

DOI: 10.13957/j.cnki.txb.2021.01.014

粉煤灰陶粒石油压裂支撑剂的制备与表征

何 成, 杨永超, 曹建伟, 杜 宇, 于艳军, 熊中强, 李宁涛, 王利兵

(天津海关工业产品安全技术中心, 天津 300308)

摘 要: 随着石油的不断开采, 对压裂支撑剂的要求越来越大, 目前市场上的石油压裂支撑剂普遍存在体密度偏大、抗破碎能力不高等问题。以粉煤灰固体废弃物为主要原料, 采用了 8 种配方制备出了低密度、高强度的石油压裂支撑剂; 利用 XRD、SEM 等方法, 对制品的显微结构和物化性能进行了分析和物相表征; 探讨了烧成温度、保温时间对支撑剂体密度和破碎率的影响。结果表明, 烧成温度为 1160 °C、保温时间为 60 min 时制得的石油压裂支撑剂在 52 MPa 的闭合压力下破碎率最低仅为 18.2 %, 体积密度为 1.165 g/cm³; 高温下形成的高强度石油压裂支撑剂, 以刚玉、莫来石和钙长石为主要晶相, 在 1160 °C 烧成温度下, 各晶相基本发育完全, 显微结构致密, 力学性能优良。

关键词: 低密度; 高强度; 粉煤灰; 压裂支撑剂; 体密度; 破碎率

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2021)01-0116-06

Preparation and Characterization of Fly Ash Ceramsite Petroleum Fracturing Proppant

HE Cheng, YANG Yongchao, CAO Jianwei, DU Yu, YU Yanjun, XIONG Zhongqiang, LI Ningtao, WANG Libing

(Technical Center for Safety of Industrial Products of Tianjin Customs, Tianjin 300308, China)

Abstract: With the continuous increase in the exploitation of oil, the need for petroleum fracturing proppant is continuously increased. Petroleum fracturing proppant with low-density and high-strength were prepared using fly ash solid waste as the main raw material with eight compositions. Microstructure and phase compositions of the samples sintered at different temperatures were characterized by using scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The effects of sintering temperature and time on bulk densities and anti-fragmentation capability of the samples were analyzed and discussed. The petroleum fracturing proppant sintered at 1160 °C for 60 min possessed the lowest crushing rate of only 18.2 % at the closing pressure of 52 MPa, while the corresponding bulk density was 1.165 g/cm³. High strength petroleum fracturing proppant contained corundum, mullite and anorthite as the main crystal phases which were formed at high temperatures. Therefore, after sintering at 1160 °C, the phase crystallization was completed, dense microstructure was developed and excellent mechanical properties were achieved.

Key words: low-density; high-strength; fly ash; fracturing proppant; bulk density; crushing rate

0 引 言

随着我国油气资源开采难度的逐渐增大, 为了能有效开采提高油气田产量, 在生产过程中往往会采取一些工艺措施和技术手段, 其中, 水力压裂技术已成为油气井增产的一项重要技术措施^[1-4]。水力压裂是地面高压泵组将压裂液注入井

中, 在井底产生高压, 造成底层破裂并形成裂缝。将带有支撑剂的压裂液注入裂缝后, 裂缝保持张开状态, 避免裂缝因释放应力而发生闭合, 在保持一个较高导流能力的基础上通畅油气, 从而大大提高了油气层渗透能力和开采率。压裂支撑剂随压裂液注入地层, 起着支撑地层裂缝、提供油气采出通道的作用^[5]。

收稿日期: 2020-08-27。

修订日期: 2020-10-21。

基金项目: 国家重点研发计划课题(2019YFC0810902); 天津海关科技计划项目(2019THK002)。

通信联系人: 王利兵(1967-), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2020-08-27.

Revised date: 2020-10-21.

Correspondent author: WANG Libing (1967-), Male, Ph.D., Researcher.

E-mail: Wanglb@126.com

水力压裂技术的最关键材料是压裂支撑剂。压裂支撑剂是进行油气压裂开采的核心技术产品，其性能指标直接影响着水力压裂的效果^[6]，目前，陶粒支撑剂因具有抗压强度高、耐腐蚀等优点，被大量应用于油气水力压裂施工作业^[7, 8]。但是国内应用的支撑剂强度普遍较低，而可用于中深井中的高强度支撑剂的原料来源单一，加工工艺复杂，并且成本普遍较高^[9]。陶粒支撑剂的制备大多采用优质铝矾土和耐火粘土等原料^[7, 10]，而优质铝矾土日趋匮乏，且价格不断攀升，因此，寻找到低成本的替代原料是陶粒支撑剂技术发展的必然趋势。

粉煤灰是由煤燃烧所产生烟气灰分中的细微固体颗粒物。据我国用煤情况，燃用 1 吨煤约产生 250 kg-300 kg 粉煤灰。大量粉煤灰如不加控制或处理，会造成大气污染，进入水体会淤塞河道，其中，某些化学物质对生物和人体造成危害。若将其用于制备高性能陶粒支撑剂，不仅可以大幅降低生产成本，还可以解决这些工业废弃物堆积占地和污染环境等问题。

本文以粉煤灰固体废弃物为主要原料，结合相图理论进行合理的配方设计，通过控制和调节样品制备工艺和烧成制度等方法，研制了应用于石油开采领域的低密度、高强度陶粒石油压裂支撑剂。研究了 8 种配方组成中各成分配比、烧成温度、保温时间等因素对陶粒支撑剂体积密度、破碎率、相组成的影响。

1 实 验

1.1 实验原料

铝矾土产自内蒙古包头市；粉煤灰为内蒙古呼和浩特某电厂烧煤发电后的产物；膨润土、钠长石、发泡剂均为市场采购。对铝矾土、粉煤灰进行了化学成分分析，具体结果如表 1。

1.2 实验过程

按设计的配方(见表 2)准确称量各种实验原料组份过筛，通过球磨将配料混合均匀，加入适量的水进行造粒，造好的颗粒在 60 °C 烘箱内干燥 24 h 后置于 Sx-g04133 节能厢式电阻炉，按照设计的烧成制度(烧成制度是指按阶段进行升温速率和保温时间的控制程序)进行程序升温，从室温以 4.8 °C/min 的升温速率升温至 900 °C，然后以 2.6 °C/min 的升温速率升温至烧成温度(烧成温度是指烧成制度最终的温度)1160 °C，保温 60 min(保温时间是烧成温度下的保温时间)，最终自然冷却至室温得到陶粒样品。

1.3 分析测试

粉煤灰陶粒石油压裂支撑剂(以下简称支撑剂)的体积密度、抗破碎能力测试均按照标准 SY/T 5108-2014《水力压裂和砾石充填作业用支撑剂性能测试方法》^[11]进行测定和计算。使用 D8 AOVANCE XRD 测试仪对样品进行物相分析，使用 QUANTA400 扫描电镜观测支撑剂的显微结构。

表 1 原料化学成份分析(wt.%)
Tab. 1 Chemical compositions of the raw materials (wt.%)

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZrO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅
Bauxite	12.090	78.050	1.030	4.170	0.240	0.300	0.460	0.110	0.190	0.010	0.140
Fly ash	52.280	25.990	5.870	1.550	6.660	1.720	2.130	2.270	0	0	0

表 2 陶粒样品的配方组成(wt.%)
Tab. 2 Formula compositions of samples (wt.%)

No.	Bauxite	Fly ash	Bentonite	Albite	Foaming agent
1	20.0	30.0	30.0	20.0	0.5
2	20.0	40.0	20.0	20.0	0.5
3	20.0	50.0	10.0	20.0	0.5
4	20.0	30.0	20.0	30.0	0.5
5	20.0	60.0	0	20.0	1.0
6	20.0	60.0	10.0	10.0	1.0
7	10.0	60.0	20.0	10.0	1.0
8	10.0	60.0	10.0	20.0	1.0

体积密度测定：样品的体积密度全部通过密度测试仪测定；测量时，选取一定粒径球粒的待测样品，将其装入密度瓶内至 100 mL 刻度线处，其体积密度 ρ (g/cm^3) 如式(1)：

$$\rho = (W_{gp} - W_g) / 100 \quad (1)$$

式中， W_g 是测量密度瓶盛装样品前质量， W_{gp} 是测量密度瓶盛装样品后质量。

抗破碎能力测定：破碎率 η 是表征支撑剂颗粒耐压强度大小的指标，是在 52 MPa 的闭合压力下，按照式(2)计算：

$$\eta = m_1 / m_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中， m_1 是测试后压碎的样品质量， m_0 是测试前的样品质量。

2 结果与讨论

2.1 烧成制度对压裂支撑剂体积密度的影响

压裂支撑剂的体积密度是指单位质量的支撑

剂与其自然堆积所形成的体积之比。堆积体积不仅包含有支撑剂自身体积，还包括自然堆积时的颗粒之间的空隙。

制得的样品作为石油压裂支撑剂，需要与水形成悬浮液，从而起到支撑作用，因此制得的样品体积密度以接近水的密度为佳。

高温条件下支撑剂材料的晶相形成及结构会产生显著变化，从表 3 与图 1(a)可以看出，随着烧成温度的提高，样品体积密度逐渐增大。原因可以推断为，随着烧成温度的升高，样品内部产生了较多的液相和生长成不同形状的晶体，这不仅加快了固相的传质速度，过多的液相填充于颗粒的缝隙与孔洞中，使颗粒之间结合更紧密、更牢固。因此样品的体积密度随着烧成温度的升高逐渐增大。

从表 3 与图 1(b)可以看出，同一烧成温度下，保温时间的延长对样品的体积密度的影响并不明显。

表 3 1-8 号样品的体积密度测试结果
Tab. 3 Bulk densities of the samples (No. 1-8)

No.	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (holding for 60 min)			$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (holding for 120 min)	
	1160 °C	1180 °C	1200 °C	1160 °C	1180 °C
1	0.875	1.275	1.704	0.861	1.239
2	0.978	1.396	1.808	0.958	1.389
3	1.165	1.643	1.904	1.152	1.576
4	0.619	0.970	1.567	0.626	0.922
5	0.700	1.444	1.841	0.679	1.466
6	0.987	1.594	1.930	0.968	1.551
7	0.412	1.006	1.531	0.400	1.013
8	0.502	1.103	1.588	0.494	1.083

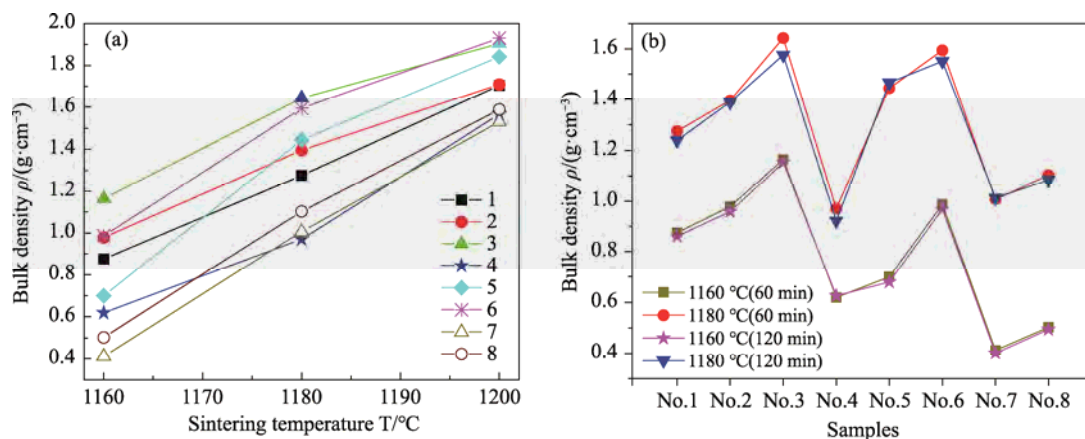


图 1 陶粒样品的烧成温度(a)和保温时间(b)对体积密度的影响

Fig. 1 Effect of sintering temperature (a) and holding time (b) on bulk densities of the samples

2.2 烧成制度对压裂支撑剂抗破碎能力的影响

破碎率是衡量压裂支撑剂抗破碎能力的重要指标,破碎率越低,则压裂支撑剂的抗破碎能力越好。

烧成温度对样品破碎率的影响见图 2(a),破碎率随着烧成温度的升高而降低,表明强度升高,当烧成温度超过 1160 °C 后,样品破碎率显著提高。主要是因为随着温度的升高试样的结构收缩,材料结构变得致密,强度增大,破碎率降低;而随着温度的进一步升高,样品中的部分晶相被熔融转化为玻璃相,所以样品的破碎率在达到烧成温度后随烧成温度的升高而逐渐增大^[12]。综上所述,适宜的烧成温度是 1160 °C。

保温时间对样品破碎率的影响见图 2(b),样品破碎率随着保温时间的增长先降低后升高,这主要是因为随着保温时间增长,样品表面充分熔融,可以形成封闭性结构,破碎率降低;随着保温时间继续增长,样品中形成新的固相,试样结构均匀性遭到破坏,从而造成破碎率升高^[13]。综上考虑,适宜的保温时间是 60 min。

考虑到需要得到体积密度与水接近、破碎率较低的样品,结合适宜的烧成温度和适宜的保温时间,3 号配方在烧成温度为 1160 °C 和保温时间 60 min 条件下制成样品具有最优性能,制成样品体积密度为 1.165 g/cm³,见图 1;在 52 MPa 的闭合压力下破碎率最低仅为 18.2 %,见图 2。

2.3 支撑剂的形貌及晶相表征

2.3.1 相组成分析

以 3 号样品为例分析不同烧成温度对试样物相组成和显微结构的影响。图 3 为保温时间均为 60 min 不同烧成温度下烧成样品的 XRD 图谱。从图 3 可以看出,当烧成温度低于 1180 °C 时,材料以刚玉为主晶相,莫来石与钙长石为次晶相,刚玉相是支撑剂强度的来源,支撑剂试样强度随着刚玉相含量的增加而增大^[14]。烧成温度的升高对样品物相组成有一定的影响,随着温度的升高,刚玉相和莫来石相衍射峰的强度均增强,刚玉衍射峰半峰宽很窄,峰强很强,说明样品的结晶度较高。

2.3.2 显微结构分析

微观组织形貌、晶体的大小和形貌、气孔的分布和晶相的种类将直接影响到材料的力学性能。图 4 中(a)、(b)、(c)、(d)是烧成温度分别为 1120 °C、1140 °C、1160 °C、1180 °C,保温时间均为 60 min 下烧成的 3 号陶粒样品的 SEM 照片。

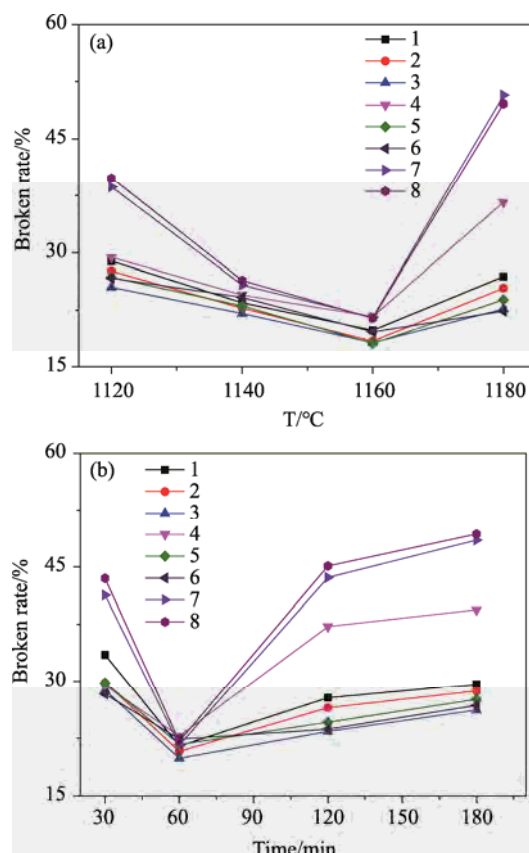


图 2 1-8 号样品在不同烧成温度(a)和不同保温时间(b)下的破碎率(52 MPa)

Fig. 2 Crushing rates (52 MPa) of the samples versus sintering temperature (a) and holding time (b)

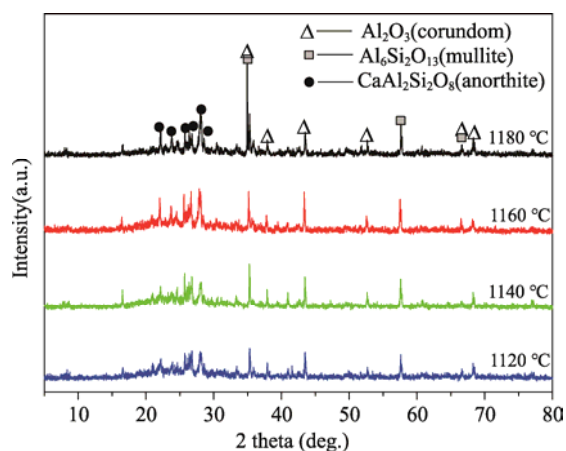


图 3 不同温度下烧成的 3 号样品的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of the sample No. 3 sintered at different temperatures

由图 4(a)可以明显地看出,在 1120 °C 下烧成的样品内部结构疏松,存在着较大的孔洞和气孔,基质中开始出现刚玉颗粒晶体和少量的莫来石晶体,1140 °C 时,材料内部连通气孔消失,结构较为致密,形成连续交错的网络骨架结构^[15],见图 4(b);

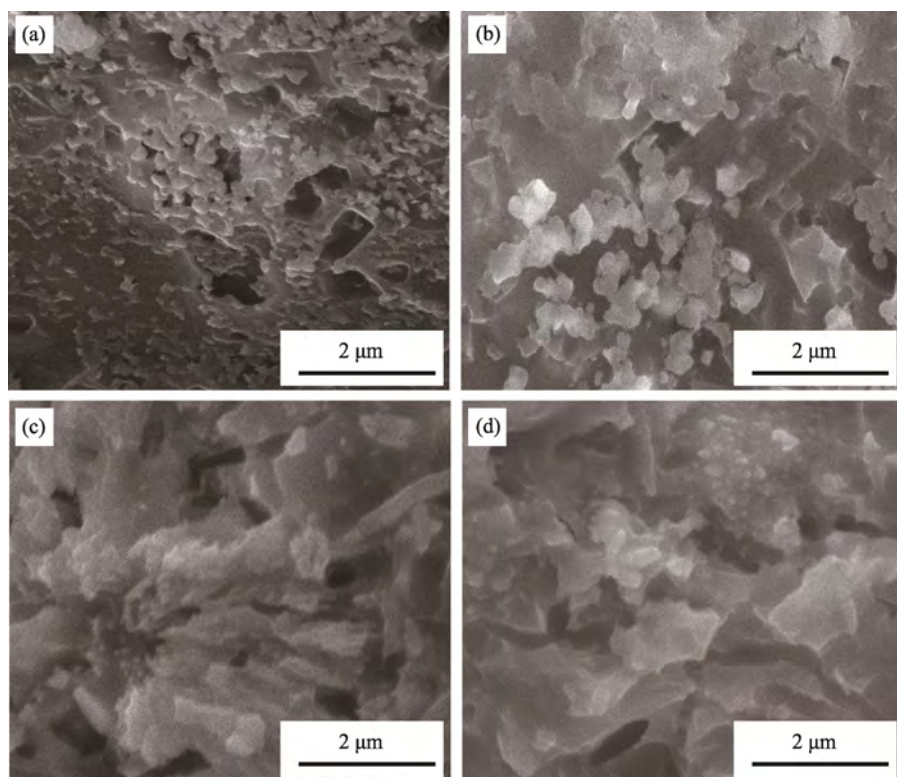


图 4 经不同温度下烧成的 3 号样品的 SEM 形貌图：(a) 1120 °C, (b) 1140 °C, (c) 1160 °C, (d) 1180 °C

Fig. 4 SEM images of the sample No. 3 sintered at different temperatures: (a) 1120 °C, (b) 1140 °C, (c) 1160 °C and (d) 1180 °C

当温度升高至 1160 °C 时, 莫来石相生长变粗, 转变为棒状, 颗粒状刚玉填充在棒状莫来石形成的骨架结构中, 形成了交错棒状晶增强结构, 支撑剂中的气孔减少, 结构有了极大的改善, 陶粒样品的破碎率降到最低, 见图 4(c), 这主要是由于原料中 Fe_2O_3 和 TiO_2 杂质的存在, 使样品中生成少量的富硅的液相, 并促进了棒状莫来石的生成; 当温度升高至 1180 °C 时, 在烧成的样品中可观察到棒状莫来石和颗粒状刚玉沉浸在液相中, 且晶界结构模糊, 见图 4(d), 这是由于烧结温度过高, 液相填充晶粒间隙导致。

3 结 论

(1) 以粉煤灰固体废弃物为主要原料制备出了高强度的石油压裂支撑剂, 选用 3 号配方烧成温度为 1160 °C, 保温时间为 60 min 时, 得到的样品性能最佳, 其体积密度为 1.165 g/cm^3 , 52 MPa 的闭合压力下破碎率最低仅为 18.2%。

(2) 样品主晶相为刚玉和莫来石, 提高烧成温度将有利于提高陶粒的结晶度与致密度, 从而提升了陶粒的抗破碎能力; 当烧成温度超过 1160 °C 时将会导致液相填充晶粒间隙, 从而致使陶粒的

破碎率升高。

参考文献:

- [1] 春兰, 何骁, 向斌, 等. 水力压裂技术现状及其进展[J]. 天然气技术, 2009, 3(1): 44-47.
CHUN L, HE X, XIANG B, et al. Natural Gas Technology, 2009, 3(1): 44-47.
- [2] 薛承瑾. 页岩气压裂技术现状及发展建议[J]. 石油钻探技术, 2011, 39(3): 24-29.
XUE C J. Petroleum Drilling Technology, 2011, 39(3): 24-29.
- [3] 董大忠, 邹才能, 杨桦, 等. 中国页岩气勘探开发进展与发展前景[J]. 石油学报, 2012, 33(S1): 107-114.
DONG D Z, ZOU C N, YANG H, et al. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(S1): 107-114.
- [4] 叶芳春. 水力压裂技术进展[J]. 钻采工艺, 1995, 18(1): 33-38.
YE F C. Drilling & Production Technology, 1995, 18(1): 33-38.
- [5] 李灿然, 李向辉, 遆永周, 等. 一种非放射性压裂效果评价用钐标记压裂支撑剂的研制[J]. 陶瓷学报, 2019, 40(1): 57-61.
LI C R, LI X H, TI Y Z, et al. Journal of Ceramics, 2019, 40(1): 57-61.
- [6] 李灿然, 李向辉, 遆永周, 等. 压裂支撑剂研究进展

- 及发展趋势[J]. 陶瓷学报, 2016, 37(6): 603-607.
- LI C R, LI X H, TI Y Z, et al. Journal of Ceramics, 2016, 37(6): 603-607.
- [7] 王晋槐, 赵友谊, 龚红宇, 等. 石油压裂陶粒支撑剂研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(3): 633-636.
- WANG J H, ZHAO Y J, GONG H Y, et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2010, 29(3): 633-636.
- [8] 周少鹏, 田玉明, 陈战考, 等. 陶粒压裂支撑剂研究现状及新进展[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(6): 1097-1102.
- ZHOU S P, TIAN Y M, CHEN Z K, et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013, 32(6): 1097-1102.
- [9] 刘云. 高强度陶粒支撑剂的研制[J]. 陶瓷, 2004, 5: 24-26.
- LIU Y. Ceramic, 2004, 5: 24-26
- [10] 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: 43-46.
- GAO H L, YOU T C, WU H X, et al. Ceramic, 2006, 10: 43-46.
- [11] SY/T 5108-2014. 水力压裂和砾石充填作业用支撑剂性能测试方法[S].
- [12] 吕宝强, 刘顺, 毕卫宇, 等. 低密度陶粒支撑剂的制备工艺研究[J]. 铸造技术, 2012, 33(7): 771-773.
- LV B Q, LIU S, BI W Y, et al. Foundry Technology, 2012, 33(7): 771-773.
- [13] 井强山, 刘冰, 骆向阳. 非金属矿制备高强石油压裂支撑剂试验研究[J]. 非金属矿, 2016, 39(5): 4-6.
- JING Q S, LIU B, LUO X Y. Non-Metallic Mines, 2016, 39(5): 4-6.
- [14] GU M, DAO E, MOHANTY K K. Investigation of ultra-light weight proppant application in shale fracturing[J]. Fuel, 2015, 150: 191-201.
- [15] 黄彪, 高云峰, 田玉明, 等. 烧结温度对煤矸石制备支撑剂性能的影响[J]. 太原科技大学学报, 2020, 41(3): 220-223.
- HUANG B, GAO Y F, TIAN Y M, et al. Journal of Taiyuan University of Science and Technology, 2020, 41(3): 220-223.