

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041289**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.10.05

(21) Номер заявки
202192161

(22) Дата подачи заявки
2021.08.17

(51) Int. Cl. **C09K 8/80** (2006.01)
C04B 35/20 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)

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

(43) **2022.09.29**

(96) **2021000082 (RU) 2021.08.17**

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

(56) RU-C2-2753285
RU-C1-2646910
EA-A3-201900141
US-A1-2008070774

(72) Изобретатель:
**Шмотьев Сергей Федорович, Рожков
Евгений Васильевич, Сычев Вячеслав
Михайлович, Плинер Сергей
Юрьевич, Пейчев Виктор Георгиевич,
Плотников Василий Александрович
(RU)**

(57) Изобретение относится к нефтегазодобывающей промышленности, а именно к производству керамических пропантов, в частности к составу шихты, предназначенной для изготовления легковесных и среднеплотных магнезиально-кварцевых пропантов с насыпной плотностью до 1,75 г/см³. Технической задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является расширение сырьевой базы для производства магнезиально-кварцевых пропантов с насыпной плотностью до 1,75 г/см³. Шихта для изготовления магнезиально-кварцевого пропанта содержит в своем составе 8-30 мас.% MgO и представляет собой смесь измельченных до фракции менее 100 мкм магнийсиликатного щебня, природного кремнеземистого песка и дополнительно содержит 1-50 мас.% железорудного шлама Качканарского горно-обогатительного комбината.

B1

041289

041289

B1

Изобретение относится к нефтегазодобывающей промышленности, а именно к производству керамических проппантов, в частности к составу шихты, предназначенной для изготовления легковесных и среднеплотных магнезиально-кварцевых проппантов с насыпной плотностью до $1,75 \text{ г/см}^3$.

Проппанты - прочные сферические гранулы, удерживающие трещины ГРП от смыкания под большим давлением и обеспечивающие необходимую производительность нефтяных и газовых скважин путем создания в пласте проводящего канала. В качестве проппантов (расклинователей) используются различные органические и неорганические материалы - скорлупа грецких орехов, песок, песок с полимерным покрытием, а также синтетические керамические гранулы. К основным эксплуатационным характеристикам проппантов относятся разрушаемость и устойчивость к воздействию кислот. Применяемые в ГРП керамические проппанты подразделяются на высокоплотные, среднеплотные, легковесные и ультралегковесные. С учетом соотношения цена/качество среднеплотные и легковесные проппанты в настоящее время являются наиболее востребованными.

Представленные на российском рынке керамические проппанты производятся из алюмосиликатного или магнезиосиликатного сырья. Использование природного магнезиосиликатного сырья, являющегося доступным и не требующим значительных затрат на переработку, позволяет получать конкурентный в ценовом отношении продукт. Причем имеется возможность изготовления как плотного проппанта, полностью изготовленного, например, из серпентинитовой или дунитовой породы, так и облегченного - среднеплотного или легковесного проппанта, изготовленного из смеси термообработанного магнезиосиликата с кварцполевошпатным песком, при этом содержание MgO в облегченном продукте составляет 8-30 мас.%, а насыпная плотность не превышает $1,75 \text{ г/см}^3$.

Следует отметить, что в линейке магнезиосодержащих расклиновывающих агентов проппанты с насыпной плотностью более $1,75 \text{ г/см}^3$ относятся к категории плотных изделий.

Традиционно подготовка исходной шихты для изготовления магнезиосиликатных проппантов производится путем смешивания обожженного при температуре $750-1450^\circ\text{C}$ природного магнезиосиликата (серпентинита, дунита, оливинита) и кремнеземсодержащего компонента (кварцполевошпатного песка и/или кварцита) и ее последующего измельчения до фракции менее 100 мкм. Далее полученная шихта подается на грануляцию. Гранулированный проппант-сырец подвергается высокотемпературному обжигу, который производится для максимального уплотнения керамики и оптимизации ее химического и фазового состава.

Известны составы шихты на основе смеси термообработанного серпентинита с кварцполевошпатным песком (см. патенты РФ № 2446200, №2547033) и способы изготовления из них легковесного проппанта. Указанные технические решения позволяют получать расклинователи с насыпной плотностью менее $1,4 \text{ г/см}^3$. Составы шихты для получения магнезиосиликатного проппанта средней плотности на основе природных магнезиосиликатов или их смесей с природным кварцполевошпатным песком изложены в патентах РФ № 2463329, № 2588634, евразийском патенте № 024901.

Известна также шихта для изготовления магнезиосиликатного проппанта (см. патент РФ № 2563853), содержащая измельченную до фракции менее 8 мкм смесь термообработанного серпентинита и кварцполевошпатного песка. В качестве указанного песка шихта 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. Магнезиосиликатный проппант характеризуется тем, что он получен из указанной шихты.

Таким образом, основными компонентами шихты для крупнотоннажного производства магнезиосиликатных проппантов являются природные магнезиосиликаты и кремнеземистые материалы.

Также из уровня техники известно изобретение "Спеченные сферы, способ их получения и их использование" по патенту РФ 2750952 с датой публикации 06.07.2021, направленное на решение проблемы размещения отходов красного шлама. Целью данного изобретения являются спеченные сферы, получаемые из красного шлама, который как исходный материал, содержится в составе шихты для изготовления указанных сфер в количестве по крайней мере, 70% по весу в пересчете на сухую массу. Красный шлам включает в себя, по крайней мере, окись алюминия, окись железа, окись кремния и окись титана.

Предпочтительным вариантом осуществления данного изобретения являются спеченные сферы, которые в соответствии с заявленным изобретением, включают в себя добавки из групп, содержащих полевой шпат, минералы алюминия, кальцинированные минералы алюминия, глинистые минералы или силикатные минералы или их смеси. Названные добавки являются добавками, обычно используемыми при производстве агрегатов и расклиновывающих наполнителей. Добавки, применяемые в соответствии с заявленным изобретением, включают в себя минералы, способствующие достижению таких эксплуатационных характеристик, как прочность конечного продукта и его сопротивляемость длительной нагрузке. Добавки могут использоваться в количестве до 30% в зависимости от желаемых свойств. В соответствии с заявленным изобретением использование минеральных добавок оказывает влияние на процесс грануляции, что позволяет получить спеченные сферы, соответствующие требованиям потребителя с учетом их применения в различных целях.

Таким образом, известное изобретение основано на использовании исключительно красного шлама

с добавками или без добавок для получения широкого спектра продуктов различного назначения.

Красный шлам - отходы процесса Байера - промышленного процесса обработки боксита для получения оксида алюминия. Шлам в своей основе содержит оксиды железа в количестве до 60% от его массы. Также в нём содержится заметное количество диоксида кремния, невыщелоченного остаточного алюминия и диоксида титана. Следовательно, сферы, получаемые в соответствии с известным изобретением, не относятся к разряду магнезиально-кварцевых изделий. Кроме того, использование красного шлама, содержащего в своем составе высокое (до 60 мас.%) количество оксидов железа, приводит к резкому увеличению количества жидкой фазы в гранулах пропанта во время спекающего обжига и образованию значительного количества спеков.

В последнее время на сырьевых рынках наметилась тенденция к постепенному снижению цен на природные углеводороды. Следовательно, становится совершенно очевидной необходимость снижения затрат на их добычу, в том числе за счет уменьшения стоимости пропантов, используемых в операции гидроразрыва пласта. В этой связи специалисты, работающие в области производства магнезиально-кварцевых расклинивающих агентов изучают возможность использования в составе исходной шихты нетрадиционных, дешевых сырьевых компонентов, например, различных техногенных материалов.

Технической задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является расширение сырьевой базы производства магнезиально-кварцевых пропантов с насыпной плотностью до $1,75 \text{ г/см}^3$, путем включения в состав шихты для их изготовления железорудного шлама Качканарского горно-обогатительного комбината с получением расклинивающего агента, по основным эксплуатационным характеристикам соответствующего требованиям ГОСТ Р 54571-2011 "Пропанты магнезиально-кварцевые".

Указанная задача решается тем, что шихта для изготовления магнезиально-кварцевого пропанта, содержит в своем составе 8-30 мас.% MgO и представляет собой смесь измельченных до фракции менее 100 мкм магнезийсиликатного щебня и природного кремнеземистого песка, причем, указанная шихта дополнительно содержит 1-50 мас.% железорудного шлама Качканарского горно-обогатительного комбината. В качестве магнезийсиликатного щебня используют антигоритовые и/или антигорит-лизардитовые щебни. В качестве антигоритовых магнезийсиликатных щебней используют щебни Горнощитского и Шабровского месторождений (РФ, Свердловская обл.), а в качестве антигорит-лизардитового магнезийсиликатного щебня используют щебень Баженовского месторождения (РФ, Свердловская обл.). Кроме того, магнезиально-кварцевый пропант характеризуется тем, что он изготовлен из указанной шихты.

Железорудный шлам Качканарского горно-обогатительного комбината (РФ, Свердловская обл.) является побочным продуктом мокрой магнитной сепарации при обогащении железной руды. Шлам, представляет собой маложелезистый мелкозернистый материал, фракции менее 5 мм и находит применение при производстве бетона, керамической плитки, кирпича и используется при проведении дорожных и строительных работ.

Таким образом, железорудный шлам Качканарского горно-обогатительного комбината является крупнотоннажным и доступным техногенным сырьем. Следовательно, его вовлечение в масштабное производство керамических расклинивающих агентов представляет большой практический интерес. Необходимо подчеркнуть, что из уровня техники не следует известность применения железорудного шлама Качканарского горно-обогатительного комбината в качестве компонента шихты для производства керамических расклинивателей нефтяных скважин (пропантов), что обеспечивает заявленному изобретению соответствие условиям новизны и изобретательского уровня.

Изучение железорудного шлама Качканарского горно-обогатительного комбината показывает, что он представляет собой низкомагнезиальный и маложелезистый материал, содержащий оксиды кальция и алюминия, а также диоксид кремния. Шлам имеет следующий усредненный химический состав, мас. %: MgO - 15, CaO - 24, Al₂O₃ - 7, SiO₂ - 42, Fe₂O₃ - 9, примеси - остальное. Колебание содержания основных компонентов $\pm 10\%$ от значений усредненных показателей. Потери массы при прокаливании до 0,5 мас.%. Низкие потери массы при прокаливании позволяют вводить шлам в состав шихты без предварительного обжига.

Также, авторами экспериментальным путем установлено, что шлам имеет пониженную температуру плавления - 1150-1200°C и его введение в состав шихты для получения пропанта позволяет понизить температуру обжига гранул пропанта-сырца. Кроме того, в процессе обжига пропанта-сырца, полученного из шихты, сочетающей в себе кремнеземистый компонент, магнезийсиликатный щебень и легкоплавкий шлам Качканарского горно-обогатительного комбината, образуется повышенное содержание жидкой фазы, способствующей уплотнению и упрочнению керамики в процессе обжига. После охлаждения обожженного пропанта указанная жидкая фаза трансформируется в стеклофазу, обладающую пониженной растворимостью в кислотах. Использование заявляемого шлама в шихте в количестве менее 1 мас.% нецелесообразно, поскольку явным образом не способствует решению поставленной технической задачи - расширению сырьевой базы производства магнезиально-кварцевого пропанта. Увеличение содержания шлама в шихте выше 50 мас.% приводит к резкому увеличению количества жидкой фазы в гранулах во время спекающего обжига, что приводит к образованию значительного количества спеков.

Выбор в качестве магнезийсиликатного компонента шихты антигоритовых и/или антигорит-

лизардитовых щебней обусловлен их более высокой размолоспособностью в сравнении с дунитовыми, оливинитовыми щебнями. Кроме того, указанные щебни имеют низкие (до 10 мас.%) потери при прокаливании, что позволяет использовать их как без предварительного обжига, так и в предварительно обожженном виде. Следует подчеркнуть, что заявляемые магнийсиликатные щебни не содержат в своем составе вредных волокнистых примесей (асбеста), что благоприятно сказывается на экологической обстановке в производственных подразделениях. В рамках заявляемого технического решения использовались антигоритовые щебни Горнощитского и Шабровского месторождений с содержанием антигорита 87-98 мас.%, а также антигорит-лизардитовый щебень Баженовского месторождения с содержанием лизардита до 20 мас.% и антигорита выше 75 мас.%. Содержание MgO в указанных щебнях колеблется в пределах 36-46 мас.%. Следует отметить, что антигорит и лизардит принадлежат к одной группе минералов. В этой связи их соотношение в щебне не влияет на решение поставленной технической задачи. Вместе с тем, заявляемые магнийсиликатные щебни и железорудный шлам имеют некоторые колебания по химическому составу. Поэтому контроль соотношения компонентов смеси целесообразно производить по содержанию в ней оксида магния (MgO). В этом случае расчет состава шихты не представляет сложности для специалиста в области химической технологии керамических и огнеупорных материалов.

Проведенными исследованиями установлено, что количественный и качественный состав примесей, содержащихся в заявляемых компонентах шихты, не влияют на возможность получения пропанта, по основным эксплуатационным характеристикам соответствующего требованиям ГОСТ Р 54571-2011 "Пропанты магнезиально-кварцевые". Также экспериментальным путем установлено, при увеличении содержания MgO в шихте более 30 мас.%, насыпная плотность пропанта превышает 1,75 г/см³, в то время как требования ГОСТ Р 54571-2011 распространяются на пропант с насыпной плотностью менее 1,75 г/см³. При содержании в сырьевой смеси MgO в количестве менее 8 мас.%, пропант, полученный из нее при обжиге, имеет насыпную плотность менее 1,3 г/см³ и переходит в разряд ультралегковесных расклинователей, которые не рассматриваются в рамках заявляемого технического решения. Кроме того, согласно ГОСТ Р 54571-2011 содержание MgO в пропанте не должно быть менее 8 мас.%.
Примеры осуществления изобретения.

Пример 1.

5 кг (50 мас.%) высушенного при 150° шлама Качканарского горно-обогатительного комбината с содержанием MgO приблизительно 15 мас.%, 4 кг обожженного при 1130°C антигоритового щебня Горнощитского месторождения с содержанием MgO приблизительно 40 мас.% и 1 кг высушенного при 150° природного кварцполевошпатного песка подвергали совместному помолу в лабораторной мельнице до фракции менее 100 мкм с получением шихты, содержащей приблизительно 23,5 мас.% MgO. Из полученной шихты в лабораторном грануляторе производили пропант - сырец, который обжигали при температуре 1200°C.

Обожженный пропант фракции 16/20 меш тестировали на соответствие по основным эксплуатационным характеристикам требованиям ГОСТ Р 54571-2011:

разрушаемость, при давлении 68,9 МПа, мас.% - не более 25,0;

растворимость в смеси кислот, мас.% - не более 10,0.

Аналогичным образом готовили шихту с различным содержанием шлама Качканарского горно-обогатительного комбината, обожженного антигоритового щебня и кварцполевошпатного песка при содержании в шихте 8-30 мас.% MgO. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Пример 2.

5 кг (50 мас.%) высушенного при 150° шлама Качканарского горно-обогатительного комбината с содержанием MgO приблизительно 15 мас.%, 4 кг обожженного при 1150°C антигорит-лизардитового щебня Баженовского месторождения с содержанием MgO приблизительно 40 мас.% и 1 кг высушенного при 150° природного кварцполевошпатного песка подвергали совместному помолу в лабораторной мельнице до фракции менее 100 мкм с получением шихты, содержащей приблизительно 23,5 мас.% MgO. Из полученной шихты в лабораторном грануляторе производили пропант-сырец, который обжигали при температуре 1170°C.

Обожженный пропант фракции 16/20 меш тестировали на соответствие по основным эксплуатационным характеристикам требованиям ГОСТ Р 54571-2011:

разрушаемость, при давлении 68,9 МПа, мас.% - не более 25,0;

растворимость в смеси кислот, мас.% - не более 10,0.

Аналогичным образом готовили шихту с различным содержанием шлама Качканарского горно-обогатительного комбината, обожженного антигорит-лизардитового щебня и кварцполевошпатного песка при содержании в шихте 8-30 мас.% MgO. Результаты измерений приведены в табл. 2.

Пример 3.

0,1 кг (1 мас.%) высушенного при 150° шлама Качканарского горно-обогатительного комбината с содержанием MgO приблизительно 15 мас.%, 2,2 кг необожженного антигоритового щебня Шабровского месторождения с содержанием MgO приблизительно 36 мас.% и 7,7 кг высушенного при 150° природного кварцполевошпатного песка подвергали совместному помолу в лабораторной мельнице до фракции менее 100 мкм с получением шихты, содержащей приблизительно 8 мас.% MgO. Из полученной шихты в

лабораторном грануляторе производили проппант-сырец, который обжигали при температуре 1250°C.

Обоженный проппант фракции 16/20 меш тестировали на соответствие по основным эксплуатационным характеристикам требованиям ГОСТ Р 54571-2011:

разрушаемость, при давлении 68,9 МПа, мас.% - не более 25,0;

растворимость в смеси кислот, мас.% - не более 10,0.

Аналогичным образом готовили шихту с различным содержанием шлама Качканарского горно-обогатительного комбината, необоженного антигоритового щебня и кварцполевошпатного песка при содержании в шихте 8-30 мас.% MgO. Результаты измерений приведены в табл. 3.

Пример 4.

2,0 кг (20 мас.%) высушенного при 150° шлама Качканарского горно-обогатительного комбината с содержанием MgO приблизительно 15 мас.%, 3,5 кг обоженного при 1150°C антигорит-лизардитового щебня Баженовского месторождения с содержанием MgO приблизительно 40 мас.%, 3,5 кг необоженного антигоритового щебня Шабровского месторождения с содержанием MgO приблизительно 36 мас.% и 1 кг высушенного при 150° природного кварцполевошпатного песка подвергали совместно помолу в лабораторной мельнице до фракции менее 100 мкм с получением шихты, содержащей приблизительно 30 мас.% MgO. Из полученной шихты в лабораторном грануляторе производили проппант-сырец, который обжигали при температуре 1200°C.

Обоженный проппант фракции 16/20 меш тестировали на соответствие по основным эксплуатационным характеристикам требованиям ГОСТ Р 54571-2011:

разрушаемость, при давлении 68,9 МПа, мас.% - не более 25,0;

растворимость в смеси кислот, мас.% - не более 10,0.

Аналогичным образом готовили шихту с различным содержанием шлама Качканарского горно-обогатительного комбината, смеси обоженного антигорит-лизардитового и необоженного антигоритового щебней и кварцполевошпатного песка при содержании в шихте 8-30 мас.% MgO. Результаты измерений приведены в табл. 4.

Анализ данных таблиц показывает, что использование заявляемой шихты для изготовления магнезиально-кварцевого проппанта (примеры 1-6, табл. 1-4) расширяет сырьевую базу производства проппанта и позволяет получать продукт по основным эксплуатационным характеристикам соответствующий требованиям ГОСТ Р 54571-2011. При этом одновременно решается задача переработки железорудного шлама Качканарского горно-обогатительного комбината. Авторы подтверждают, что получение магнезиально-кварцевого проппанта, удовлетворяющего требованиям ГОСТ Р 54571-2011, из шихты, содержащей 8-30 мас.% MgO и имеющей в своем составе 1-50 мас.% шлама Качканарского горно-обогатительного комбината, возможно при использовании магнийсиликатных щебней дунитовых, оливинитовых и иных магнийсиликатных горных пород, обеспечивающих заявляемое содержание оксида магния в шихте.

Таблица 1

№ п/п	Содержание Качканарского железорудного шлама, мас.%	Содержание MgO, мас.%	Разрушаемость при нагрузке 68,9 МПа, мас.%	Растворимость в кислотах, мас.%	Насыпная плотность, г/см ³
1.	1,0	8,0	24,1	5,3	1,3
2.	1,0	30,0	19,1	6,4	1,69
3.	50,0	8,0	24,5	5,7	1,41
4.	50,0	30,0	23,1	6,5	1,58
5.	5,0	18,0	19,6	6,2	1,47
6.	25,0	30,0	19,4	7,2	1,63
7.	50,0	23,5	19,2	6,3	1,56
8.	53,0	22,1	При обжиге проппанта - сырца образуются спеки	6,3	-

Таблица 2

№ п/п	Содержание Качканарского железорудного шлама, мас.%	Содержание MgO, мас.%	Разрушаемость при нагрузке 68,9 МПа, мас.%	Растворимость в кислотах, мас.%	Насыпная плотность, г/см ³
1.	1,0	8,0	24,7	5,1	1,32
2.	1,0	30,0	21,4	6,9	1,7
3.	50,0	8,0	24,5	5,3	1,39
4.	50,0	30,0	22,3	6,8	1,57
5.	5,0	18,0	20,5	6,7	1,49
6.	25,0	30,0	22,7	7,6	1,65
7.	50,0	23,5	23,2	6,7	1,58
8.	53,0	22,1	При обжиге проппанта - сырца образуются спеки	6,9	-

Таблица 3

№ п/п	Содержание Качканарского железорудного шлама, масс.%	Содержание MgO, масс.%	Разрушаемость при нагрузке 68,9 МПа, масс.%	Растворимость в кислотах, масс.%	Насыпная плотность, г/см ³
1.	1,0	8,0	22,5	5,5	1,3
2.	1,0	30,0	18,1	6,8	1,69
3.	50,0	8,0	23,5	5,6	1,44
4.	50,0	30,0	20,2	6,8	1,52
5.	5,0	18,0	18,1	6,0	1,5
6.	25,0	30,0	20,4	7,9	1,64
7.	50,0	23,5	17,8	6,9	1,51
8.	53,0	22,1	При обжиге пропанта - сырья образуются спеки	6,9	-

Таблица 4

№ п/п	Содержание Качканарского железорудного шлама, масс.%	Содержание MgO, масс.%	Разрушаемость при нагрузке 68,9 МПа, масс.%	Растворимость в кислотах, масс.%	Насыпная плотность, г/см ³
1.	1,0	8,0	21,1	5,0	1,33
2.	1,0	30,0	18,6	6,7	1,73
3.	50,0	8,0	24,7	5,1	1,42
4.	50,0	30,0	21,1	7,5	1,56
5.	5,0	18,0	17,2	6,0	1,53
6.	20,0	30,0	22,4	7,3	1,65
7.	50,0	23,5	18,3	6,8	1,56
8.	53,0	22,1	При обжиге пропанта - сырья образуются спеки	6,8	-

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Шихта для изготовления магнезиально-кварцевого пропанта, содержащая в своем составе 8-30 мас.% MgO и представляющая собой смесь измельченных до фракции менее 100 мкм магнезисиликатного щебня и природного кремнеземистого песка, отличающаяся тем, что дополнительно содержит 1-50 мас.% железорудного шлама Качканарского горно-обогатительного комбината.

2. Шихта по п.1, отличающаяся тем, что в качестве магнезисиликатного щебня используют антигоритовые и/или антигорит-лизардитовые щебни.

3. Шихта по п.2, отличающаяся тем, что в качестве антигоритовых магнезисиликатных щебней используют щебни Горнощитского и Шабровского месторождений.

4. Шихта по п.2, отличающаяся тем, что в качестве антигорит-лизардитового магнезисиликатного щебня используют щебень Баженовского месторождения.

5. Пропант, характеризующийся тем, что он изготовлен из шихты по пп.1-4.

