

# 含焦宝石的陶瓷支撑剂的制备及性能

赵 俊, 严春杰, 栾英伟, 吴红丹

(中国地质大学 材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074)

**摘要:**以铝矾土和焦宝石为原料,以锰粉为烧结助剂,制备高强度低密度支撑剂,并对相关性能进行研究。结果表明:随着铝矾土和焦宝石制备的陶瓷支撑剂配方中铝含量的不同,其最佳烧结温度范围略有不同,最佳的烧结时间也存在差异。在微观结构上,陶粒的强度主要由刚玉骨架提供,当铝含量降低时,陶粒中虽然会出现部分莫来石相,但并不会影响其性能,说明低铝含量铝矾土可用于制备刚玉-莫来石质陶粒支撑剂。

**关键词:**陶瓷支撑剂; 烧结温度; 焦宝石; 强度

中图分类号:TQ174.75<sup>+</sup>8.2 文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2010)03-0078-04

## Preparation of Proppants with Flint Clay and Their Properties

Zhao Jun, Yan Cunjie, Luan Yingwei, Wu Hongdan

(Materials Science and Chemical Engineering, China University of Geoscience, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Using the bauxite, flint clay and manganese powder as raw materials, the effects of sintering temperature and sintering time on compressive strength of ceramic proppants was researched. The results showed that while the aluminum content of ceramic proppants prepared by bauxite and flint clay changed, the best sintering temperature range and the optimum sintering time were slightly different. The proppant's strength was provided by the corundum framework in structure. When the aluminum content was lower, some mullite emerged, but it didn't affect the strength of the proppants, which indicated that the low-aluminum content bauxite and flint clay could be used to prepare corundum-mullite proppants.

**Key words:** ceramic proppant; sintering temperature; flint clay

随着石油资源的开采利用,油井的老化现象越来越严重。为了提高油井的后期开采能力,目前广泛运用了油井水力压裂技术<sup>[1]</sup>,其中支撑剂的使用起了重要的作用。现有的支撑剂主要分为石英砂与陶瓷支撑剂两种,由于天然石英日趋减少,所以利用低品位铝

矾土制备陶瓷支撑剂也成为了一个新的研究方向。本文中采用氧化铝含量较低的铝矾土制备陶瓷支撑剂,研究烧结温度和保温时间对陶瓷支撑剂抗压破碎率的影响,对低氧化铝含量铝矾土制备陶瓷支撑剂进行相关探索性研究。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

采用山西介休的铝矾土和河南巩义的焦宝石、锰粉。其主要化学组分如表 1 所示。

表 1 原料中的化学组分

Tab.1 Chemical compositions of raw materials

原料	w / %									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	烧失量
铝矾土	10.65	69.53	0.99	0.12	0.18	0.03	0.15	3.13		14.52
焦宝石	49.36	44.37	0.97	0.647	0.24	0.34	0.1	1.1		2.7
锰粉	36.34	2.31	0.33	0.23	0.64	0.16	0.24		55.42	4.43

### 1.2 实验仪器

快速研磨机,KNM 型,湘潭市仪器仪表有限公司;盘式造粒机,Y90S-b 型,上海雁泰机电有限公司;全自动压力测试机,WHY-300 型,上海华龙测试仪器有限公司;实验室电炉,SX2-12-16 型,武汉电炉实验炉厂;X 射线衍射分析仪,D/MAX-3BX 型,日本理学公司;扫描电子显微镜,JSM-35CF 型,日本电子公司。

### 1.3 实验方案

采用传统配方,以铝矾土为主要原料,辅以二氧化锰作为烧结助剂,探讨烧结温度和保温时间对烧成品抗压破碎率的影响,从而来确定最佳的烧结温度范围和最佳的保温时间。同时,试探性地减少配方原料中含铝原料的使用量,使之达到国家标准的使用要求。因此,实验中各原料质量分数配比如表 2 所示。

实验工艺流程为:将磨细至 48 μm 的铝矾土、焦宝石以及锰粉投入混料设备中混合均匀,然后将混合料投入圆盘式造粒机中进行造粒,并进行筛分,选取 380~830 μm 之间的合格半成品,最后将造好的陶粒放在电炉中,在 1 250~1 385 ℃下,保温 6 h 进行烧结,并将烧结好的产品进行检测。

收稿日期:2009-12-16。

第一作者简介:赵俊(1984-),男,硕士研究生,主要从事矿物材料方面的研究。E-mail:zj21087619271@163.com。

通信作者:严春杰(1963-),男,教授,博士生导师,从事矿物材料方面的研究。E-mail:chjyan2005@126.com

表2 实验配方表  
Fig.2 Proportioning of raw materials

编号	w / %		
	铝矾土	焦宝石	锰粉
1 <sup>#</sup>	80.0	15.0	5.0
2 <sup>#</sup>	90	5.0	5.0
3 <sup>#</sup>	95		5.0

1.4 检测方法

抗破碎率:按照中华人民共和国天然气行业标准SY/T5108—2006《压裂支撑剂性能指标及测试推荐方法》执行。

X射线衍射(XRD)物相及结构分析:选取较好的破碎率指标的情况下的样品,分析其中所含的晶型及晶相结构等。CuK $\alpha$  辐射,扫描速度 5(°)/min,扫描范围 3~65°。

扫描电镜(SEM)形貌分析:对陶瓷支撑剂样品剖面进行观察,对其内部气孔以及刚玉莫来石微观结构进行分析。

2 结果与分析

2.1 体密度和视密度

表3为不同温度烧结的陶瓷支撑剂的体密度与视密度。可以看出,随着烧结温度的升高,支撑剂的体积密度和视密度均不断增加,说明随着烧结温度的升高,支撑剂内部气孔在不断排除,气孔率不断减小。同时还可以看出,随着样品配方中氧化铝含量增加,在相同的烧结温度下,支撑剂的体积密度和视密度也会不断变大。

表3 不同温度烧结的陶瓷支撑剂的体密度与视密度

Tab.3 Body density and apparent density of proppants sintered at different temperature

T/°C	体密度/(g·cm <sup>-3</sup> )			视密度/(g·cm <sup>-3</sup> )		
	配方1	配方2	配方3	配方1	配方2	配方3
1 250	1.49	1.54	1.60	2.78	2.90	3.10
1 280	1.55	1.63	1.66	2.93	3.00	3.16
1 300	1.60	1.64	1.72	2.98	3.08	3.19
1 320	1.64	1.65	1.73	3.03	3.12	3.21
1 340	1.65	1.67	1.73	3.08	3.16	3.21
1 360	1.65	1.68	1.73	3.09	3.18	3.21

2.2 烧结温度对陶瓷支撑剂破碎率的影响

图1为不同温度烧结的陶瓷支撑剂经过抗压破碎率测试、筛析所得的破碎率数据。可以看出,3个配方的破碎率总体趋势都是先下降,后升高,其中1<sup>#</sup>配方的变化最大,配方3<sup>#</sup>的变化最小。1<sup>#</sup>配方的从1 250~1 355 °C这段区间,其破碎率的降低非常明显,主要是烧结情况随温度升高在逐步改善,支撑剂强度

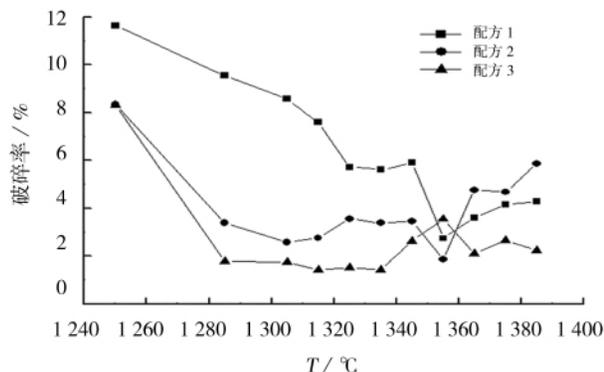


图1 烧结温度对支撑剂破碎率的影响

Fig.1 Effect of sintering temperature on damage rate of proppants

也随之提高,破碎率随之降低;继续升高温度,破碎率却逐渐提高,主要是支撑剂开始过烧。配方2<sup>#</sup>和配方3<sup>#</sup>的支撑剂在1 285 °C就开始小于5%,满足破碎率检测标准,在1 355 °C的时候支撑剂开始过烧,而破碎率也随之升高,同时可以看出,2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>配方的烧结温度范围比较1<sup>#</sup>配方宽。1<sup>#</sup>配方的最佳烧结范围在1 355 °C左右,而2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>配方的最佳温度则在1 305~1 325 °C之间。同时,由于3个配方最大的区别在于氧化铝含量和二氧化硅含量的不同。在保温时间恒定为6 h的情况下,随着氧化铝含量的增大,二氧化硅含量的减少,支撑剂的最佳烧结温度降低,支撑剂的破碎率也随之减小,支撑剂的烧结温度范围也变宽了。

由于1<sup>#</sup>配方的氧化铝含量相对较低,其最佳烧结温度为在1 355 °C,所以,选择1 355 °C、保温时间从1~6 h变化来探讨保温时间对低氧化铝含量陶瓷支撑剂的抗压破碎率的影响。

2.3 保温时间对支撑剂破碎率的影响

图2为在1 355 °C烧结温度下保温不同时间的陶瓷支撑剂的破碎率变化情况。可以看出,随着保温时间的延长,1<sup>#</sup>配方制得的支撑剂的抗压破碎率呈现出先下降后上升的趋势;2<sup>#</sup>配方与1<sup>#</sup>配方相比,总体趋势是降低的,其抗压破碎率出现了在5 h有一个拐点;而3<sup>#</sup>配方则在一开始破碎率便很低,随温度增高

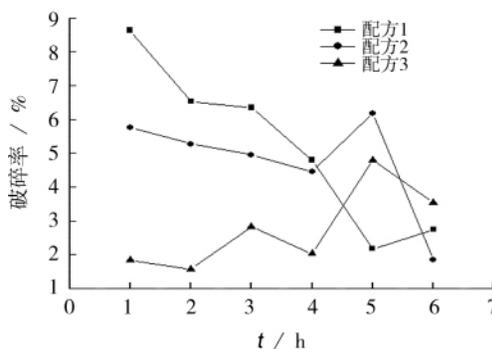


图2 保温时间对于支撑剂破碎率的影响

Fig.2 Effect of sintering time on damage rate of proppants

有所增长,在 5 h 也出现了一个较大的拐点。3 个配方的最佳破碎率指标均在 2%左右。

由此可知,氧化铝含量增多和二氧化硅含量减少对于烧结温度的降低起到了促进作用。这主要是因为:当二氧化硅含量超过一定量时,莫来石相开始形成;莫来石相的增多,导致莫来石转化成刚玉时变得困难,进而导致烧结温度的提高。所以 1# 配方和 2# 配方的破碎率都有随时间增加而降低的趋势,而 3# 配方由于其铝含量高,硅含量少,导致莫来石形成的量比较少,其在保温 1 h 时就可以达到很好的破碎率指标。而在 5 h 出现的拐点,可能是由于样品内部发生的晶形变化所致。

因此,1# 配方的最佳保温时间在 4~5 h, 而 3# 配方由于本来的最佳烧结温度比较低,在 1 355 ℃下,保温 2 h 就可以达到要求了,而 2# 配方则需 4 h。总之,烧结温度越高,保温时间就可以缩短。对于工业隧道窑,一般采用低温长保;而对于回转窑,则采用高温短保。

### 2.4 X 射线衍射物相分析

图 3 为 1# 配方在不同烧结温度(1 345、1 355、1 365 ℃)保温 6 h 制得支撑剂的 X 射线衍射谱图,图 4 为 1#、2#、3# 配方在烧结温度 1 355 ℃下保温 6 h 制得支撑剂的 X 射线衍射谱图。可以看出,烧结支撑剂样品中以刚玉相为主,其次还有莫来石相、石英相、磷石英相以及低温玻璃相。

对于 1# 配方来说,在 1 345 ℃烧成的样品中主要是刚玉相、莫来石相、石英相和磷石英相,当温度升高以后,方石英相逐渐转变为非晶质相,而磷石英

相继续存在,而且随着温度升高,刚玉相逐渐增多,莫来石相逐渐减少,这也说明随温度升高莫来石必然逐渐转变为刚玉相,此时 1# 配方由于硅含量较高,莫来石相最多,其烧结温度也随莫来石相的增多而提高。

再比较烧结温度 1 355 ℃下的 3 种配方,随着铝含量的升高,刚玉相更加明显,莫来石相减少,方石英相已经转变为非晶质相,而磷石英相以很少的比例存在。结合前面的现象,1# 配方在烧结过程中,当超过最佳温度和时间后,随着温度升高和烧结时间的增加,其破碎率并没有降低,反而有所升高。从中可以知道,支撑剂的强度主要是由刚玉相骨架提供的,但适量的莫来石存在并不会影响其强度,反而会有所增强。

### 2.5 形貌分析

图 5 为 1#、2#、3# 配方支撑剂破碎剖面的扫描电镜图像。可以看出,在放大 200 倍的情况下,3 个试样的闭合气孔均比较明显,气孔细小、结构致密、有良好的球形结构,因此样品的抗压破碎率都较低。3# 配方样品的内部结构致密度都优于 1#、2# 配方,而且 2# 配方又优于 1# 配方。因此,正确选择配料中氧化铝含量以及烧结助剂的种类将有助于提高支撑剂的抗压破碎率。

1# 配方样品在放大到 2 000 倍的情况下,可以看到比较明显的莫来石长柱状晶粒,分布在气孔的周围,2#、3# 配方样品则可以看到明显的短柱状刚玉晶粒,且 3# 配方样品结构更要致密。结合破碎率数据,说明刚玉相为陶粒提供了强度支撑。从断裂面可以看出,莫来石在刚玉晶粒周围生长,直径为 0.5~1 μm,且分布在不同方向上,可以发挥纤维和晶须的自增韧补

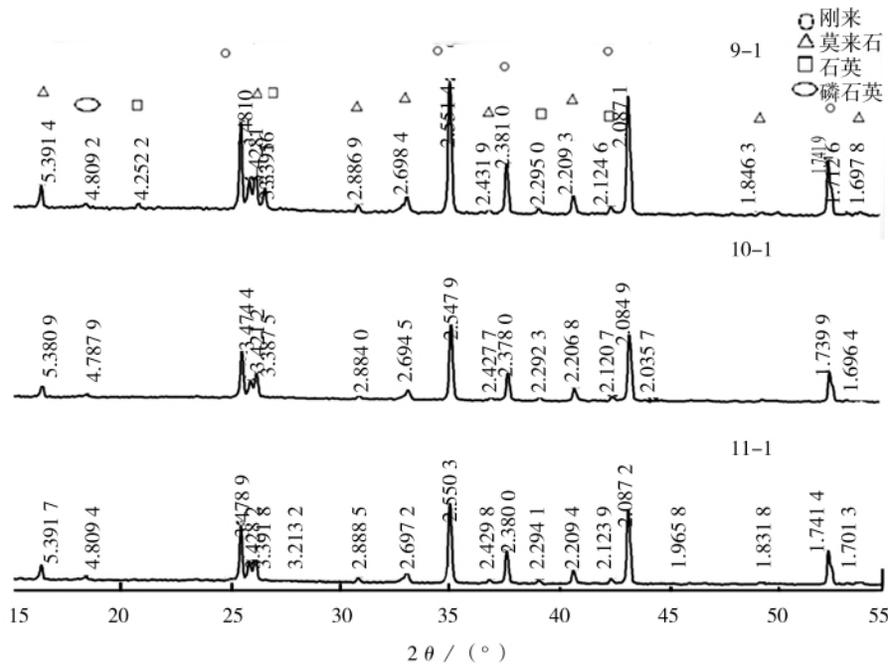


图 3 1# 配方在不同烧结温度(1 345、1 355、1 365 ℃)保温 6 h 制得支撑剂的 X 射线衍射谱图  
Fig.3 XRD patterns of 1# proppants sintered at different temperature(1 345, 1 355, 1 365 ℃) for 6 h

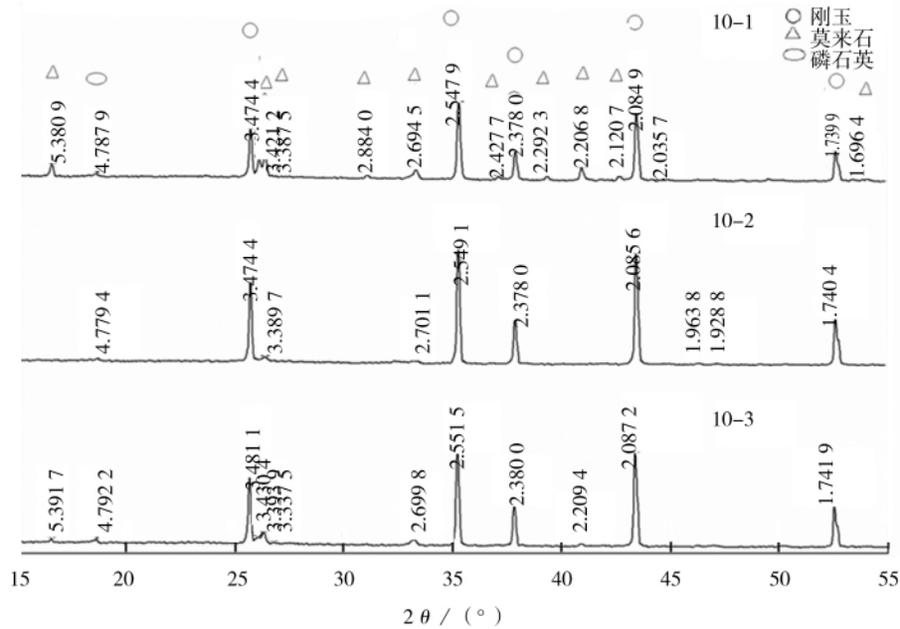


图 4 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 配方在烧结温度 1 355 °C 下保温 6 h 制得支撑剂的 X 射线衍射谱图

Fig.4 XRD patterns of 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup> proppants sintered at 1 355 °C for 6 h

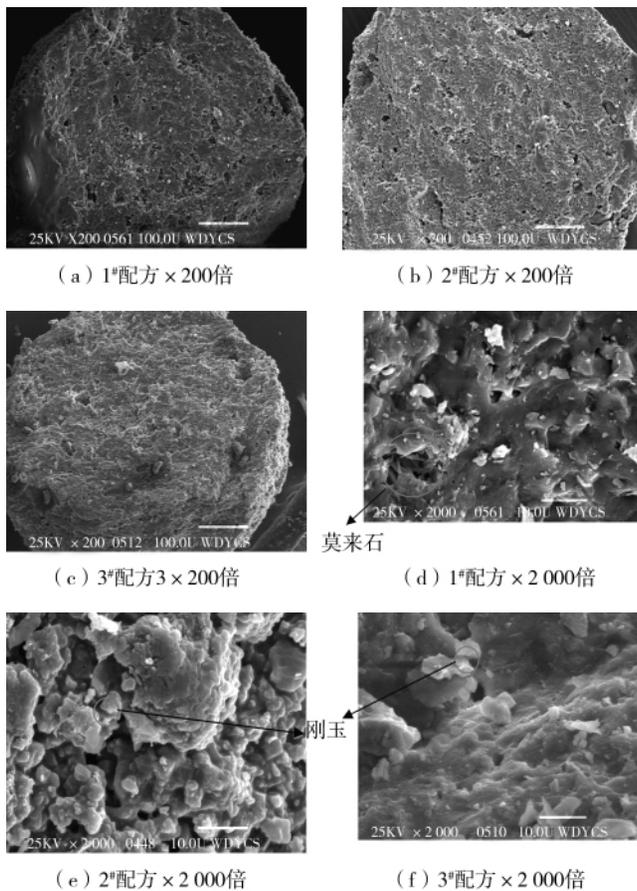


图 5 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 配方支撑剂破碎剖面的扫描电镜图像

Fig.5 SEM images of damage section of 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup> proppants

强的作用，断口形貌表现为沿晶和穿晶混合断裂方式。因此适量的莫来石可以增加陶粒的韧性，从而实现采用低氧化铝含量铝矾土制备陶瓷支撑剂，达到降低成本的目的。

### 3 结论

1)随着陶瓷支撑剂中氧化铝含量的增加,支撑剂的破碎率减小,支撑剂的烧结范围变宽。原因在于随着氧化铝含量的减少,支撑剂由刚玉相和玻璃相的混合相逐渐向刚玉相、莫来石相以及玻璃相的 3 相混合物转变,同时由于莫来石相得长柱状结构互相交织在一起,可以在一定程度上提高韧性,使得支撑剂的强度没有随着氧化铝含量的减少而快速下降。

2)1<sup>#</sup> 配方样品的氧化铝质量分数为 62.3%,远远低于国内的一般厂家生产所需的氧化铝质量分数为 68%的要求,从而证明利用传统工艺,使用低氧化铝含量铝矾土制备合格的支撑剂是可行的。

### 参考文献 (References):

- [1] 刘让杰, 张建涛, 银本才, 等. 水力压裂支撑剂现状及展望[J]. 钻采工艺, 2003, 26(4):31-35
- [2] 左涟漪, 马久岸. 新型树脂涂层支撑剂[J]. 石油钻采工艺, 1994, 16(3):77-84
- [3] 刘云. 高强度陶瓷支撑剂的研制[J]. 陶瓷, 2004(5):24-26
- [4] 高海利, 游天才, 吴洪祥, 等. 高强石油压裂支撑剂的研制[J]. 陶瓷, 2006(10):43-47
- [5] RICKARDS A R, BRANNON H D, WOOD W D, et al. High strength, ultra-lightweight proppant lends new dimensions to hydraulic fracturing applications [C]//SPE annual technical conference and exhibition, 2003:84308
- [6] 马雪, 姚晓. 高强度低密度陶粒支撑剂的制备及性能研究[J]. 陶瓷学报, 2008, 29(2):91-95
- [7] 刘辉. 石油支撑剂焙烧技术的研究[J]. 四川冶金, 2007, 29(5):49-52

· 粉体加工与处理 ·