



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004126647/03, 02.09.2004

(24) Дата начала действия патента: 02.09.2004

(45) Опубликовано: 27.12.2005 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 4944905 A, 31.07.1990.
RU 2203248 C1, 27.04.2003.
RU 2166079 C1, 27.04.2001.
RU 2096603 C1, 20.11.1997.
RU 2133716 C1, 27.07.1999.
RU 2098618 C1, 10.12.1997.
RU 2140874 C1, 10.11.1999.
SU 825133 A, 30.04.1981.
SU 812705 A, 15.03.1981.
RU 2125016 C1, 20.01.1999.
US 6632527 A, 14.10.2003.
US 4427068 A, 24.01.1984. US 4068718 A, 17.01.1978.

Адрес для переписки:

174411, Новгородская обл., г. Боровичи, ул.
Международная, 1, ОАО "Боровичский комбинат
огнеупоров", техническому директору В.П.
Мигалю

(72) Автор(ы):

Можжерин В.А. (RU),
Сакулин В.Я. (RU),
Мигаль В.П. (RU),
Новиков А.Н. (RU),
Салагина Г.Н. (RU),
Штерн Е.А. (RU),
Симановский Б.А. (RU),
Розанов О.М. (RU)

(73) Патентообладатель(ли):

Открытое акционерное общество "Боровичский
комбинат огнеупоров" (RU)

(54) ПРОППАНТ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к производству проппантов, расклинивающих гранул, применяемых при добыче нефти и газа методом гидравлического разрыва пласта. Техническим результатом является получение проппантов комбинированного состава из доступных материалов - отходов производств без усложнения существующей технологии получения проппантов, что позволяет значительно расширить сырьевую базу производства проппантов. Проппант, используемый при добыче нефти и газа методом гидравлического разрыва пласта, полученный из спеченного двухкомпонентного алюмосиликатного сырья в виде гранул, с плотностью 2,2-3,0 г/см³ и размерами 0,2-2,5 мм, состоящих из ядра и оболочки, в котором один из компонентов алюмосиликатного сырья, образующий ядро гранулы - низкоглиноземистое вещество, содержащее менее 30,0 мас.% оксида алюминия, -

зола от сжигания углей, предварительно обожженные каолин, нефелин, нефелиновый сиенит, полевой шпат, сланец или шламовые отходы глиноземного производства, а другой компонент алюмосиликатного сырья, образующий оболочку гранулы - высокоглиноземистое вещество, содержащее более 70,0 мас.% оксида алюминия - глиноземная пыль электрофильтров печей кальцинации гидроксида алюминия, промышленный глинозем, предварительно обожженные боксит, отработанные катализаторы на основе активной формы оксида алюминия. Причем содержание в общей массе сырья составляет, мас.%: низкоглиноземистого вещества 50,0-95,0, высокоглиноземистого вещества 5,0-50,0. В способе получения проппанта из двухкомпонентного алюмосиликатного сырья, включающем гранулирование при добавлении связующего компонента в смесителе-грануляторе с вращающейся с постоянной скоростью

тарельчатой чашей и роторной мешалкой, скорость вращения которой изменяют в зависимости от стадии грануляции, сушку, рассев высушенных гранул, обжиг гранул во вращающейся печи, рассев обожженных гранул на товарные фракции, при получении указанного выше проппанта на первой стадии грануляции используют низкоглиноземистое вещество, а после образования гранул с размерами 0,15-2,0 мм на второй стадии грануляции в гранулятор добавляют высокоглиноземистое вещество и продолжают грануляцию до образования гранул с размерами 0,2-2,5 мм. Причем осуществляют предварительный обжиг низкоглиноземистого вещества - каолина, нефелина, нефелинового сиенита, полевого шпата, сланца или шламовых отходов глиноземного производства при

температуре 700-1200°C, а высокоглиноземистого вещества - отработанных катализаторов на основе активной формы оксида алюминия, боксита - при температуре 700-1400°C, возможно, тонкий помол низкоглиноземистого и высокоглиноземистого вещества, обжиг высушенных гранул - при температуре 1100-1600°C, используют для грануляции связующий компонент в виде водной суспензии органического связующего - карбометилцеллюлозы, метилцеллюлозы, лигносульфатов технических или водной суспензии глины, концентрация связующего компонента в водной суспензии составляет 1,0-10,0 мас.%, а количество добавляемой водной суспензии в процессе грануляции - 10,0-40,0 мас.% от массы исходной шихты. 2 н. и 7 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 2 6 7 0 1 0 C 1

RU 2 2 6 7 0 1 0 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2004126647/03, 02.09.2004**

(24) Effective date for property rights: **02.09.2004**

(45) Date of publication: **27.12.2005 Bull. 36**

Mail address:

**174411, Novgorodskaja obl., g. Borovichi,
ul. Mezhdunarodnaja, 1, OAO "Borovichskij
kombinat ogneuporov", tekhnicheskomu
direktoru V.P. Migalju**

(72) Inventor(s):

**Mozhzerin V.A. (RU),
Sakulin V.Ja. (RU),
Migal' V.P. (RU),
Novikov A.N. (RU),
Salagina G.N. (RU),
Shtern E.A. (RU),
Simanovskij B.A. (RU),
Rozanov O.M. (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Borovichskij kombinat ogneuporov" (RU)**

(54) PROPPANT AND A METHOD FOR MANUFACTURING THEREOF

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas production.

SUBSTANCE: invention relates to production of proppants, i.e. splitting granules, used in oil and gas production via breakdown way. Proppant of invention is obtained from caked two-component aluminosilicate fees in the form of granules with density 2.2-3.0 g/cm³ and 0.2-2.5 mm in size consisting of nucleus and shell, wherein one of components of aluminosilicate feed, which forms granule nucleus is a low-alumina substance containing less than 30% of alumina: coal combustion ashes, preliminarily fired kaolin, nepheline, nepheline syenite, feldspar, shale, or alumina production slime waste, and other component of aluminosilicate feed, which forms granule shell, is a high-alumina substance containing above 70% alumina: alumina dust of electrofilters of aluminum hydroxide calcination furnaces, industrial alumina, preliminarily fired bauxite, and exhausted catalysts based on active alumina form. Feed contains 50.0-95.0% low-alumina substance and 5.0-50.0% high-alumina component. In a method for production of proppant from two-component feed including (i) granulation upon addition of binding component in mixer-granulator provided with plate cup rotating at constant speed and rotor-type stirrer whose

rotation speed is varied in dependence of granulation stage, (ii) drying, (iii) sizing of fired granules, (iv) firing of granules in rotary furnace, and (v) sizing of fired granules to form commercial fractions, when obtaining above-indicated proppant, low-alumina substance is used in the first granulation stage and, after granules 0.15-2.0 mm in size are formed, second granulation stage comprises addition of high-alumina substance into granulator followed by further granulation until granules 0.2-2.5 mm in size are obtained. Preliminary firing of low-alumina substance (as defined above) is carried out at 700-1200°C and the same of high-alumina substance (as defined above) at 700-1400°C. Firing of dried granules is effected at 1100-1600°C. Binding substance is used in the form of aqueous suspension of an organic binder (carboxymethylcellulose, methylcellulose, low-grade lignosulfates) of aqueous suspension of clay, wherein concentration of suspended binder is 1.0-10.0%. Aqueous suspension is added during granulation process in amounts 10.0 to 40.0% of the weight of initial feed.

EFFECT: enabled production of proppants from accessible raw materials (production wastes) without complication of existent technology.

9 cl, 1 tbl, 14 ex

Изобретение относится к производству проппантов, расклинивающих гранул, применяемых при добыче нефти и газа методом гидравлического разрыва пласта.

Гидравлический разрыв пласта - наиболее прогрессивный способ добычи нефти и газа, позволяющий значительно увеличить производительность скважин. Сущность метода гидравлического разрыва пласта заключается в закачивании под большим давлением вязкой жидкости в нефте- и газоносные пласты, в результате чего в пласте образуется трещина, в которую проникает жидкость. Для сохранения трещин в разомкнутом состоянии в закачиваемую жидкость добавляют сферические гранулы (проппанты), которые, проникая с жидкостью в трещину и заполняя ее, создают прочный расклинивающий каркас с высокой проницаемостью для нефти и газа. Проппанты отличаются способностью выдерживать высокие пластовые давления и противостоять агрессивной среде (кислые газы, солевые растворы) при высоких температурах. В качестве исходных материалов для производства проппантов в зависимости от условий их применения использовали кварцевый песок, бокситы, каолины, оксиды алюминия и циркония, различные алюмосиликатные виды сырья. В патенте США №4668645 автор предлагает получать проппанты из кальцинированного при 1000°C боксита. В патенте США №4879181 авторы используют смесь боксита и каолина для придания исходной массе пластичности, что улучшает сферичность и округлость полученных проппантов. В патенте РФ №2140874 авторы предлагают особый режим обжига проппантов из каолина, содержащего 30,0-42,5 мас.% оксида алюминия. Для предотвращения выноса проппантов во время эксплуатации скважины авторы патента США №591693 предлагают получение проппантов с синтетическим покрытием. Известен Патент США №6632527, в котором предлагаются композиционные проппанты, состоящие из наполнителя, связующего и покрытые поверхностной пленкой. Проппанты с синтетическим гидрофобным покрытием, предотвращающим обводнение скважин, предлагают авторы патента РФ №2180397.

Наиболее близким по совокупности признаков к данному изобретению (прототипом) является патент США №4944905. Авторы данного патента предлагают двухслойные проппанты, внутренняя часть которых состоит из алюмосиликатного вещества, отличающегося достаточно низкой температурой плавления, а периферийная часть с высокой концентрацией оксида алюминия содержит глинозем. В качестве вещества с низкой температурой плавления и способного образовывать при охлаждении стеклофазу предлагают использовать нефелиновые сиениты. Согласно данному патенту вначале проводят грануляцию смеси предварительно обожженного нефелинового сиенита и мелкодисперсного глинозема при добавлении воды и связующего компонента. После сушки полученные гранулы перемешивают с мелкодисперсным глиноземом для предотвращения при последующем обжиге спекания гранул между собой и припекания к стенкам обжиговой печи. Обжиг во вращающейся печи проводят при температуре, близкой к температуре плавления нефелинового сиенита. После данного обжига гранулы обдувают в потоке воздуха для удаления несспекшегося глинозема. Затем следует повторный обжиг во вращающейся печи при более высокой температуре при повторном добавлении глинозема. Во время этого повторного обжига достигается более толстый поверхностный слой глинозема, что должно, по мнению авторов, обеспечить достаточную прочность полученных проппантов.

Недостатком прототипа является довольно сложная многоступенчатая технология производства проппантов с двумя энергоемкими процессами обжига гранул во вращающейся печи. Такая многоступенчатость технологии с повторным обжигом объясняется тем, что авторы прототипа проводят спекание двух материалов, имеющих значительную разницу в температурах спекания и плавления. Лишь постадийным спеканием с соответствующим повышением температуры им удастся получить желаемую толщину глиноземного слоя в обожженных проппантах. Данный недостаток позволяет устранить проппанты, полученные согласно предлагаемому изобретению. Задачей изобретения является получение проппантов комбинированного состава из доступных материалов (отходов производств) без усложнения существующей технологии

производства пропантов. Решение данной задачи позволяет значительно расширить сырьевую базу производства пропантов, не снижая их конкурентную способность.

Поставленная задача решается тем, что пропант, используемый при добыче нефти и газа методом гидравлического разрыва пласта, полученный на основе спеченного
5 двухкомпонентного алюмосиликатного сырья в виде гранул с плотностью 2,2-3,0 г/см³ и размерами 0,2-2,5 мм, состоящих из ядра и оболочки, содержит в качестве одного из компонентов алюмосиликатного сырья, образующего ядро гранулы - низкоглиноземистое
10 вещество - золу от сжигания углей, а в качестве другого компонента алюмосиликатного сырья, образующего оболочку гранулы - высокоглиноземистое вещество - отработанные катализаторы.

Сочетание таких материалов, как зола углей и отработанные глиноземсодержащие катализаторы, позволяет проводить процесс спекания гранул в одну стадию, т.к. минералогический состав золы определяет широкий диапазон температур ее спекания -
15 1100-1600°C, а активная форма оксида алюминия, составляющего основу отработанных катализаторов, отличается высокими значениями удельной поверхности и поверхностной энергией, что ускоряет твердофазовый процесс спекания в вышеуказанном интервале температур.

Во время сжигания углей зольная составляющая подвергается термической обработке в интервале температур 1100-1600°C за короткий промежуток времени. При быстром нагреве
20 в присутствии углерода основные стадии термического превращения минералов, составляющих зольную (минеральную) часть углей, такие как отщепление кристаллической воды, диссоциация карбонатов, превращение каолинита в муллит и кристобалит - происходят мгновенно и одновременно. Образующаяся зола представлена
25 мелкодисперсной кристаллической структурой, растворенной в стекломассе. Химический состав золы от сжигания углей Экибастузского месторождения следующий, мас. %: Al₂O₃ - 24,0-29,0; SiO₂ - 50,0-60,0; Fe₂O₃ - 1,5-7,0; CaO - 1,0-3,0; MgO - 0,5-1,5; Na₂O - 0,5-2,0; Ca₂O - 0,5-1,0. Золы тугоплавки, температура плавления 1150-1470°C. Зольные уносы, которые улавливают в электрофильтрах топок тепловых электростанций, как показали
30 исследования, состоят из мелких зерен, средний размер которых 5-7 мкм, а количество частиц с размерами более 0,064 мкм не превышает 10,0 мас. %. Учитывая то, что зола, уловленная в электрофильтрах, представляет собой обожженный мелкодисперсный порошок, она может без предварительной термообработки применяться для производства пропантов. Количество накапливающихся зол от сжигания углей тепловых электростанций
35 огромно и может служить дешевым сырьем для производства пропантов, при этом в известной степени решаются вопросы экологии.

Отработанные катализаторы представляют собой отходы процессов переработки нефти и газа, других химических производств. Наибольший интерес для производства пропантов
представляют катализаторы, изготовленные на основе активной формы оксида алюминия. Отработанные катализаторы процессов переработки газоконденсатов, таких как процесс
40 Клауса и Сульфрен-процесс, содержат 95,0-99,0 мас. % Al₂O₃. Активная форма оксида алюминия отличается как высокой удельной поверхностью - 300-500 г/м², так и высокой химической активностью за счет большой поверхностной концентрации свободных валентностей. Эти свойства отработанных катализаторов позволяют успешно их
45 использовать при спекании с алюмосиликатными материалами, имеющими различные температуры плавления и спекания. Учитывая необходимость утилизации отработанных катализаторов, их использование в качестве исходных материалов не только решает вопросы сырьевой базы производства пропантов, но и проблемы замкнутости нефтегазоперерабатывающей отрасли.

Поскольку зола углей не является легкоплавким алюмосиликатным веществом, ее
50 можно успешно применять как компонент ядра пропантов в сочетании с такими сырьевыми источниками, как высокоглиноземистые бокситы, глиноземная пыль электрофильтров печей кальцинации гидрооксида алюминия, промышленный глинозем, которые, согласно предлагаемому изобретению, составляют прочную оболочку пропантов.

При этом обжиг гранул является одностадийным непрерывным процессом. Следует отметить, что в сочетании с вышеперечисленными высокоглиноземистыми веществами могут быть использованы такие низкоглиноземистые компоненты ядра гранул, как каолины, в которых содержание оксидов щелочных металлов и оксидов железа не превышает 5,0 мас.%, т.е. температура плавления которых колеблется в интервале 1250-1450°C. Что касается таких низкоглиноземистых веществ, образующих ядро гранул, как нефелины, нефелиновые сиениты, полевые шпаты, сланцы или шламовые отходы глиноземного производства, температура плавления которых ниже 1300°C, в сочетании с ними могут быть использованы в качестве высокоглиноземистой оболочки пропантов лишь отработанные катализаторы процесса Клауса или Сульфрен- процесса. В этом случае процесс спекания гранул можно проводить при температурах около 1300°C, скорость и полнота процесса спекания будут обеспечены высокой химической активностью отработанных катализаторов.

В качестве связующего при грануляции двухкомпонентного алюмосиликатного сырья согласно данному изобретению используют водную суспензию органических веществ, которые обладают высокими адгезионными свойствами по отношению к алюмосиликатным источникам сырья. Из таких связующих веществ наиболее доступными и обладающими высокими адгезионными характеристиками являются карбометилцеллюлоза, метилцеллюлоза, лигносульфаты технические. Кроме органических связующих при грануляции успешно применяют водную суспензию глины. Согласно прототипу исходное сырье перед грануляцией увлажняют перемешиванием с водой, а затем при грануляции добавляют связующее в виде сухого порошка. По предлагаемому изобретению увлажнение сухого сырья производят при перемешивании добавлением водной суспензии связующего, при этом концентрация связующего компонента в водной суспензии составляет 1,0-10,0 мас.%. Такой способ грануляции, кроме его упрощения, позволяет более равномерно распределить связующее в перемешиваемой массе исходного материала и достичь прочного сцепления сырого материала.

Пропанты получают в высокоскоростном смесителе-грануляторе с центральной роторной мешалкой. Грануляцию проводят по технологии в соответствии с патентом РФ №2129987, характерной особенностью которой является увеличение скорости вращения роторной мешалки прямо пропорционально количеству введенного увлажнителя. Формирование центров (зародышей) грануляции начинается при увеличении влажности исходной шихты. Наличие жидкого компонента в шихте позволяет увеличить подвижность частиц, что дает возможность получить высокую плотность гранулируемой массы. С увеличением диаметра формируемых гранул необходимо увеличение усилия для уплотнения их структуры. Искомые силы, уплотняющие гранулы, возникают при высоких линейных скоростях движения частиц по траектории завихрения гранулируемой массы. Кроме того, необходимые структура и форма гранулы получаются за счет вращения ее вокруг собственной оси. Таким образом, составляющие вектора скорости, зависящие от скорости вращения роторной мешалки, определяют основные характеристики образующихся гранул и параметры процесса грануляции. Поэтому возможность изменения скорости вращения роторной мешалки пропорционально влажности шихты и в зависимости от стадии процесса грануляции является важным фактором.

Исходными материалами для производства пропантов являются зола от сжигания улей Экибастузского бассейна и отработанные катализаторы Сульфрен-процесса. Предварительный помол высушенной золы проводят в том случае, если в результате гранулометрического анализа установлено, что количество частиц с размерами более 0,063 мкм превышает 10,0 мас.%, а средний размер частиц больше 7 мкм. Отработанные катализаторы, которые обычно имеют форму гранул с диаметром 3-6 мм или цилиндров с диаметром 3-5 мм и длиной 4-7 мм, обжигают во вращающейся печи при температуре 700-1100°C для разложения кристаллогидратов и удаления летучих компонентов. Затем обожженные катализаторы измельчают в шаровой и трубной мельницах до средней крупности частиц 5-7 мкм. Измельченные исходные материалы поочередно подают на

грануляцию. Вначале в смеситель-гранулятор загружают золу, которую гранулируют при подаче 2-3% водной суспензии карбометилцеллюлозы и увеличении линейной скорости вращения лопаток роторной мешалки от 11,5-13,3 м/сек до 30,0-33,0 м/сек и образования гранул с размерами 0,15-2,0 мм. После чего в непрерывном процессе грануляции в смеситель-гранулятор загружают измельченные отработанные катализаторы Сульфрен-процесса и продолжают грануляцию в аналогичных условиях до образования гранул с размерами 0,2-2,5 мм. На заключительной стадии грануляции после прекращения подачи связующего в смеситель-гранулятор подают измельченный отработанный катализатор в количестве 10,0-15,0 мас.% от массы исходной шихты при низких оборотах роторной мешалки (11,5-13,3 м/сек). Подача измельченного отработанного катализатора без связующего на заключительной стадии грануляции позволяет стабилизировать размер образовавшихся гранул и получить более гладкую поверхность. Сырые гранулы выгружают, сушат в сушильном барабане при температуре 150-300°C, рассеивают на заданные фракции, обжигают во вращающейся печи при температуре 1300-1600°C, после чего обожженные гранулы рассеивают на товарные фракции.

Водную суспензию связующего приготавливают в обогреваемом реакторе с центральной мешалкой при 50-90°C, добавляя в воду соответствующие количества порошка связующего.

Полученные проппанты имеют плотность 2,3-2,5 г/см³, объемную плотность 1,5-1,7 г/см³, сферичность и округлость по Крумбейну и Слоссу 0,8-0,9. Данные проппанты обладают достаточной механической прочностью - количество разрушенных гранул с размерами 0,4-0,8 мм при давлении 69 МПа не превышает 10,0 мас.%, что соответствует требованиям международного стандарта API RP 60, и могут быть использованы при добыче нефти и газа методом гидравлического разрыва пласта.

В нижеприведенных примерах за 100% принята масса исходного сырья, состоящего из низкоглиноземистого и высокоглиноземистого материалов. Во всех примерах использован одинаковый связующий компонент - 3,0 % водная суспензия карбометилцеллюлозы.

Пример 1. Проппант, состоящий из ядра и оболочки, содержит в качестве низкоглиноземистого вещества, образующего ядро гранулы, золу от сжигания углей, содержащую, мас. %: Al₂O₃ - 27,2; SiO₂ - 62,8; Fe₂O₃ - 3,26; CaO - 1,18; MgO - 1,5; Na₂O - 0,5; K₂O - 0,5, C - 3,0; а в качестве высокоглиноземистого вещества, образующего оболочку гранулы, отработанные катализаторы Сульфрен процесса, содержащие, мас. %: Al₂O₃ - 96,2; CaO - 2,9; MgO - 0,6; Na₂O - 0,2; K₂O - 0,1. Содержание золы в общей массе исходной шихты составляет 50,0 мас.%. Отработанные катализаторы обжигают во вращающейся печи при температуре 700°C, после чего измельчают в шаровой мельнице до крупности менее 1,5 мм. Тонкий помол отработанных катализаторов проводят в трубной мельнице до средней крупности частиц 5 мкм. Аналогичному помолу в трубной мельнице подвергают золу. Первоначально 150 кг измельченной золы загружают в смеситель-гранулятор Eirich с вращающейся с постоянной скоростью тарельчатой чашей (линейная скорость 1,5 м/сек) при скорости вращения роторной мешалки 13,0 м/сек. Затем в гранулятор вводят 40 кг приготовленной 3,0 мас.% водной суспензии карбометилцеллюлозы. Во время подачи связующего скорость вращения роторной мешалки увеличивают до 32 м/сек. При этой скорости вращения грануляцию проводят в течение 1,5 минуты до образования гранул с размерами 0,15-2,0 мм. После чего в гранулятор загружают 150 кг измельченных отработанных катализаторов и продолжают грануляцию при подаче связующего в количестве 40 кг 3,0 мас.% водной суспензии карбометилцеллюлозы при увеличении скорости вращения роторной мешалки до 32 м/сек. Через 1,5 минуты грануляции после прекращения подачи связующего и снижения скорости вращения роторной мешалки до 13,0 м/сек в смеситель-гранулятор подают 40 кг измельченного отработанного катализатора. Вращение чаши и роторной мешалки в данных условиях продолжают 2 минуты до формирования хорошо окатанных гранул с размерами 0,2-2,5 мм. Полученные гранулы сушат во вращающемся сушильном барабане при температуре 180-200°C. Высушенные гранулы после отсева заданной фракции обжигают

во вращающейся печи при температуре 1500°C. Обожженные проппанты с плотностью 2,6 г/см³ и насыпным весом 1,7 г/см³ рассеивают на товарные фракции.

Характеристика проппантов фракции 0,4-0,8 мм для всех примеров приведена в таблице.

5 Пример 2. Проппант, состоящий из ядра и оболочки, как в примере 1, отличающийся тем, что содержит в качестве низкоглиноземистого вещества, образующего ядро гранулы, золу от сжигания углей в количестве 95,0 мас.% от общей массы шихты.

10 Пример 3. Проппант, состоящий из ядра и оболочки, как в примере 1, отличающийся тем, что содержит в качестве низкоглиноземистого вещества, образующего ядро гранулы, золу от сжигания углей в количестве 45,0 мас.% от общей массы шихты.

Пример 4. Проппант, состоящий из ядра и оболочки, как в примере 1, отличающийся тем, что содержит в качестве низкоглиноземистого вещества, образующего ядро гранулы, золу от сжигания углей в количестве 97,0 мас.% от общей массы шихты.

15 Пример 5. Проппант, состоящий из ядра и оболочки, как в примере 1, отличающийся тем, что содержит в качестве низкоглиноземистого вещества, образующего ядро гранулы, золу от сжигания углей в количестве 70,0 мас.% от общей массы шихты.

20 Пример 6. Проппант, состоящий из ядра и оболочки, как в примере 5, отличающийся тем, что содержит в качестве высокоглиноземистого вещества, образующего оболочку гранулы, высокоглиноземистые бокситы, предварительно обожженные при 1350°C, содержащие, мас. %: Al₂O₃ - 71,3; SiO₂ - 16,9; Fe₂O₃ - 1,7; TiO₂ - 4,2; CaO - 0,6; MgO - 0,7; Na₂O - 0,6; K₂O - 0,5.

25 Пример 7. Проппант, состоящий из ядра и оболочки, как в примере 5, отличающийся тем, что содержит в качестве высокоглиноземистого вещества, образующего оболочку гранулы, глиноземную пыль электрофильтров печей кальцинации гидроксида алюминия, содержащую, мас. %: Al₂O₃ - 99,1; Fe₂O₃ - 0,35; Na₂O - 0,35; K₂O - 0,2.

Пример 8. Проппант, состоящий из ядра и оболочки, как в примере 5, отличающийся тем, что содержит в качестве высокоглиноземистого вещества, образующего оболочку гранулы, промышленный глинозем, содержащий, мас. %: Al₂O₃ - 99,5; Fe₂O₃ - 0,1; Na₂O - 0,3; K₂O - 0,1.

30 Пример 9. Проппант, состоящий из ядра и оболочки, как в примере 5, отличающийся тем, что содержит в качестве низкоглиноземистого вещества, образующего ядро гранулы, каолин, предварительно обожженный при 1350°C, содержащий, мас. %: Al₂O₃ - 29,5; SiO₂ - 65,7; Fe₂O₃ - 1,2; TiO₂ - 1,4; CaO - 0,5; MgO - 0,5; Na₂O - 0,8; K₂O - 0,7; а в качестве высокоглиноземистого вещества, образующего оболочку гранулы, отработанные катализаторы Сульфрен процесса, содержащие, мас. %: Al₂O₃ - 96,2; CaO - 2,9; MgO - 0,6; Na₂O - 0,2; K₂O - 0,1.

35 Пример 10. Проппант, состоящий из ядра и оболочки, как в примере 9, отличающийся тем, что содержит в качестве высокоглиноземистого вещества, образующего оболочку гранулы, высокоглиноземистые бокситы, предварительно обожженные при 1350°C, содержащие, мас. %: Al₂O₃ - 71,3; SiO₂ - 16,9; Fe₂O₃ - 1,7; TiO₂ - 4,2; CaO - 0,6; MgO - 0,7; Na₂O - 0,6; K₂O - 0,5.

40 Пример 11. Проппант, состоящий из ядра и оболочки, как в примере 9, отличающийся тем, что содержит в качестве высокоглиноземистого вещества, образующего оболочку гранулы, глиноземную пыль электрофильтров печей кальцинации гидроксида алюминия, содержащую, мас. %: Al₂O₃ - 99,1; Fe₂O₃ - 0,35; Na₂O - 0,35; K₂O - 0,2.

Пример 12. Проппант, состоящий из ядра и оболочки, как в примере 9, отличающийся тем, что содержит в качестве высокоглиноземистого вещества, образующего оболочку гранулы, промышленный глинозем, содержащий, мас. %: Al₂O₃ - 99,5; Fe₂O₃ - 0,1; Na₂O - 0,3; K₂O - 0,1.

50 Пример 13. Проппант, состоящий из ядра и оболочки, как в примере 5, отличающийся тем, что содержит в качестве низкоглиноземистого вещества, образующего ядро гранулы, нефелин, предварительно обожженные при 1100°C, содержащие, мас. %: Al₂O₃ - 28,3; SiO₂ - 52,0; Fe₂O₃ - 2,2; CaO - 2,3; MgO - 0,7; Na₂O + K₂O - 14,5; в качестве

высокоглиноземистого вещества, образующего оболочку гранулы, отработанные катализаторы Сульфрен процесса, содержащие, мас. %: Al_2O_3 - 96,2; CaO - 2,9; MgO - 0,6; Na_2O - 0,2; K_2O - 0,1; а высушенные гранулы после отсева заданной фракции обжигают во вращающейся печи при температуре 1300°C.

5 Пример 14. Проппант, состоящий из ядра и оболочки, как в примере 13, отличающийся тем, что содержит в качестве низкоглиноземистого вещества, образующего ядро гранулы, Кия-Шалтырские нефелиновые сиениты, предварительно обожженные при 1100°C, содержащие, мас. %: Al_2O_3 - 26,2; SiO_2 - 56,7; Fe_2O_3 - 2,4; CaO - 2,3; MgO - 0,4; Na_2O + K_2O - 12,0.

10 Проппанты, полученные в примерах 1-14, исследованы на основные показатели качества. Сферичность и округлость определяли по шкале Крумбейна и Слосса, где за 1,0 приняты сферичность и округлость идеальной сферы. Реакционную способность определяли растворением в смеси 12% HCl и 3% HF . Для сравнения свойств проппантов, полученных по предлагаемому изобретению, со свойствами проппантов, полученных в
15 условиях прототипа, приведены характеристики этих гранул в примере 15.

Таблица						
№ п.п.	Пикнометрическая плотность, г/см ³	насыпная плотность, г/см ³	округлость	сферичность	прочность (количество разрушенных частиц), мас. % при давлении 69 МПа	Растворимость в смеси кислот HCl и HF , мас. %
20 1	2,65	1,72	0,8	0,8	9,3	3,8
2	2,48	1,57	0,8	0,8	10,5	4,9
3	2,70	1,75	0,7	0,8	11,4	4,5
4	2,45	1,52	0,8	0,7	12,9	5,2
5	2,60	1,71	0,9	0,9	8,4	3,5
6	2,58	1,70	0,8	0,9	9,0	3,8
25 7	2,62	1,74	0,8	0,8	9,7	4,0
8	2,64	1,77	0,9	0,9	9,4	3,6
9	2,71	1,78	0,8	0,9	9,5	3,8
10	2,69	1,73	0,8	0,8	9,2	4,2
11	2,75	1,80	0,9	0,9	8,9	3,5
12	2,77	1,82	0,9	0,8	9,0	3,9
30 13	2,65	1,75	0,8	0,8	9,9	4,3
14	2,67	1,77	0,8	0,9	9,8	3,9
15	2,70	1,80	0,8	0,8	11,3	4,8

Как следует из приведенных данных, лучшими показателями качества обладают проппанты, полученные в условиях примера 5, т.е. проппанты, содержащие в качестве
35 низкоглиноземистого вещества, образующего ядро гранулы, золу от сжигания улей в количестве 70,0 мас. % от общей массы шихты, а в качестве высокоглиноземистого вещества, образующего оболочку гранулы, отработанные катализаторы Сульфрен процесса. Следует отметить, что и проппанты, полученные в условиях примеров 6-14, содержащие различные сочетания алюмосиликатных веществ и полученные по
40 предлагаемому способу, отвечают международным требованиям стандарта API RP 60 и могут быть использованы при добыче нефти и газа методом гидравлического разрыва пласта.

Формула изобретения

45 1. Проппант, используемый при добыче нефти и газа методом гидравлического разрыва пласта, полученный из спеченного двухкомпонентного алюмосиликатного сырья в виде гранул с плотностью 2,2-3,0 г/см³ и размерами 0,2-2,5 мм, состоящих из ядра и оболочки, отличающийся тем, что один из компонентов алюмосиликатного сырья, образующий ядро
50 гранулы, - низкоглиноземистое вещество, содержащее менее 30,0 мас. % оксида алюминия, - зола от сжигания углей, предварительно обожженные каолин, нефелин, нефелиновый сиенит, полевои шпат, сланец или шламовые отходы глиноземного производства, а другой компонент алюмосиликатного сырья, образующий оболочку гранулы, - высокоглиноземистое вещество, содержащее более 70,0 мас. % оксида

алюминия, - глиноземная пыль электрофильтров печей кальцинации гидрооксида алюминия, промышленный глинозем, предварительно обожженные боксит, отработанные катализаторы на основе активной формы оксида алюминия.

5 2. Проппант по п.1, отличающийся тем, что содержание низкоглиноземистого вещества в общей массе сырья составляет 50,0-95,0 мас. %.

3. Проппант по п.1, отличающийся тем, что содержание высокоглиноземистого вещества в общей массе сырья составляет 5,0-50,0 мас. %.

10 4. Способ получения проппанта из двухкомпонентного алюмосиликатного сырья, включающий гранулирование при добавлении связующего компонента в смесителе-грануляторе с вращающейся с постоянной скоростью тарельчатой чашей и роторной мешалкой, скорость вращения которой изменяют в зависимости от стадии грануляции, сушку, рассев высушенных гранул, обжиг гранул во вращающейся печи, рассев обожженных гранул на товарные фракции, отличающийся тем, что при получении проппанта по п.1 на первой стадии грануляции используют низкоглиноземистое вещество,
15 а после образования гранул с размерами 0,15-2,0 мм на второй стадии грануляции в гранулятор добавляют высокоглиноземистое вещество и продолжают грануляцию до образования гранул с размерами 0,2-2,5 мм.

20 5. Способ по п.4, отличающийся тем, что предварительный обжиг низкоглиноземистого вещества - каолина, нефелина, нефелинового сиенита, полевого шпата, сланца или шламовых отходов глиноземного производства - осуществляют при температуре 700-1200°C, а высокоглиноземистого вещества - отработанных катализаторов на основе активной формы оксида алюминия, боксита - при температуре 700-1400°C.

6. Способ по п.4, отличающийся тем, что осуществляют тонкий помол низкоглиноземистого и высокоглиноземистого вещества.

25 7. Способ по п.4, отличающийся тем, что для грануляции используют связующий компонент в виде водной суспензии органического связующего - карбометилцеллюлозы, метилцеллюлозы, лигносульфатов технических или водной суспензии глины.

30 8. Способ по п.4, отличающийся тем, что концентрация связующего компонента в водной суспензии составляет 1,0-10,0 мас. %, а количество добавляемой водной суспензии в процессе грануляции составляет 10,0-40,0 мас. % от массы исходной шихты.

9. Способ по п.4, отличающийся тем, что обжиг высушенных гранул ведут при температуре 1100-1600°C.

35

40

45

50