

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202291244** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2023.06.13

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

(22) Дата подачи заявки
2022.05.13

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

(96) 2022000035 (RU) 2022.05.13

(72) Изобретатель:

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

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

(57) Группа изобретений 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/см³. Технической задачей является снижение водопоглощения керамического проппанта. 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.

A1

202291244

202291244

A1

Шихта для изготовления керамического проппанта и проппант

Группа изобретений 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/см³.

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 пропанты 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 пропанта (патенты РФ 2446200, 2547033). Указанные технические решения позволяют получать расклинователи с насыпной плотностью менее 1,4 г/см³. Составы шихты для получения магнезисиликатного пропанта 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 пропанта (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, масс. %: 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, масс. %: указанный серпентинит 61,0-67,0 указанный песок 33,0-39,0. Магнезисиликатный пропант характеризуется тем, что он получен из указанной шихты.

Из уровня техники известна «Сырьевая шихта для изготовления магнезиально-кварцевого пропанта» по патенту ЕА 036797, характеризующаяся содержанием в своем составе 17-34 масс. % 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 масс.%.

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 магнийсиликатного компонента с кремнеземистым компонентом. Шихта содержит 17 – 34 масс.% MgO, а 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, а магнийсиликатный 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 заявленной группы изобретений провели эксперимент по определению водопоглощения проппанта, полученного из шихты по патенту РФ 2646910. Результат определения водопоглощения отражен во 2 сроке 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 масс.% MgO, состоит из магнийсиликатного компонента и кварца, причем шихта дополнительно содержит микроклин при следующем соотношении компонентов, масс. %:

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 низко – температурную модификацию калиевых полевых шпатов. Температура плавления

1100 – 1300⁰С. Теоретический химический состав минерала, масс.‰: K₂O - 16,92; Al₂O₃ - 18,32; SiO₂ - 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 – 1300⁰С) находится в интервале температур спекающего обжига магнезиально – кварцевого проппанта – сырца (1080 – 1350⁰С, 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 магнезийсилкате.

Для получения проппанта средней плотности, как правило, используют шихту, содержащую 17-35 масс.‰ MgO. Традиционно подготовка исходной шихты для изготовления магнезийсилкатных проппантов производится путем смешивания нетермообработанного и/или термообработанного при

температуре 750-1450°С природного магнийсиликата (серпентинита, дунита, оливинита, форстерита и пр.) и кварцсодержащего компонента (кварца, кварцита, кварцевого песка, кварцполевошпатного 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 SiO₂, 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 масс.% микроклина при содержании MgO в шихте от 17 до 35 масс.%.

Примеры осуществления заявленной группы изобретений.

Пример 1.

Шихту с содержанием MgO в пересчете на прокаленное вещество приблизительно 31 масс.% получали путем смешивания 8,5 кг термообработанного при температуре 1150°С серпентинита, 2,489 кг дробленого кварца и 0,011 кг (0,1 масс.%) микроклина. Смесь измельчали до фракции менее 40 мкм и гранулировали на лабораторном тарельчатом грануляторе. Полученные гранулы обжигали в лабораторной печи при температуре 1260°С. Аналогичным образом готовили составы шихт с содержанием MgO от 17 до 35 масс.% 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. Пропанты 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 масс.% 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 масс.%) 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 масс.% получали путем смешивания 4 кг предварительно синтезированного форстерита ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$), 1 кг нетермообработанного (ПМПШ ≈ 10 масс.%) 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 масс.%) 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. Пропанты 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 пропанта по приведенному примеру осуществления изобретения приведены в 8 строке таблицы.

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

**Шихта для изготовления керамического
пропанта и пропант**

Таблица. Характеристики керамического пропанта

№ п/п	Состав шихты, масс.%	Содержание MgO, масс.%	Водопоглощение, масс.%
1. Патент РФ 2744130 (пример 8)	Обоженный серпентинит + кварцевый песок 100	31	2,1
2. патент РФ 2646910 (пример 2)	Обоженный 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 группы изобретений

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

микроклин	0,1 – 15
магнийсиликатный компонент и кварц	остальное.

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

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ

(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202291244**А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:**C09K 8/80 (2006.01)
C04B 35/20 (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)
C09K 8/80, C04B 35/16, 35/20, 35/622-35/638Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
Espacenet, ЕАПАТИС, ЕРОQUE Net, Reaxys, Google**В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ**

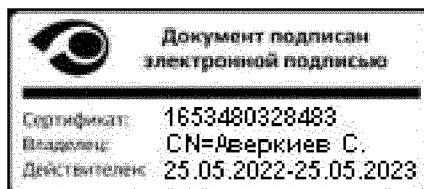
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 2563853 C9 (ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ФОРЭС") 18.03.2021, формула	1-2
A	RU 2744130 C2 (ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ФОРЭС") 02.03.2021, формула, реферат, таблица	1-2
A	RU 2646910 C1 (ШМОТЬЕВ СЕРГЕЙ ФЁДОРОВИЧ и др.) 12.03.2018	1-2
A	US 2016/0053162 A1 (BAL TIC CERAMICS S.A.) 25.02.2016	1-2
A	CN 103449806 A (YANG SONG) 18.12.2013	1-2

 последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники
«D» - документ, приведенный в евразийской заявке
«Е» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее
«О» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.
"Р" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения
«Х» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности
«У» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории
«&» - документ, являющийся патентом-аналогом
«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: 27 октября 2022 (27.10.2022)

Уполномоченное лицо:
Начальник Управления экспертизы

С.Е. Аверкиев