

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039135**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.12.09

(21) Номер заявки
202000358

(22) Дата подачи заявки
2020.11.23

(51) Int. Cl. **C04B 35/20** (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01)
C09K 8/80 (2006.01)

(54) КЕРАМИЧЕСКИЙ РАСКЛИНИВАЮЩИЙ АГЕНТ

(43) 2021.12.06

(96) 2020000114 (RU) 2020.11.23

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

(56) RU-C1-2615197
RU-C1-2694363
RU-C1-2235703
EA-B1-009375
US-A1-2008070774

(72) Изобретатель:
**Шмотьев Сергей Федорович, Плинер
Сергей Юрьевич, Плотников Василий
Александрович, Пейчев Виктор
Георгиевич (RU)**

(57) Изобретение относится к нефтегазодобывающей промышленности, а именно к технологии извлечения углеводородов методом гидроразрыва пласта (ГРП) с использованием магнийсиликатных керамических расклинивающих агентов (проппантов). Технической задачей заявляемого изобретения является снижение разрушаемости керамического расклинивающего агента, содержащего в составе энстатит, протоэнстатит, клиноэнстатит, кварц, магнезиоферрит и аморфную фазу и дополнительно содержащего ортоэнстатит, при следующем соотношении компонентов, мас. %: ортоэнстатит - 1-20; сумма энстатита, протоэнстатита, клиноэнстатита, кварца, магнезиоферрита и аморфной фазы - остальное. Содержание магнезиоферрита в керамическом расклинивающем агенте не превышает 3,5 мас. %, а содержание аморфной фазы находится в пределах 10-35 мас. %.

B1**039135****039135****B1**

Изобретение относится к нефтегазодобывающей промышленности, а именно к технологии извлечения углеводородов методом гидроразрыва пласта (ГРП) с использованием магнийсиликатных керамических расклинивающих агентов (проппантов).

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. При этом на российском рынке проппантов наиболее востребованными являются именно керамические расклинивающие агенты. Технологические схемы производства магнийсиликатных керамических проппантов в общем случае включают в себя предварительную дегидратационную термообработку, смешивание и помол исходных сырьевых компонентов, гранулирование измельченного материала и последующий высокотемпературный обжиг полученных гранул проппанта - сырца. Температура предварительной термообработки колеблется в пределах 700-1150°C, а измельчение материала производят, как правило, до фракции менее 100 мкм.

К основным эксплуатационным характеристикам проппантов относятся разрушаемость, насыпная плотность, сферичность/округлость, устойчивость к воздействию агрессивных сред (растворимость в кислотах и щелочах).

Важнейшим показателем качества расклинивающих агентов является разрушаемость гранул проппанта, характеризующая количество разрушенных гранул после приложения фиксированной сжимающей нагрузки. Именно эта характеристика оказывает решающее влияние на проницаемость проппантной пачки и определяет производительность скважины.

Применяемые в РФ керамические (синтетические) проппанты производятся в основном из алюмосиликатного или магнийсиликатного сырья. Использование природного магнийсиликатного сырья, являющегося доступным и не требующим значительных затрат на переработку, позволяет получать конкурентный в ценовом отношении продукт. Причем, имеется возможность изготовления как легковесного проппанта (см. патенты РФ №№ 2437913, 2446200, 2547033), так и наиболее востребованного на рынке проппанта средней плотности, обладающего повышенными эксплуатационными характеристиками (см. патенты РФ №№ 2463329, 2521989).

Вместе с тем, необходимо отметить, что магнийсиликатный проппант, в отличие от алюмосиликатного, имеет ряд структурных особенностей, связанных полиморфизмом слагающих его основных компонентов - силикатов магния и диоксида кремния.

Специалистам известно, что силикаты магния и диоксид кремния при нагревании и последующем охлаждении испытывают ряд фазовых, полиморфных превращений, вызывающих разнонаправленные объемные изменения в керамических гранулах.

В частности, предварительно термообработанный (обожженный) метасиликат магния $MgSiO_3$ при нагревании претерпевает следующие полиморфные превращения: энстатит $\rightarrow$ клиноэнстатит $\rightarrow$ протоэнстатит. Используя известные специалистам технологические приемы, получают керамику, представленную одной из вышеперечисленных фаз.

Известно, что протоэнстатит может претерпевать обратное превращение в клиноэнстатит. В свою очередь, клиноэнстатит, при определенных условиях, может трансформироваться в энстатит. Указанные переходы сопровождаются соответствующими, известными специалистам, объемными изменениями. В результате чего, в готовых керамических изделиях, содержащих только одну магнийсиликатную фазу, например протоэнстатит, с течением времени возможен самопроизвольный переход протоэнстатита в клиноэнстатит, вызывающий растрескивание и даже разрушение изделия, так называемое "старение керамики". Для предотвращения указанного эффекта в шихту для изготовления керамики дополнительно вводят стабилизирующие добавки, например, оксиды бериллия, стронция и бария.

Специалистам также известно, что полиморфные превращения, связанные с объемными изменениями материала, происходят и в диоксиде кремния. Диоксид кремния, входящий в состав керамических проппантов, обладает более сложным полиморфизмом и при нагревании и последующем охлаждении испытывает целый ряд фазовых переходов. Фазовые превращения, происходящие в различных силикатных материалах, достаточно хорошо изучены и изложены в научно-технических источниках информации (см., например, В.И. Верещагин и др. Полиморфизм силикатов и оксидов, Учебное пособие, Издательство ТПУ, Томск 2005). Результатом указанных фазовых переходов и вызванных ими объемных изменений может явиться появление в структуре керамики микротрещин, снижающих прочностные характеристики материала. Кроме того, появление микротрещин на поверхности гранул проппанта повышает водопоглощение расклинивателя и снижает его устойчивость к воздействию агрессивных сред.

Таким образом, для магнийсиликатного проппанта его фазовый состав является одной из основных характеристик, предопределяющих потребительские свойства продукта.

Известен, например, керамический расклиниватель нефтяных скважин, изготовленный из керамического материала на основе форстерита с содержанием последнего 55-80% (см. патент РФ № 2235703).

Проппант, основной кристаллической фазой которого является форстерит ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$), обладающий пониженной водостойкостью, демонстрирует повышенное водопоглощение, в особенности при повышенных пластовых давлениях. В этой связи указанный проппант в настоящее время находит ограниченное применение.

Известно изобретение по патенту РФ № 2235702, в котором керамический расклиниватель нефтяных скважин изготовлен из керамического материала, содержащего кристаллические фазы метасиликата магния (клиноэнстатита) и/или метасиликата кальция (диопсида, волластонита).

Недостатком известного керамического расклинивающего агента, содержащего одну магнийсиликатную кристаллическую фазу и полученного в соответствии с указанным техническим решением, является повышенная разрушаемость гранул проппанта, обусловленная монофазным характером магнийсиликатной составляющей проппанта.

Известно изобретение по патенту РФ № 2615563, в котором расклинивающий агент характеризуется содержанием магнийсодержащего материала - клиноэнстатита от 50 до 80 мас.% и магнезиоферрита 4-8 мас.%. В состав готового расклинивающего агента может также входить магнетит в количестве от 0,5-2 мас.%. Остаток могут составлять диопсид, пироксен, кварц и другие минералы.

Таким образом, известный расклинивающий агент содержит только одну магнийсиликатную кристаллическую фазу и две железосодержащие кристаллические фазы. Наличие иных кристаллических фаз не является обязательным и не влияет на решение поставленной технической задачи - получение расклинивающего агента с повышенной прочностью, сниженной насыпной плотностью, хорошей проницаемостью, гидротермальной стабильностью и кислотостойкостью.

Недостатком известного керамического расклинивающего агента, содержащего одну магнийсиликатную кристаллическую фазу и полученного в соответствии с указанным техническим решением также является повышенная разрушаемость гранул проппанта, обусловленная наличием в структуре проппанта микротрещин, вызванных некомпенсированными объемными изменениями MgSiO_3 при обжиге и последующем охлаждении гранул расклинивающего агента.

Кроме того, поскольку согласно сущности изобретения по патенту РФ № 2615563 предварительный обжиг исходного магнийсиликата производят в восстановительной атмосфере, а обжиг гранул ведут в окислительной атмосфере, при окислительном обжиге гранул происходит окисление FeO до Fe_2O_3 с увеличением объема на 12% и образование магнезиоферрита $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ с увеличением объема на 4,6%. В результате чего имеет место значительное некомпенсированное увеличение объема материала, сопровождающееся его разрыхлением (Хорошавин Л.Б. Форстерит $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, Теплотехник 2004, с. 159) и приводящее к образованию трещиноватой структуры, обладающей повышенной разрушаемостью.

Известно также изобретение по патенту РФ № 2615197, в котором магнийсиликатный проппант, представляет собой керамические гранулы на основе метасиликата магния, причем указанный метасиликат представлен протоэнстатитом и клиноэнстатитом при следующем их соотношении, об.%: протоэнстатит 55-95, клиноэнстатит - 5-45. В качестве сопутствующих, но не обязательных кристаллических фаз, в обожженном проппанте могут присутствовать кварц, маггемит, кристобалит, форстерит.

Из сущности изобретения по патенту РФ № 615197 известно, что сопутствующие кристаллические фазы, образующиеся в керамике после обжига и охлаждения, не оказывают заметного влияния на решение поставленной технической задачи - увеличения устойчивости магнийсиликатного проппанта к воздействию циклических сжимающих нагрузок при сохранении требуемых исходных прочностных характеристик продукта. Наличие в материале двух магнийсиликатных кристаллических модификаций при строго определенном их соотношении повышает устойчивость материала к действию циклических сжимающих нагрузок, но не позволяет компенсировать объемные изменения, вызванные фазовыми превращениями и приводящими к появлению в гранулах микротрещин, снижающих исходные прочностные показатели расклинивателя.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению является керамический расклинивающий агент (заявка № 2018104379 на выдачу патента РФ на изобретение), содержащий в своем составе в качестве основных компонентов оксиды магния, кремния, железа и имеющий в структуре кристаллические фазы, образованные указанными компонентами и представленные кристаллическими модификациями диоксида кремния, силиката магния и железосодержащих оксидов при следующем их соотношении, мас.%:

кристаллические модификации диоксида кремния	0,1-30
кристаллические модификации железосодержащих оксидов	0,1-10
кристаллические модификации силиката магния	остальное.

Кроме того, кристаллические модификации силиката магния представлены форстеритом, энстатитом, клиноэнстатитом и протоэнстатитом при любом их соотношении. Кристаллические модификации силиката магния представлены форстеритом, клиноэнстатитом и протоэнстатитом при любом их соот-

ношении. Кристаллические модификации силиката магния представлены форстеритом и клиноэнстатитом при любом их соотношении. Кристаллические модификации силиката магния представлены форстеритом и протоэнстатитом при любом их соотношении. Кристаллические модификации силиката магния представлены энстатитом, клиноэнстатитом и протоэнстатитом при любом их соотношении. Кристаллические модификации метасиликата магния представлены энстатитом и протоэнстатитом при любом их соотношении. Кристаллические модификации метасиликата магния представлены энстатитом и клиноэнстатитом при любом их соотношении. Кристаллические модификации метасиликата магния представлены протоэнстатитом и клиноэнстатитом при любом их соотношении. При этом кристаллические модификации диоксида кремния представлены кварцем и/или крестоалитом, а кристаллические модификации железосодержащих оксидов представлены маггемитом, и/или магнетитом, и/или гематитом, и/или вюститом, и/или магнезиоферритом.

Наличие в материале нескольких магнезиосиликатных кристаллических модификаций, а также кристаллических фаз диоксида кремния и оксидов железа при строго определенном их соотношении уменьшает микротрещиноватость структуры, но не позволяет полностью компенсировать объемные изменения, вызванные фазовыми превращениями, снижающими исходные прочностные показатели расклинивателя.

Технической задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является снижение разрушаемости керамического расклинивающего агента за счет оптимизации соотношения кристаллических фаз, формирующих структуру гетерофазного проппанта.

Указанный результат достигается тем, что керамический расклинивающий агент, содержащий в составе энстатит, протоэнстатит, клиноэнстатит, кварц, магнезиоферрит и аморфную фазу, дополнительно содержит ортоэнстатит, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

ортоэнстатит	-	1 – 20
сумма энстатита, протоэнстатита, клиноэнстатита,		
кварца, магнезиоферрита и аморфной фазы	-	остальное

Причем, содержание магнезиоферрита в керамическом расклинивающем агенте не превышает 3,5 мас.%, а содержание аморфной фазы находится в пределах 10-35 мас. %.

В рамках поставленной технической задачи авторами проведены экспериментальные исследования, направленные на изучение влияния количественного содержания ортоэнстатита на прочностные характеристики многофазного керамического расклинивающего агента.

Как правило, метасиликат магния существует в различных кристаллических модификациях: природный гидратированный метасиликат магния содержит в своем составе ортоэнстатит ($\text{Fe}_{0.15}\text{Mg}_{1.82}\text{O}_6\text{Si}_2$), который при предварительном обжиге магнезиосиликатного сырья и окончательном обжиге керамического изделия трансформируется в энстатит (MgSiO_3), клиноэнстатит (MgSiO_3) и протоэнстатит (MgSiO_3). В обожженных керамических изделиях энстатит, клиноэнстатит и протоэнстатит могут присутствовать как в виде отдельных кристаллических фаз, так и в виде комбинации двух или трех указанных кристаллических фаз в зависимости от технологии изготовления и назначения керамики.

В рамках заявляемого изобретения исследовался магнезиосиликатный проппант, содержащий одновременно ортоэнстатит, энстатит, клиноэнстатит и протоэнстатит.

Экспериментальным путем установлено, что сохранение в составе обожженного керамического проппанта метасиликата магния в виде ортоэнстатита в количестве 1-20 мас. % снижает разрушаемость расклинивающего агента. По всей вероятности это связано с тем, что присутствие в составе гранул расклинивателя ортоэнстатита повышает упругость материала, т.е. гранулы под действием сжимающей нагрузки перед разрушением испытывают некоторую упругую деформацию, вследствие чего для их разрушения требуется приложить большей сжимающей нагрузки.

Таким образом, наличие в составе проппанта заявляемого количества ортоэнстатита позволяет уменьшить долю разрушенных гранул при приложении конкретного фиксированного давления, т.е. снизить разрушаемость проппанта.

Содержание ортоэнстатита в количестве менее 1 мас. % не оказывает заметного влияния на разрушаемость проппанта, а увеличение содержания ортоэнстатита в количестве более 20% вызывает рост разрушаемости расклинивающего агента.

Необходимо отметить, что при крупнотоннажном производстве магнезиосиликатных проппантов используют природное сырье, как правило серпентиниты различных месторождений в смеси с природными кремнеземистыми песками, содержащими некоторое количество примесей, выступающих в качестве плавней, в результате чего спекание изделий носит жидкофазный характер, а охлажденные изделия содержат до 40 мас. % аморфной фазы.

Экспериментальным путем установлено, что наименьшей разрушаемостью обладает расклинивающий агент с содержанием аморфной фазы в пределах 10-35 мас. %.

По всей вероятности, при указанном количестве аморфной фазы кристаллические частицы метасиликата магния и диоксида кремния, окруженные аморфной фазой, в меньшей степени подвержены объемным изменениям, связанным с фазовыми переходами. Увеличение содержания аморфной фазы свыше

35 мас.% приводит к тому, что во время обжига отдельные гранулы спекаются между собой и образуют крупные агломераты.

Следует также отметить, что наилучшие прочностные характеристики (низкая разрушаемость) наблюдаются у расклинивающего агента с массовой долей магнезиоферрита не превышающей 3,5%. Это связано с тем, что образование магнезиоферрита из ортоэнстатита, происходящее при обжиге проппанта - сырца при температуре около 1200°C, сопровождается увеличением объема (более 4%), что вызывает разупрочнение материала.

Следовательно, снижение доли магнезиоферрита в составе керамического проппанта уменьшает его разрушаемость.

Пример осуществления изобретения

6,5 кг предварительно термообработанного при температуре 300°C серпентинита, смешивали с 3,5 кг высушенного при 200°C природного кварцполевошпатного песка, материал измельчали до фракции менее 80 мкм и гранулировали. Гранулы проппанта - сырца обжигали при температуре 1280°C со скоростью подъема температуры 1500°C/ч и временем выдержки при конечной температуре спекающего обжига 5 мин. Материал охлаждали вместе с печью. Полученные гранулы проппанта содержали приблизительно 14 мас.% ортоэнстатита (пример 6 таблицы). Сохранение заявленного количества ортоэнстатита обеспечивается за счет низкотемпературной термообработки исходного сырья, высокой скорости подъема температуры и короткого времени выдержки в процессе спекающего обжига проппанта-сырца. Изменяя соотношение компонентов шихты, режимы термообработки исходного серпентинита и режимы обжига проппанта - сырца, получали продукт с различным содержанием ортоэнстатита, энстатита, клиноэнстатита, кварца, магнезиоферрита и аморфной фазы.

У обожженных гранул фракции 16/30 меш определяли разрушаемость согласно требованиям ГОСТ Р 54571-2011. Фазовый состав керамических расклинивающих агентов определяли на дифрактометре ARL XTRA. Для сравнения была изготовлена проба проппанта в соответствии с заявкой № 2018104379 на выдачу патента РФ. Результаты исследований приведены в таблице. Дифрактограмма, иллюстрирующая заявляемое изобретение, представлена чертеже.

Анализ данных таблицы показывает, что заявляемый керамический расклинивающий агент обладает пониженной разрушаемостью (примеры 3-6 таблицы) по сравнению с известными аналогами.

Примечательным является тот факт, что соотношение энстатит : клиноэнстатит : протоэнстатит в заявляемом расклинивающем агенте не оказывает существенного влияния на его прочностные характеристики.

Кроме того, колебания количества аморфной фазы в интервале 10-35 мас.% также практически не влияют на разрушаемость расклинивающего агента.

Необходимо отметить, что отдельные пробы проппанта содержали следы кристобалита и форстерита, суммарное содержание которых не превышало 1 мас.%. Наличие указанных кристаллических фаз не оказывало заметного влияния на прочностные характеристики расклинивающего агента.

Керамический расклинивающий агент

Таблица. Характеристики керамического расклинивающего агента

№ п/п	Фазовый состав пропанта, масс.%	Разрушаемость (доля разрушенных гранул) при давлении 10000 psi, масс.%
1. Заявка РФ №2018104379	Кварц (SiO_2) – 2,8 Магнезиоферрит ($\text{Mg Fe}_2\text{O}_4$) – 2,9 Энстатит (MgSiO_3) – 2,0 Протоэнстатит (MgSiO_3) – 77,1 Клиноэнстатит (MgSiO_3) – 5,0 Аморфная фаза – 10,2	6,5
2.	Кварц (SiO_2) – 7,8 Магнезиоферрит ($\text{Mg Fe}_2\text{O}_4$) – 3,6 Энстатит (MgSiO_3) – 14,7 Протоэнстатит (MgSiO_3) – 15,9 Клиноэнстатит (MgSiO_3) – 48,1 Ортоэнстатит (MgSiO_3) – 0,9 Аморфная фаза – 9,0	6,2
3.	Кварц (SiO_2) – 3,8 Магнезиоферрит ($\text{Mg Fe}_2\text{O}_4$) – 3,5 Энстатит (MgSiO_3) – 44,8 Протоэнстатит (MgSiO_3) – 27,88 Клиноэнстатит (MgSiO_3) – 9,0 Ортоэнстатит (MgSiO_3) – 1,0 Аморфная фаза – 10,02	5,3
4.	Кварц (SiO_2) – 0,76 Магнезиоферрит ($\text{Mg Fe}_2\text{O}_4$) – 1,46 Энстатит (MgSiO_3) – 3,7 Протоэнстатит (MgSiO_3) – 36,71 Клиноэнстатит (MgSiO_3) – 24,21 Ортоэнстатит (MgSiO_3) – 7,51 Аморфная фаза – 25,65	5,1
5.	Кварц (SiO_2) – 4,76 Магнезиоферрит ($\text{Mg Fe}_2\text{O}_4$) – 3,41 Энстатит (MgSiO_3) – 3,22 Протоэнстатит (MgSiO_3) – 20,33 Клиноэнстатит (MgSiO_3) – 14,24 Ортоэнстатит (MgSiO_3) – 20,01 Аморфная фаза – 34,03	5,3
6.	Кварц (SiO_2) – 3,13 Магнезиоферрит ($\text{Mg Fe}_2\text{O}_4$) – 1,59 Энстатит (MgSiO_3) – 8,7 Протоэнстатит (MgSiO_3) – 27,3 Клиноэнстатит (MgSiO_3) – 14,13 Ортоэнстатит (MgSiO_3) – 13,96 Аморфная фаза – 30,42 Кристобалит – 0,1 Форстерит – 0,71	5,3
7.	Кварц (SiO_2) – 1,76 Магнезиоферрит ($\text{Mg Fe}_2\text{O}_4$) – 3,58 Энстатит (MgSiO_3) – 9,62 Протоэнстатит (MgSiO_3) – 25,81 Клиноэнстатит (MgSiO_3) – 4,24 Ортоэнстатит (MgSiO_3) – 19,89 Аморфная фаза – 35,1	5,8
8.	Кварц (SiO_2) – 1,76 Магнезиоферрит ($\text{Mg Fe}_2\text{O}_4$) – 1,54 Энстатит (MgSiO_3) – 8,67 Протоэнстатит (MgSiO_3) – 31,94 Клиноэнстатит (MgSiO_3) – 2,24 Ортоэнстатит (MgSiO_3) – 17,8 Аморфная фаза – 36,05	5,7 (Образование спеков пропантов при обжиге)
9.	Кварц (SiO_2) – 1,93 Магнезиоферрит ($\text{Mg Fe}_2\text{O}_4$) – 2,54 Энстатит (MgSiO_3) – 9,48 Протоэнстатит (MgSiO_3) – 25,22 Клиноэнстатит (MgSiO_3) – 7,74 Ортоэнстатит (MgSiO_3) – 21,04 Аморфная фаза – 32,05	6,1

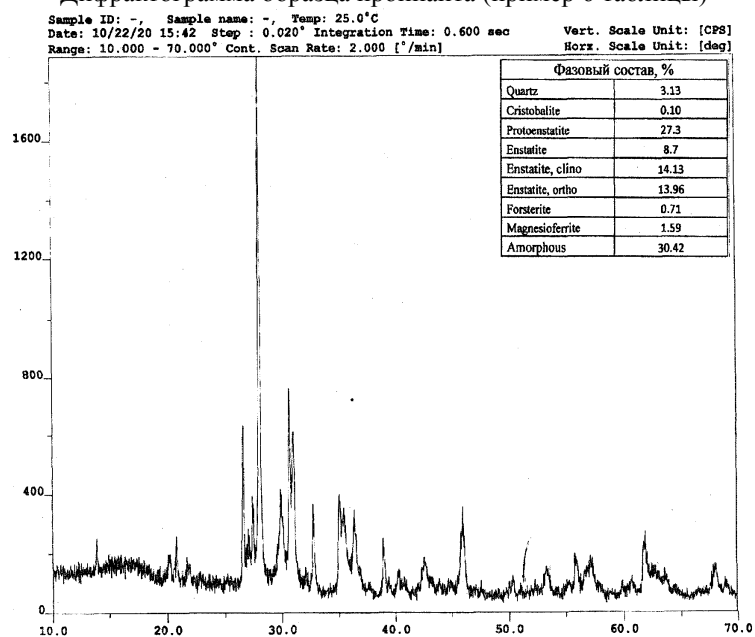
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Керамический расклинивающий агент, содержащий в составе энстатит, протоэнстатит, клиноэнстатит, кварц, магнезиоферрит и аморфную фазу, отличающийся тем, что дополнительно содержит ортоэнстатит, при следующем соотношении компонентов, мас. %: ортоэнстатит - 1-20; сумма энстатита, протоэнстатита, клиноэнстатита, кварца, магнезиоферрита и аморфной фазы - остальное.

2. Керамический расклинивающий агент по п.1, отличающийся тем, что содержание магнезиоферрита не превышает 3,5 мас. %.

3. Керамический расклинивающий агент по п.1, отличающийся тем, что содержание аморфной фазы находится в пределах 10-35 мас. %.

Дифрактограмма образца проппанта (пример 6 таблицы)



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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