

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201900141** (13) **A2**

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

(43) Дата публикации заявки
2019.11.29

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

(22) Дата подачи заявки
2019.03.29

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

(96) 2019000028 (RU) 2019.03.29

(71) Заявитель:
**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.

A2

201900141

201900141

A2

C09K 8/80
C04B 35/14
C04B 35/20

Сырьевая шихта для изготовления магнезиально - кварцевого проппанта

Изобретение относится к нефти - газодобывающей 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 растрескивается. 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 магнезисиликатного проппанта»), на снижение насыпной плотности расклинивающего агента (см, например, патент РФ № 2535540 «Способ изготовления ультралегковесного кремнеземистого магнезисодержащего проппанта»). Известно техническое решение, направленное на получение проппанта, обладающего магнитными свойствами (см. патент РФ № 2476477). Исследования, проводимые в области технологии изготовления магнезисиликатных проппантов, показали, что значительное влияние на

свойства расклинивающих агентов оказывают сырьевые материалы. Более того, характеристики пропанта 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 пропантов, являются серпентиниты, дуниты и оливиниты и их смеси с природными кремнеземистыми песками. Известна, например, шихта (патент РФ № 2563853) для изготовления магнийсиликатного пропанта, 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, масс. %:

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, масс. %: указанный серпентинит - 61,0 - 67,0, указанный песок - 33,0 - 39,0, Известен также магнийсиликатный пропант, 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%. Пропант, получаемый из известной шихты, соответствует требованиям ГОСТ Р 54571 – 2011 Пропанты магниезиально – кварцевые (далее ГОСТ).

Известен пропант (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 ₂	38 - 46
MgO	38 - 46
Fe ₂ O ₃	6 - 12
CaO	0,1 - 2,1
Al ₂ O ₃	0,05 - 1,1
Cr ₂ O ₃	0,2 - 0,7
NiO	0,1 - 0,45
MnO	0,05 - 0,25
K ₂ O	0,002 - 0,2
Na ₂ 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 масс.% MgO, причем кремнеземистый компонент представляет собой отходы обогащения натрий-калиевого полевого шпата Малышевского рудоуправления со следующим усредненным химическим составом, масс.% в пересчете на прокаленное вещество: SiO₂ - 84, Al₂O₃ - 9, MgO - 0,7, Fe₂O₃ - 0,5, CaO - 0,3, K₂O - 3,5, Na₂O - 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 lizardита, форстерита и волокнистого хризотиласбеста, используемый дунит представляет собой смесь серпентинита на основе массивных lizardита 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 пропантов, 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 пропанта содержит в своем составе 17 – 34 масс.% 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 масс.%. 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_2O_3 . 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, легкоразделяемая 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 масс.%. При этом экспериментальным путем установлено, что

присутствие в составе сырьевой шихты, измельченной до фракции менее 80 мкм горной породы на основе антигорита, позволяет получать магниально – кварцевый проппант по основным техническим характеристикам, соответствующий требованиям ГОСТ. Более грубый помол приводит к ухудшению потребительских характеристик продукта. При проведении исследований в качестве магниесиликатного компонента сырьевой шихты использовалась дробленая горная порода на основе антигорита Кочкарского месторождения (РФ, Челябинская обл.), представляющая собой щебень следующего минералогического состава, масс. %: антигорит – 83-87; кварц – 1-2; клинохлор – 2,3-2,7; тремолит – 2,6-4,1; магнетит, брусит, актинолит – остальное. Материал имеет следующий усредненный химический состав в пересчете на прокаленное вещество, масс. %: MgO – 38, SiO₂ - 43, Al₂O₃ - 4, Fe₂O₃ - 8, CaO - 4, примеси – остальное. Экспериментальным путем авторами установлена возможность получения проппанта, по основным эксплуатационным характеристикам соответствующего требованиям ГОСТ, при использовании в составе сырьевой шихты в качестве магниесиликатного компонента смеси горной породы на основе антигорита и предварительно обожженного серпентинита, взятых в соотношении от 1 до 99 масс. %. В качестве кремнеземистого природного песка при проведении исследований использовался песок Сухринского месторождения (РФ, Курганская обл.) следующего усредненного химического состава, масс. %: SiO₂ - 85, Al₂O₃ - 6,5, Fe₂O₃ - 2,1, CaO - 1,1, MgO - 1,1, Na₂O - 1,7, K₂O - 1,4, примеси – остальное.

Технология изготовления проппанта 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 1300⁰С. Полученный проппант, содержащий в своем составе 34 масс. % MgO, тестировали на соответствие по основным эксплуатационным характеристикам требованиям ГОСТ:

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

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

Пример 2. 9 кг щебня Кочкарского месторождения (РФ, Челябинская обл.), 0,5 кг предварительно обожженного при температуре 1150⁰С 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 1300⁰С. Полученный проппант, содержащий в своем составе 34 масс.% MgO, тестировали на соответствие по основным эксплуатационным характеристикам требованиям ГОСТ:

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

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

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

Таблица 1 Свойства магнезиально – кварцевого проппанта

№ п/п	Степень измельчения, мкм	Содержание MgO, масс.%	Разрушаемость при нагрузке 68,9МПа, 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 пропанта, содержащая в своем составе 17 – 34 масс.% MgO и состоящая из измельченных до фракции менее 80 мкм магнийсиликатного компонента и природного кремнеземистого песка, *отличающаяся тем*, что 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 масс.%.
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.