы, образующейся во время высокотемпературного обжига проппанта и преобразующейся в стеклофазу при его охлаждении. Авторами экспериментальным путем установлено, что наличие в составе проппанта оксида селена и оксида сурьмы в заявляемом количестве оказывает на аморфную фазу необходимое модифицирующее воздействие. В результате чего во время обжига жидкая (аморфная фаза) залечивает образовавшиеся дефекты. Поскольку во время спекающего обжига поверхность гранул проппанта имеет более высокую

температуру, поверхностные дефекты залечиваются более интенсивно, снижая тем самым водопоглощение проппанта. При содержании в проппанте Vb_2O_3 в количестве 0,01 – 1,0 масс.% и As_2O_3 в количестве 0,01 – 1,0 масс.% обеспечивается пониженное водопоглощение проппанта во всем заявляемом интервале содержания оксидов железа – 0,3 - 20 масс.% в пересчете на Fe_2O_3 . Авторы отмечают, что для решения поставленной технической задачи не имеет принципиального значения какая кристаллическая фаза придает проппанту магнитные свойства. Специалистам в области магнезио-силикатных материалов известно, что магнитные свойства керамике придают магнетит (Fe_3O_4), маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и магнезиоферрит ($\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). Таким образом, магнетизм керамического изделия определяется наличием и количественным содержанием оксидов железа в той или иной форме. Ранее было установлено, что достаточными магнитными свойствами обладает магнезио-силикатный проппант, содержащий 0,3 - 20 масс.% оксидов железа. В качестве сырья для получения проппанта согласно заявляемому техническому решению могут быть использованы природные железистые гидросиликаты магнезия – серпентиниты, оливиниты, дуниты, тальк и пр., смеси природных железистых гидросиликатов магнезия, а также смеси природных железистых гидросиликатов магнезия с кремнеземистыми песками. Кроме того, могут применяться смеси магнезио-содержащих материалов (брусит, магнезит, доломит и пр.) с природными песками и добавками железосодержащих материалов. Наличие в проппанте Vb_2O_3 и As_2O_3 в количестве менее 0,01 не оказывает заметного влияния на водопоглощение материала. При содержании в проппанте Vb_2O_3 и As_2O_3 в количестве более 1,0 мас.% не фиксируется дальнейшего снижения водопоглощения проппанта.

Пример осуществления изобретения.

9,8 кг предварительно обожженного серпентинита с содержанием оксида железа 12,5 масс.% в пересчете на Fe_2O_3 помещали в вибромельницу, туда же добавляли 0,1 кг (1масс.%) оксида висмута (Vb_2O_3) и 0,1 кг (1масс.%) оксида мышьяка (As_2O_3), смесь измельчали до фракции менее 40 мкм и гранулировали

в тарельчатом грануляторе. Гранулированный материал обжигали в лабораторной печи при температуре 1310°C и охлаждали с определенной скоростью с целью сохранения образовавшегося в процессе обжига маггемита. Подобным образом готовили проппанта с различным содержанием оксидов железа, селена и сурьмы. Содержание оксида железа регулировали добавлением в шихту окалины или природного кремнеземистого песка. Для сравнения были изготовлены проппанты в соответствии с патентами РФ № 2644359 и № 2476477. У полученных гранул определяли содержание оксида железа и водопоглощение по ГОСТ 54571 – 2011. Результаты измерений приведены в таблице, магнитные свойства проппанта демонстрирует фото (см. приложение)

Анализ данных таблицы показывает, что керамический проппант, полученный в соответствии с заявляемым техническим решением (примеры 4 – 8 таблицы), обладает более низким водопоглощением в сравнении с известными техническими решениями и сохраняет магнитные свойства в интервале содержания оксида железа 0,3 - 20 масс.% в пересчете на Fe₂O₃.

Таблица – свойства керамического расклинивающего агента

№ п/п	Содержание оксида железа в пересчете на Fe ₂ O ₃ , масс.%	Содержание оксидов висмута/мышьяка в пересчете на Bi ₂ O ₃ и As ₂ O ₃ , масс.%,	Водопоглощение, %
1. патент РФ № 2476477	14,0	-	3,0
2. патент РФ № 2644359	12,5	-	2,9
3.	12,5	0,005/0,005	2,9
4.	0,3	0,01/0,01	2,1
5.	10,0	0,1/0,1	1,9
6.	15,0	0,5/0,5	1,7
7.	20,0	1,0/1,0	1,7
8.	12,5	1,0/1,0	1,6
9.	12,5	1,1/1,1	1,6

Формула изобретения

Керамический проппант на основе железистых магнийсиликатов с содержанием оксида железа в пересчете на Fe_2O_3 – 0,3 - 20 масс.%, *отличающийся тем*, что он в своем составе дополнительно содержит оксиды висмута и мышьяка при следующем их соотношении в пересчете на Bi_2O_3 и As_2O_3 , масс. %:

оксид висмута 0,01 – 1,0

оксид мышьяка 0,01 – 1,0

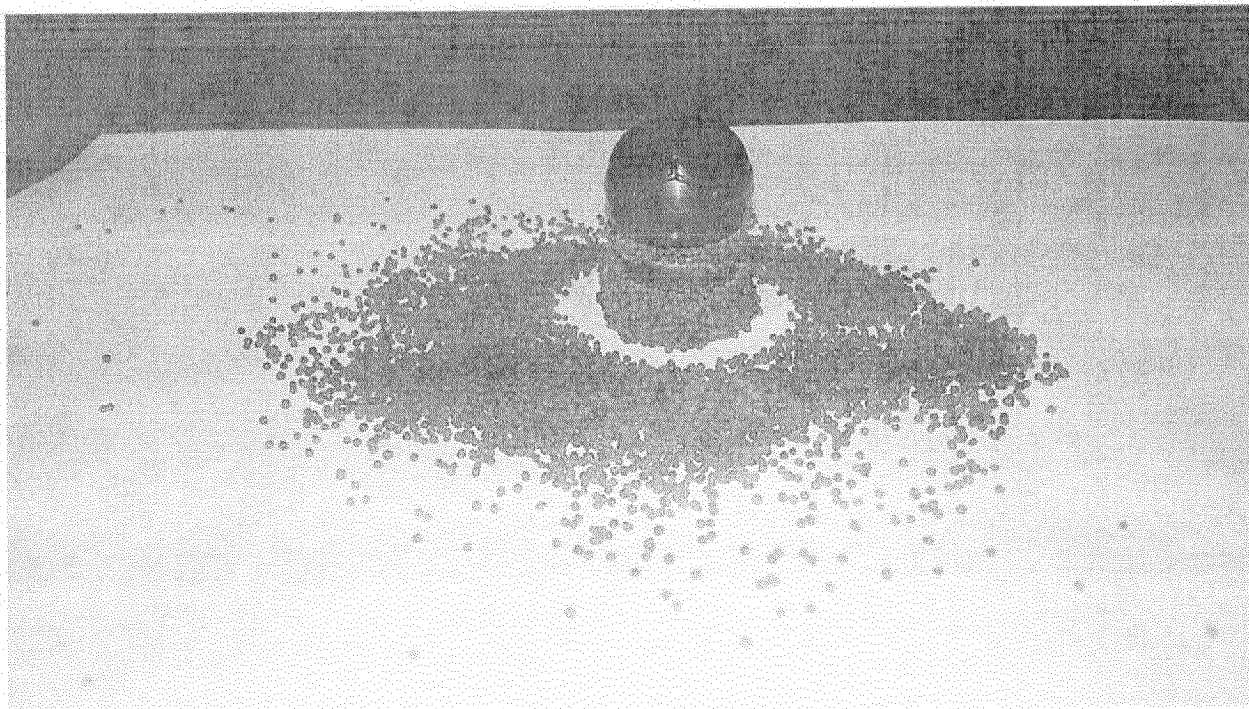


Фото. Намагниченный проппант

ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

**ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ
ПОИСКЕ**
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42
Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

201800624

Дата подачи: 20/12/2018

Дата испрашиваемого приоритета:

Название изобретения: КЕРАМИЧЕСКИЙ ПРОППАНТ

Заявитель: ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ФОРЭС"

 Некоторые пункты формулы не подлежат поиску (см. раздел I дополнительного листа). Единство изобретения не соблюдено (см. раздел II дополнительного листа)

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C09K 8/80

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

C09K 8/80, E21B 43/00

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в область поиска:

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	EA201590946 A1 (ХАЛЛИБЕРТОН ЭНЕРДЖИ СЕРВИСЕЗ, ИНК. [US]) 30ноября 2015г. Пункты формулы 1-15, параграфы [0020], [0021], [0126], [0132].	1
A	US2017152429 A1 (BAKER HUGHES INCORPORATED [US]) 1 июня 2017г. Пункты формулы 7-16, параграфы [0025], [0030], [0047].	1
A	WO1992/009543 A1 (MANVILLE CORPORATION [US]) 11 июня 1992г. Пункты формулы 1-29, стр.4.	1
A	WO2018/078147 A1 (ОРТЛОФФ ИНДЖИНИРС, ЛТД. [US]) 3мая 2018г. Пункты формулы 1-8, стр.9, 10, 68-73, 81-87, 181, 182.	1

 последующие документы указаны в продолжении графы В данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:

"А" документ, определяющий общий уровень техники
"Е" более ранний документ, но опубликованный на дату подачи
евразийской заявки или после нее"О" документ, относящийся к устному раскрытию, экспони-
рованию и т.д."Р" документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки,
но после даты испрашиваемого приоритета

"D" документ, приведенный в евразийской заявке

"Т" более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и
приведенный для понимания изобретения"Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска,
порочающий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности"У" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска,
порочающий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той
же категории

"&" документ, являющийся патентом-аналогом

"L" документ, приведенный в других целях

Дата действительного завершения патентного поиска: 1/08/2019

Уполномоченное лицо:

Главный эксперт
Отдела химии и медицины

А.К. Башкирцев

Телефон: +7(495)411-61-61*662