



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010122755/03, 03.06.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.06.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.06.2010

(45) Опубликовано: 27.12.2011 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2235703 С1, 10.09.2004. RU 2235702
С2, 10.09.2004. RU 2163227 С1, 20.10.2001. RU
2191169 С1, 20.10.2002. US 4725390 А,
16.02.1988.

Адрес для переписки:

620026, г.Екатеринбург, а/я 727, Б.С.
Оборину, рег. № 784

(72) Автор(ы):

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

(73) Патентообладатель(и):

**Общество с ограниченной
ответственностью "ФОРЭС" (RU)****(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛЕГКОВЕСНОГО МАГНИЙСИЛИКАТНОГО ПРОППАНТА И ПРОППАНТ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к нефтегазодобывающей промышленности, а именно к технологии изготовления проппантов, предназначенных для использования в качестве расклинивающих агентов при добыче нефти или газа методом гидравлического разрыва пласта - ГРП. В способе изготовления легковесного магнийсиликатного проппанта, включающем термообработку магнийсодержащего компонента - источника оксида магния, совместный помол его с кремнеземсодержащим компонентом, грануляцию полученной шихты, обжиг полученных гранул и их рассев, шихта

содержит (в пересчете на прокаленное вещество), мас. %: SiO₂ 64-72, MgO 11-18, природные примеси - остальное, а термообработку осуществляют при температуре не более 1080°С. Легковесный магнийсиликатный проппант, характеризующийся тем, что он получен указанным выше способом. Изобретение развито в зависимых пунктах формулы изобретения. Технический результат - снижение насыпного веса проппанта при одновременном увеличении его прочности, а также увеличение прочности гранул-сырца. 2. н. и 6 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

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

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2010122755/03, 03.06.2010**

(24) Effective date for property rights:
03.06.2010

Priority:

(22) Date of filing: **03.06.2010**

(45) Date of publication: **27.12.2011 Bull. 36**

Mail address:

**620026, g.Ekaterinburg, a/ja 727, B.S. Oborinu,
reg. № 784**

(72) Inventor(s):

**Plotnikov Vasilij Aleksandrovich (RU),
Rozhkov Evgenij Vasil'evich (RU),
Pejchev Viktor Georgievich (RU),
Shmot'ev Sergej Fedorovich (RU),
Pliner Sergej Jur'evich (RU),
Sychev Vjacheslav Mikhajlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju
"FOREhS" (RU)**

(54) PROCEDURE FOR PREPARATION OF LIGHT-WEIGHT MAGNESIUM-SILICATE PROPPING AGENT AND PROPPING AGENT

(57) Abstract:

FIELD: gas and oil production.

SUBSTANCE: according to procedure for preparation of light-weight magnesium-silicate propping agent including heat treatment of magnesium containing component - source of magnesium oxide, combined mixture with silica-containing component, granulation of produced charge, produced granules roasting and their spread, charge contains (in terms of calcinated substance) wt %: SiO₂ 64-72, MgO 11-18, natural additives - the

rest. Heat treatment is performed at temperature not over 1080°C. The distinguished feature of this light weight magnesium-silicate propping agent is its production by means of the above said procedure. The invention is developed in dependent points of formula.

EFFECT: reduced loose weight of propping agent at simultaneous increased strength, and increased strength of granules-raw product.

8 cl, 2 ex, 1 tbl

Изобретение относится к нефтегазодобывающей промышленности, а именно к технологии изготовления проппантов, предназначенных для использования в качестве расклинивающих агентов при добыче нефти или газа методом гидравлического разрыва пласта - ГРП.

5 Проппанты прочные сферические гранулы, удерживающие трещины ГРП от смыкания под большим давлением и обеспечивающие необходимую
производительность нефтяных и/или газовых скважин путем обеспечения в пласте
проводящего канала. Наиболее применяемыми являются керамические проппанты,
10 поскольку по основным техническим характеристикам они выгодно отличаются от
других типов расклинителей, применяемых для ГРП. Однако по экономическим
соображениям их использование ограничивается, и в больших объемах применяют
окатанный кварцевый песок с полимерным покрытием. В этой связи актуален поиск
15 дешевых природных сырьевых материалов, обеспечивающих приемлемые
эксплуатационные характеристики проппантов. Особое внимание привлекают
магнийсиликатные проппанты, сырьем для которых может служить до 15%
составляющих земной коры. Причем использование магнийсиликатного сырья
позволяет получать проппант с низким насыпным весом. Снижение плотности
20 проппанта позволяет использовать жидкость ГРП, применяемую для заполнения
трещин проппантом, имеющую более низкую вязкость, что сокращает стоимость этой
жидкости, а также снижает вероятность того, что жидкость ГРП, остающаяся в
пласте, блокирует поток нефти и газа, мешая им подойти к скважине. Уменьшение
плотности проппанта облегчает и удешевляет процесс закачки проппанта в скважину,
25 а сам проппант может глубже проникать в трещину, тем самым увеличивая
производительность нефтяной или газовой скважины.

Известны способ изготовления легковесного проппанта из метасиликата кальция
и/или магния, включающий последовательно измельчение, смешивание с
30 модифицирующими и спекающими добавками, например оксидом титана, силикатом
циркония, гранулирование до насыпного веса сырых гранул не менее $1,2 \text{ г/см}^3$ и обжиг
при температуре $1215\text{-}1290^\circ\text{C}$, и, соответственно, проппант, полученный этим
способом. (Патент РФ №2235702, опубл. 10.09 2004.)

35 Недостатком известного способа и проппанта являются низкие размолотоспособность и вяжущие свойства метасиликата и как результат - недостаточно
высокая прочность, из-за чего при подаче материала на сушку и обжиг он частично
разрушается, что приводит к большому пылеобразованию и снижению прочности
проппанта, для компенсации чего необходимо использование дорогостоящих клеящих
40 и спекающих добавок, что, в свою очередь, удорожает производство. Кроме того,
недостатком является значительный насыпной вес получаемого проппанта.

Наиболее близкими к заявленному способу и проппанту являются способ
изготовления легковесного магнийсиликатного проппанта из магнийсиликатного
материала на основе форстерита с содержанием последнего 55-80%, включающий
45 обжиг при температуре не менее 1070°C серпентинитового щебня, а затем
последовательно измельчение его с добавкой трепела, гранита, золы - унос,
гранулирование шихты и обжиг при температуре $1150\text{-}1350^\circ\text{C}$, и, соответственно,
проппант, полученный этим способом. (Патент РФ №2235703, опубл. 10.09 2004.)

50 Недостатком полученного проппанта является невысокая механическая прочность
и высокий насыпной вес, связанные с тем, что основной кристаллической фазой
является форстерит. Другим недостатком является необходимость в двукратном
высокотемпературном обжиге основной массы материала, что увеличивает его

стоимость.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является снижение насыпного веса обожженных гранул проппанта при одновременном увеличении их прочности, а также увеличение прочности гранул сырца.

Поставленная задача решается тем, что в способе изготовления легковесного магнийсиликатного проппанта, включающем термообработку магнийсодержащего компонента - источника оксида магния, совместный помол его с кремнеземсодержащим компонентом, грануляцию полученной шихты, обжиг полученных гранул и их рассев, шихта содержит (в пересчете на прокаленное вещество), мас. %:

SiO₂ 64-72

MgO 11-18

природные примеси - остальное,

а термообработку осуществляют при температуре не более 1080°C.

Поставленная задача решается также тем, что легковесный магнийсиликатный проппант характеризуется тем, что он получен указанным выше способом.

Причем в качестве указанного магнийсодержащего компонента используют, по крайней мере, один из группы: серпентинит, брусит, каустический магнезит, тальк, в качестве компонентов используют серпентинитовый щебень и кварцполевошпатный песок при следующем их соотношении, мас. %: серпентинитовый щебень 30-40, кварцполевошпатный песок 60-70, а обжиг осуществляют при температуре 1140-1190°C.

В качестве материала - источника оксида магния, можно использовать брусит, серпентинит, каустический магнезит, тальк или их смеси при соблюдении вышеуказанного химического состава шихты. Однако применение серпентинита является предпочтительным, поскольку в композициях, имеющих свободный оксид магния, во время термообработки - спекающего обжига, наряду с метасиликатом магния и кремнеземом образуется низкопрочная фаза форстерита.

В качестве кремнеземсодержащего компонента возможно использование разнообразных видов кремнеземсодержащих материалов, таких как различные кварцсодержащие пески, кремнеземистые породы, кремнеземистые отходы промышленности. Предпочтительным является использование кварцполевошпатного песка, кварцевого песка.

Серпентинитовые щебни и кварцполевошпатные пески различных месторождений несколько отличаются по химическому составу, поэтому основными факторами, влияющими на характеристики проппанта, являются соотношение компонентов шихты и соотношение MgO /SiO₂ в проппанте. Содержащиеся в шихте природные примеси - Al₂O₃, Na₂O, K₂O, Fe₂O₃ и другие, не оказывают определяющего влияния на свойства продукта, получаемого в рамках заявляемого технического решения.

Было установлено, что измельченная физическая смесь высушенных, как правило, до остаточного содержания воды не более 3% кварцполевошпатного песка и подвергнутого термообработке при температуре не более 1080°C серпентинита, взятых в заявленном соотношении, обладает выраженными вяжущими свойствами. В результате этого значительно повышается прочность проппанта-сырца, а также практически отсутствует пыление при его расसेве и обжиге во вращающейся печи. Качество грануляции масс на основе частично гидратированных силикатов магния значительно выше - повышается сферичность и округлость как сырых, так и обожженных гранул, что в конечном итоге влияет на улучшение прочностных

характеристик проппанта. При использовании серпентинита, термообработанного при температуре не более 1080°C, удастся избежать значительной рекристаллизации зерен материала при спекающем обжиге. Кроме того, применение частично гидратированных силикатов магния позволяет оптимизировать помол исходных компонентов - такие гидратированные материалы размалываются в 3-4 раза быстрее, чем их кальцинированные аналоги или специально подготовленные спеки смеси компонентов. В результате на грануляцию подаются более однородные смеси с развитой поверхностью. Высокая однородность смеси позволяет снизить температуру обжига проппанта-сырца до 1140-1190°C. Низкие температуры обжига и высокая однородность смеси дали неожиданный результат - после обжига проппантов в структуре керамики практически отсутствует фаза форстерита (менее 5%), снижающая эксплуатационные характеристики проппанта. Увеличение температуры термообработки исходного магнийсодержащего компонента выше 1080°C приводит к ухудшению вышеперечисленных параметров.

Обжиг гранул проппанта-сырца при температуре ниже 1140°C приводит к тому, что материал остается существенно недожженным и имеет низкую прочность, а увеличение температуры обжига выше 1190°C вызывает образование большого количества спеков и повышает содержание в керамике низкопрочных фаз форстерита и протоэнстатита.

Снижение насыпного веса гранул обожженного проппанта обусловлено составом материала, предполагающим пониженное содержание силиката магния. Увеличение содержания серпентинита свыше 40 мас.% (MgO более 18%) и уменьшение количества кварцполевошпатного песка менее 60 мас.% (SiO₂ менее 64%) приводит к увеличению насыпной плотности проппанта. При содержании серпентинита менее 30 мас.% (MgO менее 11%), а кварцполевошпатного песка более 70 мас.% (SiO₂ более 72%) материал имеет узкий температурный интервал спекающего обжига гранул проппанта-сырца, в результате чего образуется значительное количество спеков.

По заявленному способу получен проппант, обладающий значительной прочностью при малом насыпном весе. Заявленный способ позволяет реализовать механизм трансформационного упрочнения, основанный на фазовом превращении клиноэнстатита, образующегося в керамике при спекающем обжиге. Структура гранул представляет собой стеклофазу переменного состава с распределенными внутри нее микрочастицами клиноэнстатита моноклинной сингонии, которые при приложении внешней нагрузки трансформируются в ромбические. Развивающаяся внутри гранулы трещина, встречая на своем пути моноклинную частицу клиноэнстатита, теряет часть энергии на моноклинно-ромбический переход, в результате чего возрастает сопротивляемость материала действию разрушающей нагрузки. Причем, чем меньше размер частиц, испытывающих полиморфное превращение, тем большее их количество находится в единице объема материала, а следовательно, и в зоне распространения трещины.

Осуществление изобретения

Пример 1.

Высушенные до влажности 3% кварцполевошпатный песок и серпентинитовый щебень, предварительно подвергнутый термообработке, в соотношении щебень - 35 мас.%, песок - 65 мас.% подавали на совместный помол в лабораторную вибромельницу и измельчали до фракции 40 мкм и менее (остаток на сите №004 менее 1%). Затем смесь гранулировали. У полученных гранул фракции 40/70 меш измеряли прочность проппанта-сырца, оцениваемую как разрушающую нагрузку,

приложенную к единичной грануле и выраженную в граммах. Проппант-сырец обжигали при температуре 1150°C и рассеивали. У обожженного проппанта определяли насыпной вес и прочность гранул по общепринятой методике ISO 13503-2: 2006(E). Кроме того, были изготовлены пробы проппанта с различным соотношением высушенного указанного песка и серпентинитового щебня, причем щебень был предварительно термообработан при различных температурах.

Пример 2.

Высушенные до влажности 3% кварцполевошпатный песок - 85 мас.% и каустический магнезит - 15 мас.% подавали на совместный помол в лабораторную вибромельницу и измельчали до фракции 40 мкм и менее (остаток на сите №004 менее 1%). Затем смесь гранулировали. У полученных гранул фракции 40/70 меш измеряли прочность проппанта-сырца, оцениваемую как разрушающую нагрузку, приложенную к единичной грануле и выраженную в граммах. Проппант-сырец обжигали при температуре 1130°C и рассеивали. У обожженного проппанта определяли насыпной вес и прочность гранул по общепринятой методике ISO 13503-2: 2006(E).

Результаты измерений приведены в таблице.

Таблица 1.					
Результаты проведенных измерений					
№п/п	Состав шихты, мас.%	Температура термообработки компонентов шихты, °С	Прочность проппанта-сырца, г	Насыпной вес обожженного проппанта, г/см ³	Разрушаемость обожженного проппанта, % при 10000 psi.
1	Форстеритовый проппант по патенту РФ №2235703	1100	11	1.6	4.3
2	Проппант на основе метасиликата магния по патенту РФ №2235702	1100	14	1.5	3.7
3	Серпентинитовый щебень - 30, кварцполевошпатный песок - 70 (MgO≈11, SiO ₂ ≈72, примеси - 17)	900	28	1.42	1.3
4	Серпентинитовый щебень - 35, кварцполевошпатный песок - 65 (MgO≈15, SiO ₂ ≈67, примеси - 18)	1000	26	1.42	1.4
5	Серпентинитовый щебень - 40, кварцполевошпатный песок - 60 (MgO≈18, SiO ₂ ≈64, примеси - 18)	1080	24	1.42	1.5
6	Серпентинитовый щебень - 25, кварцполевошпатный песок - 75 (MgO≈10, SiO ₂ ≈73, примеси - 18)	1080	17	образуются спекы пропанта	-
7	Серпентинитовый щебень - 45, кварцполевошпатный песок - 55 (MgO≈19, SiO ₂ ≈63, примеси - 18)	1080	19	1.51	2.3
8	Серпентинитовый щебень - 35, кварцполевошпатный песок - 65 (MgO≈15, SiO ₂ ≈67, примеси - 18)	сушка до влажности 3%	38	1.42	1.0
9	Серпентинитовый щебень - 35, кварцполевошпатный песок - 65 (MgO≈15, SiO ₂ ≈67, примеси - 18)	250	36	1.42	1.1
10	Серпентинитовый щебень - 35, кварцполевошпатный песок - 65 (MgO≈15, SiO ₂ ≈67, примеси - 18)	600	33	1.42	1.2
11	Серпентинитовый щебень - 35, кварцполевошпатный песок - 65 (MgO≈15, SiO ₂ ≈67, примеси - 18)	1100	14	1.45	2.5
12	Каустический магнезит - 15, кварцполевошпатный песок - 85 (MgO≈15, SiO ₂ ≈69, примеси - 16)	-	18	1.43	1.8

Анализ данных таблицы показывает, что заявляемые способ изготовления легковесного магнийсиликатного проппанта и проппант позволяют получать продукт (примеры 3-5, 8-10), обладающий повышенной прочностью проппанта-сырца, а также меньшим насыпным весом и большей прочностью обожженного проппанта по сравнению с известными аналогами.

Формула изобретения

1. Способ изготовления легковесного магнийсиликатного проппанта, включающий термообработку магнийсодержащего компонента - источника оксида магния, совместный помол его с кремнеземсодержащим компонентом, грануляцию полученной шихты, обжиг полученных гранул и их рассев, отличающийся тем, что шихта содержит (в пересчете на прокаленное вещество), мас. %:

SiO ₂	64-72
MgO	11-18
природные примеси остальное,	

а термообработку осуществляют при температуре не более 1080°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве указанного магнийсодержащего компонента используют, по крайней мере, один из группы: серпентинит, брусит, каустический магнезит, тальк.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве компонентов используют серпентинитовый щебень и кварцполевошпатный песок при следующем их соотношении, мас. %:

серпентинитовый щебень	30-40
кварцполевошпатный песок	60-70

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что обжиг осуществляют при температуре 1140-1190°C.

5. Легковесный магнийсиликатный проппант, характеризующийся тем, что он получен способом по п.1.

6. Проппант по п.5, отличающийся тем, что в качестве указанного магнийсодержащего компонента используют по крайней мере один из группы: серпентинит, брусит, каустический магнезит, тальк.

7. Проппант по п.5, отличающийся тем, что в качестве компонентов используют серпентинитовый щебень и кварцполевошпатный песок при следующем их соотношении, мас. %:

серпентинитовый щебень	30-40
кварцполевошпатный песок	60-70

8. Проппант по п.5, отличающийся тем, что обжиг осуществляют при температуре 1140-1190°C.