

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **043708**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2023.06.15**

(21) Номер заявки  
**202291244**

(22) Дата подачи заявки  
**2022.05.13**

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

---

(54) **ШИХТА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО ПРОППАНТА И ПРОППАНТ**

---

(43) **2023.06.12**

(96) **2022000035 (RU) 2022.05.13**

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

(56) RU-C9-2563853  
RU-C2-2744130  
RU-C1-2646910  
US-A1-20160053162  
CN-A-103449806

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

(57) Изобретение относится к нефтегазодобывающей промышленности, а именно к производству керамических проппантов, в частности к составу шихты, предназначенной для изготовления среднеплотных магнезиально-кварцевых проппантов (керамических расклинивающих агентов) с насыпной плотностью 1,5-1,75 г/см<sup>3</sup>. Технической задачей является снижение водопоглощения керамического проппанта. Шихта для изготовления керамического проппанта, содержащая 17-35 мас.% MgO, состоит из магнезисиликатного компонента и кварца, причем шихта дополнительно содержит микроклин при следующем соотношении компонентов, мас.%: микроклин - 0,1-15; магнезисиликатный компонент и кварц - остальное. Керамический проппант характеризуется тем, что получен из указанной шихты.

**B1**

**043708**

**043708  
B1**

Изобретение относится к нефтегазодобывающей промышленности, а именно к производству керамических проппантов, в частности к составу шихты, предназначенной для изготовления среднеплотных магнезиально-кварцевых проппантов (керамических расклинивающих агентов) с насыпной плотностью 1,5-1,75 г/см<sup>3</sup>.

Проппанты - прочные сферические гранулы, удерживающие трещины гидроразрыва пласта (ГРП) от смыкания под большим давлением и обеспечивающие необходимую производительность нефтяных и газовых скважин путем создания в пласте проводящего канала. В качестве проппантов (расклинивателей) 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 насыпная плотность, разрушаемость, проницаемость проппантной пачки и ее устойчивость к воздействию кислот.

Еще одним важнейшим показателем качества расклинивающих агентов является водопоглощение материала, характеризующее 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. Применяемые в ГРП керамические проппанты подразделяются на высокоплотные, среднеплотные, легковесные и ультралегковесные. С учетом соотношения цена/качество среднеплотные проппанты в настоящее время являются наиболее востребованными. Представленные на российском рынке керамические проппанты производятся из алюмосиликатного или магнезиально-кварцевого сырья. Использование природного магнезиально-кварцевого сырья, являющегося доступным и не требующим значительных затрат на переработку, позволяет получать конкурентный в ценовом отношении продукт.

Известны составы шихты на основе смеси термообработанного серпентинита с кварцполевошпатным песком для изготовления легковесного проппанта (патенты РФ 2446200, 2547033). Указанные технические решения позволяют получать расклиниватели с насыпной плотностью менее 1,4 г/см<sup>3</sup>. Составы шихты для получения магнезисиликатного проппанта средней плотности на основе природных магнезисиликатов или их смесей с природным кварцполевошпатным песком изложены в патентах РФ 2463329, 2588634, евразийском патенте 024901. Известна также шихта для изготовления магнезисиликатного проппанта (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 (кварц) - 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. Магнезисиликатный проппант характеризуется тем, что он получен из указанной шихты.

Из уровня техники известна "Сырьевая шихта для изготовления магнезиально-кварцевого проппанта" по патенту ЕА 036797, характеризующаяся содержанием в своем составе 17-34 мас. % MgO и состоящая из измельченных магнезисиликатного компонента и природного кремнеземистого песка, причем магнезисиликатный 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. %.

Из уровня техники известно изобретение "Керамический расклинивающий агент" по патенту РФ 2744130, технической задачей которого является снижение водопоглощения керамического расклинивающего агента за счет оптимизации соотношения кристаллических фаз для обеспечения минимального количества микротрещин, образующихся на поверхности проппанта. Для изготовления керамического расклинивающего агента составляется шихта, представляющая собой смесь предварительно обожженного серпентинита и кварцевого песка.

Недостатком вышеуказанных изобретений является повышенное водопоглощение проппанта. Вероятно, это связано с тем, что на поверхности обожженного проппанта сохраняется некоторое количество остаточных микротрещин.

Наиболее близким аналогом является изобретение "Сырьевая шихта для изготовления магнезиально-кварцевого проппанта" по патенту РФ 2646910, содержащая измельченную смесь предварительно обожженного магнезисиликатного компонента с кремнеземистым компонентом. Шихта содержит 17-34 мас. % MgO, а 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, а магнезисиликатный компонент представляет собой серпентинит, или дунит, или оливинит. Отходы обогащения натрий-калиевого полевого шпата Малышевского рудоуправления представляют собой высококремнеземистое сырье, содержащее оксид алюминия, представленный в материале легкоплавкими алюмосиликатами натрия/калия (остатки натрий - калиевого полевого шпата).

Недостатком данного изобретения является повышенное водопоглощение проппанта.

Авторы изобретения провели эксперимент по определению водопоглощения проппанта, полученного из шихты по патенту РФ 2646910. Результат определения водопоглощения отражен во 2 строке таблицы.

Технической задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является снижение водопоглощения керамического проппанта.

Указанная задача решается тем, что шихта для изготовления керамического проппанта, содержащая 17-35 мас.% MgO, состоит из магнийсиликатного компонента и кварца, причем шихта дополнительно содержит микроклин при следующем соотношении компонентов, мас.%:

микроклин	0,1 – 15
-----------	----------

магнийсиликатный компонент и кварц - остальное.

Керамический проппант характеризуется тем, что получен из указанной шихты.

Микроклин, используемый в качестве одного из компонентов шихты, является одним из наиболее распространенных породообразующих минералов группы полевых шпатов. Среди полевых шпатов различают кальциевые, натриевые, калиевые и натрий-калиевые. Минералы являются легкоплавкими материалами и могут быть использованы в качестве добавок в шихту для изготовления керамики с целью снижения температуры спекания изделий. Снижение температуры спекания достигается за счет образования при обжиге жидкой фазы, способствующей уплотнению изделий при более низких температурах. В рамках заявляемого технического решения были проведены исследования влияния добавки калиевого полевого шпата - микроклина на водопоглощение керамического проппанта.

Микроклин представляет собой структурно упорядоченную низкотемпературную модификацию калиевых полевых шпатов. Температура плавления 1100-1300°C. Теоретический химический состав минерала, мас.%: K<sub>2</sub>O - 16,92; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 18,32; SiO<sub>2</sub> - 64,76.

Микроклин имеет более низкую температуру плавления, а его расплав обладает меньшей вязкостью при высоких температурах и более коротким температурным интервалом вязкого состояния по сравнению с расплавами более высокотемпературных калиевых полевых шпатов - ортоклаза и санидина.

Авторами экспериментальным путем установлено, что присутствие в составе магнезиально-кварцевой шихты микроклина обеспечивает, при проведении спекающего обжига проппанта - сырца, закрытие пор и трещин на поверхности обжигаемых гранул. По всей вероятности это связано с тем, что жидкая фаза, образующаяся в присутствии микроклина, обладает пониженной вязкостью. В результате чего во время обжига подвижная 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. Немаловажным фактором, способствующим решению поставленной технической задачи, является то обстоятельство, что температура плавления микроклина (1100-1300°C) находится в интервале температур спекающего обжига магнезиально-кварцевого проппанта - сырца (1080-1350°C, в зависимости от содержания MgO в шихте).

Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что по результатам рентгенофазового анализа в обожженном проппанте микроклин не образует самостоятельной кристаллической фазы и полностью переходит в аморфную стеклофазу переменного состава, являющуюся продуктом взаимодействия диоксида кремния, расплавленного микроклина и стеклообразующих примесей, присутствующих в используемом магний-силикате.

Для получения проппанта средней плотности, как правило, используют шихту, содержащую 17-35 мас.% MgO. Традиционно подготовка исходной шихты для изготовления магнийсиликатных проппантов производится путем смешивания нетермообработанного и/или термообработанного при температуре 750-1450°C природного магнийсиликата (серпентинита, дунита, оливинита, форстерита и пр.) и кварцсодержащего компонента (кварца, кварцита, кварцевого песка, кварцполевошпатового песка и т.д.). Последующего измельчения смеси 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. При этом состав шихты является одним из определяющих факторов для получения проппанта с заданными техническими характеристиками.

Поскольку природные магнийсиликаты содержат различное количество MgO и SiO<sub>2</sub>, контроль соотношения магнийсиликата и кварца в шихте рационально вести по содержанию оксида магния. Авторы подтверждают, что в рамках заявляемого изобретения исследовались составы шихты, содержащие 0,1-15 мас.% микроклина при содержании MgO в шихте от 17 до 35 мас.%.

#### Примеры осуществления изобретения

Пример 1.

Шихту с содержанием MgO в пересчете на прокаленное вещество приблизительно 31 мас.% получали путем смешивания 8,5 кг термообработанного при температуре 1150°C серпентинита, 2,489 кг дробленого кварца и 0,011 кг (0,1 мас.%) микроклина. Смесь измельчали до фракции менее 40 мкм и гранулировали на лабораторном тарельчатом грануляторе. Полученные гранулы обжигали в лабораторной

печи при температуре 1260°C. Аналогичным образом готовили составы шихт с содержанием MgO от 17 до 35 мас.% с различным соотношением серпентинита, кварца и микроклина. Полученный гранулированный проппант - сырец обжигали при температурах, достаточных для получения проппанта по прочностным характеристикам соответствующим требованиям ГОСТ Р 54571-2011. Проппанты магнезиально-кварцевые. У обожженных гранул фракции 16/30 меш проводили измерение водопоглощения согласно требованиям ГОСТ 18847-84 "Огнеупоры неформованные сыпучие. Методы определения водопоглощения, кажущейся плотности и открытой пористости зернистых материалов". Характеристики проппанта по приведенному примеру осуществления изобретения приведены в 3 строке таблицы.

Пример 2.

Шихту с содержанием MgO в пересчете на прокаленное вещество приблизительно 28 мас.% получали путем смешивания 5 кг предварительно синтезированного форстерита ( $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ), 4,2 кг дробленого кварца и 0,8 кг (8 мас.%) микроклина. Смесь измельчали до фракции менее 40 мкм и гранулировали на лабораторном тарельчатом грануляторе. Полученные гранулы обжигали в лабораторной печи при температуре 1260°C. Полученный гранулированный проппант - сырец обжигали при температурах, достаточных для получения проппанта по прочностным характеристикам соответствующим требованиям ГОСТ Р 54571-2011. Проппанты магнезиально-кварцевые. У обожженных гранул фракции 16/30 меш проводили измерение водопоглощения согласно требованиям ГОСТ 18847-84 "Огнеупоры неформованные сыпучие. Методы определения водопоглощения, кажущейся плотности и открытой пористости зернистых материалов". Характеристики проппанта по приведенному примеру осуществления изобретения приведены в 7 строке таблицы.

Пример 3.

Шихту с содержанием MgO в пересчете на прокаленное вещество приблизительно 28 мас.% получали путем смешивания 4 кг предварительно синтезированного форстерита ( $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ), 1 кг нетермообработанного (ПМПП  $\approx 10$  мас.%) антигорита ( $\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ ) Горнощитского месторождения (РФ, Свердловская обл.), 4,2 кг дробленого кварца и 0,8 кг (8 мас.%) микроклина. Смесь измельчали до фракции менее 40 мкм и гранулировали на лабораторном тарельчатом грануляторе. Полученные гранулы обжигали в лабораторной печи при температуре 1260°C. Полученный гранулированный проппант - сырец обжигали при температурах, достаточных для получения проппанта по прочностным характеристикам соответствующим требованиям ГОСТ Р 54571-2011. Проппанты магнезиально-кварцевые. У обожженных гранул фракции 16/30 меш проводили измерение водопоглощения согласно требованиям ГОСТ 18847-84 "Огнеупоры неформованные сыпучие. Методы определения водопоглощения, кажущейся плотности и открытой пористости зернистых материалов". Характеристики проппанта по приведенному примеру осуществления изобретения приведены в 8 строке таблицы.

Анализ данных таблицы показывает, что заявляемая шихта позволяет получать керамический проппант, обладающий более низким водопоглощением в сравнении с известными техническими решениями.

Характеристики керамического проппанта

№ п/п	Состав шихты, мас.%	Содержание MgO, мас.%	Водопоглощение мас.%
1. Патент РФ 2744130 (пример 8)	Обожженный серпентинит + кварцевый песок 100	31	2,1
2. патент РФ 2646910 (пример 2)	Обожженный серпентинит + отходы обогащения натрий-калиевого полевого шпата 100	17	2,3
3. Пример 1 в описании	Микроклин 0,1 Серпентинит + кварц - остальное (99,9)	31	1,8
4.	Микроклин 5,0 Серпентинит + кварц - остальное (95,0)	17	1,7
5.	Микроклин 8,0 Серпентинит + кварц - остальное (92,0)	28	1,7
6.	Микроклин 15,0 Серпентинит + кварц - остальное (85,0)	35	1,6
7. Пример 2 в описании	Микроклин 8,0 Форстерит + кварц - остальное (92,0)	28	1,7
8. Пример 3 в описании	Микроклин 8,0 Форстерит + антигорит + кварц - остальное (92,0)	28	1,7
9.	Микроклин 10,0 Серпентинит + кварц - остальное (90,0)	35	1,6
10.	Микроклин 2,0 Серпентинит + кварц - остальное (98,0)	30	1,8

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Шихта для изготовления керамического проппанта, содержащая 17-35 мас.% MgO и состоящая из магнийсиликатного компонента и кварца, отличающаяся тем, что дополнительно содержит микроклин при следующем соотношении компонентов, мас. %:

микроклин - 0,1-15;

магнийсиликатный компонент и кварц - остальное.

2. Керамический проппант, характеризующийся тем, что получен из шихты по п.1.

