

# Investigation of Preparation and Modification of Economical Ceramic Proppant Made from Coal Fly Ash

Yi Zhou<sup>1</sup>, Chaoxin Li<sup>1</sup>, Sha Zhang<sup>1</sup>, Weikang Ye<sup>1</sup>, Huikang Hao<sup>1</sup>, Kaiyue Wang<sup>1</sup>, Guomin Li<sup>1</sup>, Yuming Tian<sup>1,2</sup>, Yuesheng Chai<sup>1</sup>, Pinbo Bai<sup>3</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Collaborative Innovation Center for Key Basic Materials of Shanxi Province, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan Shanxi

<sup>2</sup>Shanxi Engineering Vocational College, Taiyuan Shanxi

<sup>3</sup>Yangquan Changqing Oil Fracturing Proppant Co. LTD., Yangquan Shanxi

Email: zhouyi478w@163.com

Received: Mar. 5<sup>th</sup>, 2019; accepted: Mar. 20<sup>th</sup>, 2019; published: Mar. 28<sup>th</sup>, 2019

## Abstract

Economical ceramic proppant was prepared from the solid state waste coal fly ash as mainly raw material by solid state sintering. The effects of sintering temperature, spheroidizing temperature and bauxite content on the breakage ratio, bulk density and apparent density of the ceramic proppant were studied systematically. The phase structure was studied by XRD, and the microstructure by SEM. The results showed that there were two crystalline phases of anorthite and mullite in the ceramic proppant. With sintering temperature increasing from 1200°C to 1300°C, the mullite phase increased gradually, the length to diameter ratio increased, as well as the breakage ratio decreased. While the sintering temperature exceeded 1350°C, the length to diameter ratio of mullite phase began to fall, and the breakage ratio was raised. Increasing sintering temperature, increasing spheroidizing temperature and adding bauxite have the effects of reducing the breakage ratio, increasing both the bulk density and apparent density. The ceramic proppant made with bauxite, spheroidized at 60°C and sintered at 1300°C manifested the best performances. Its bulk density, apparent density, and breakage ratio at 52 MPa were 1.37 g/cm<sup>3</sup>, 2.82 g/cm<sup>3</sup>, and only 4.2%, respectively.

## Keywords

Coal Fly Ash, Ceramic Proppant, Breakage Ratio, Apparent Density, Mullite

# 粉煤灰基经济型陶粒支撑剂的制备与改性研究

周毅<sup>1</sup>, 李朝新<sup>1</sup>, 张莎<sup>1</sup>, 叶伟康<sup>1</sup>, 郝慧康<sup>1</sup>, 王凯悦<sup>1</sup>, 力国民<sup>1</sup>, 田玉明<sup>1,2</sup>, 柴跃生<sup>1</sup>, 白频波<sup>3</sup>

<sup>1</sup>太原科技大学, 材料科学与工程学院, 山西省关键基础材料协同创新中心, 山西 太原

文章引用: 周毅, 李朝新, 张莎, 叶伟康, 郝慧康, 王凯悦, 力国民, 田玉明, 柴跃生, 白频波. 粉煤灰基经济型陶粒支撑剂的制备与改性研究[J]. 材料科学, 2019, 9(3): 264-270. DOI: 10.12677/ms.2019.93035

<sup>2</sup>山西工程职业技术学院, 山西 太原

<sup>3</sup>阳泉市长青石油压裂支撑剂有限公司, 山西 阳泉

Email: zhouyi478w@163.com

收稿日期: 2019年3月5日; 录用日期: 2019年3月20日; 发布日期: 2019年3月28日

## 摘要

采用固态烧制法制备了粉煤灰基经济型陶粒支撑剂。系统研究了烧制温度、成球温度与铝矾土添加量对陶粒的破碎率、体积密度、视密度的作用规律。采用XRD研究了陶粒的相结构, 采用SEM研究了陶粒的显微结构。结果显示: 陶粒中含有钙长石与莫来石两种结晶相。随着烧制温度由1200℃升高到1300℃, 莫来石相逐渐增多、长径比逐渐增大, 破碎率逐渐降低; 而当烧制温度继续升高到1350℃时, 莫来石相的长径比开始下降, 破碎率开始升高。升高烧制温度、提高成球温度、添加铝矾土具有降低破碎率, 提高体积密度与视密度的作用。添加铝矾土、在60℃成球、1300℃烧制的陶粒获得了最佳的性能, 其体积密度为1.37 g/cm<sup>3</sup>, 视密度为2.82 g/cm<sup>3</sup>, 52 MPa下破碎率仅为4.2%。

## 关键词

粉煤灰, 陶粒支撑剂, 破碎率, 视密度, 莫来石

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

陶粒支撑剂是一种用于非常规油气藏的水力压裂法开采中的球形陶瓷材料。在水力压裂开采作业中, 陶粒支撑剂被加压后的压裂液携带进入地下储层并在储层中制造裂缝, 随后压裂液被抽走, 留下支撑剂继续支撑裂缝从而促使油气资源通过裂缝导出而被大规模开采[1]。理想的支撑剂需要满足低制造成本、低密度与低破碎率[2]。制造成本低能够降低油气开采作业的成本, 低密度能够提高压裂液的携带能力, 低破碎率意味着高强度, 因此低破碎率陶粒支撑剂将适用于储层更深的资源开采过程[3]。

前期制造陶粒支撑剂的原料主要依赖铝矾土, 尤其是高品位铝矾土, 这就显著提高了制造成本和压裂作业成本。庆幸的是, 当前已有部分专家学者开始关注使用低品位铝矾土、棕刚玉、煤矸石等廉价原料制造经济型陶粒支撑剂材料[4][5][6]。

粉煤灰是火电厂排放的一种工业固废, 年均排放量高达 1.6 亿吨, 其大量排放不仅占用土地资源数十万亩, 也带来自然环境污染与生态灾害[7][8][9]。但由于其成分中富含成岩物质( $Al_2O_3$  与  $SiO_2$ ), 粉煤灰可被循环利用, 如作为原料制造化学工业用陶瓷筛以及建材领域透水砖、空心砖等, 然而将其用来制造陶粒支撑剂的研究还鲜有报导[10][11]。

本研究以粉煤灰作为主要原料, 通过使用添加剂, 采用固态烧制法制备了粉煤灰基经济型陶粒支撑剂, 并系统研究了成球温度对陶粒性能的影响, 同时研究了添加铝矾土与烧制制度对陶粒性能的影响, 本研究对支撑剂的开发与促进油气资源增产研究具有指导意义。

## 2. 实验

### 2.1. 实验原料

本研究以粉煤灰(大唐太原第二热电厂)为主要原料, 加入碳酸钙(天津大茂化学试剂厂)作为造孔剂与助熔剂, 加入 325 水泥(太原狮头水泥股份有限公司)作为粘合剂, 加入低品位三级铝矾土(阳泉市长青石油压裂支撑剂有限公司)作为增强剂, 采用固态烧结法制备陶粒支撑剂。各原料化学成分如表 1 所示。

实验中涉及两组支撑剂, 其中第 I 组配比为粉煤灰: 碳酸钙: 水泥 = 75:5:20 (wt.%); 第 II 组在第 I 组配比基础上添加总质量 10 wt.%的三级铝矾土。

**Table 1.** Chemical composition of raw materials (wt.%)

**表 1.** 原料化学成分(wt.%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	LOI
粉煤灰	46.32	37.91	3.23	2.73	2.18	7.63
水泥	21.22	4.85	3.27	61.96	2.88	5.82
三级铝矾土	13.82	59.87	6.53			19.78

### 2.2. 实验方法

- 1) 配料。将各原料按照配比称量, 之后装进玛瑙罐中球磨混合 6 h。
- 2) 成球。将混合后的原料转移至不锈钢托盘中, 加水使混合料充分润湿并陈腐 12 h, 之后采用糖衣机成球。
- 3) 烧结。将烘干后的球坯置于平板瓷舟内于 1200℃~1350℃范围烧结 2 h, 之后随炉冷却, 升温速度为 5℃/min。
- 4) 表征。采用 Philips X' Pert PRO X 射线衍射仪表征陶粒的物相变化, 采用 Hitachi S-4800 冷场发射扫描电镜分析陶粒的显微形貌。
- 5) 测试。根据石油压裂支撑剂行业标准 ST/T 5108-2006 对陶粒试样的破碎率、体积密度与视密度进行测试[12]。

## 3. 结果与讨论

图 1 所示为原料中未添加与添加铝矾土的陶粒支撑剂的破碎率随着烧结温度的变化趋势, 所有样品均在闭合压力为 52 MPa 下测试。其中, I-, II-分别代表 I 组配比的试样和 II 组配比的试样; 20、40、60 代表成球温度, 如 I-20 代表原料配比为 I 组配在 20℃成球所制备的陶粒。随着烧结温度升高, 破碎率逐渐降低, 这是由烧结温度升高促进陶瓷坯体的致密, 进而提高了陶瓷的强度所致。随着成球温度由 20℃上升到 60℃的过程中, 破碎率逐渐降低, 很可能是由于在成球过程中升温提高了原料的活性, 从而对烧制后得到的陶粒起到增强作用。图 1 还反映出添加铝矾土有效降低了陶粒的破碎率, 尤其 1300℃烧结的样品获得了最佳的 4.2%的破碎率。得出最佳制备工艺为: 原料中添加铝矾土, 成球温度为 60℃, 烧结温度为 1300℃。依据支撑剂行业标准, 破碎率在 10%以下即满足要求, 可以看出升高成球温度与添加铝矾土也有利于获得满足要求的陶粒支撑剂材料, 从而更好地促进油气增产[12]。

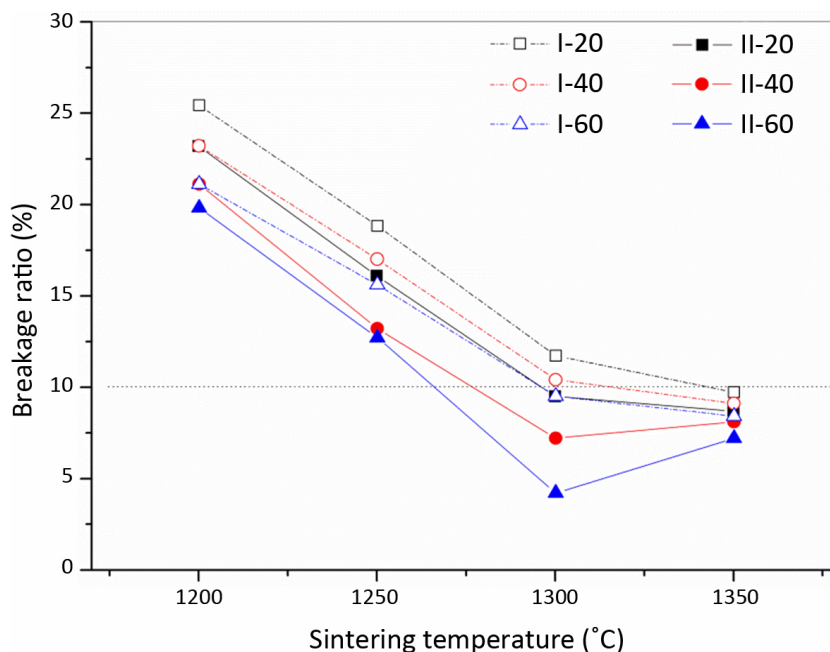


Figure 1. Breakage ratio of the ceramic proppants sintered at various temperatures

图 1. 不同烧结温度下的陶粒支撑剂的破碎率

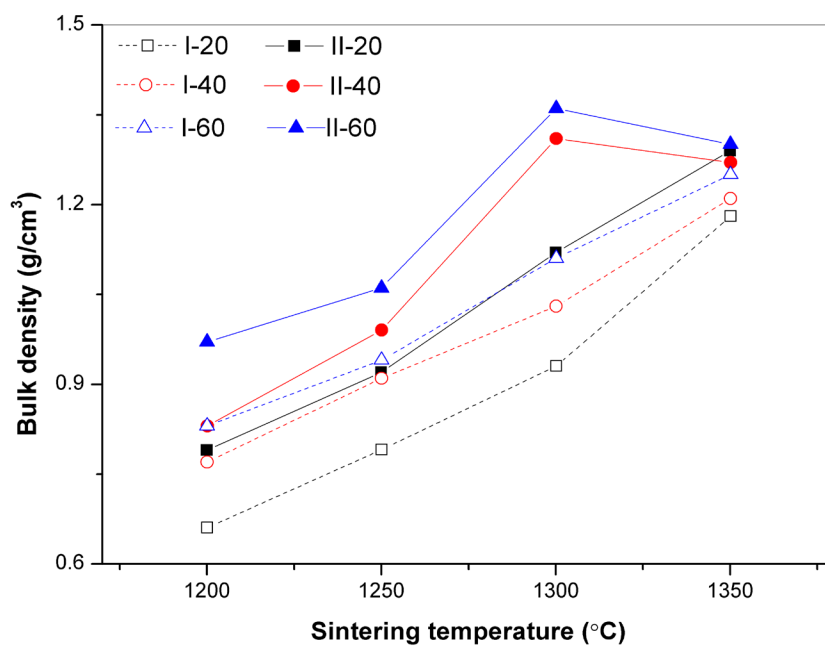
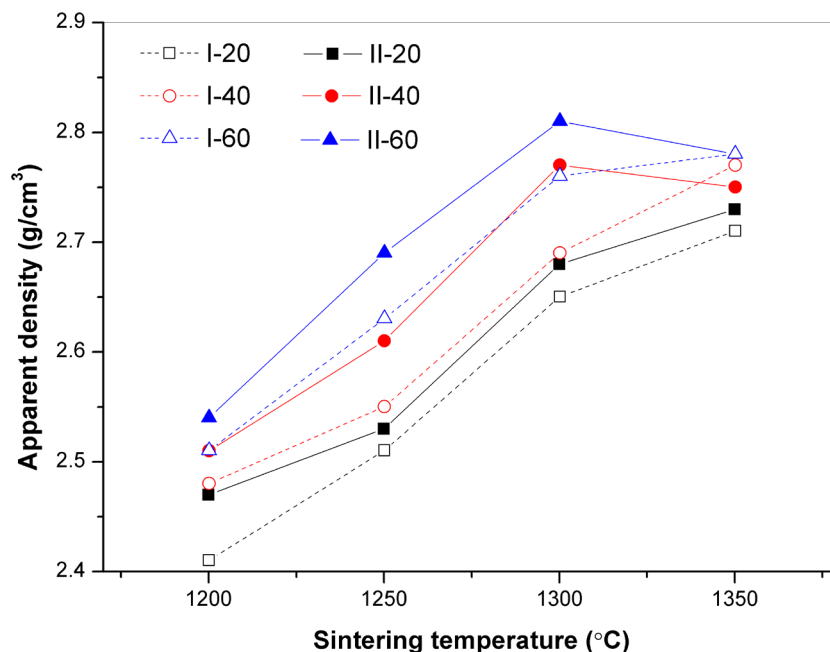


Figure 2. Bulk density of the ceramic proppants sintered at various temperatures

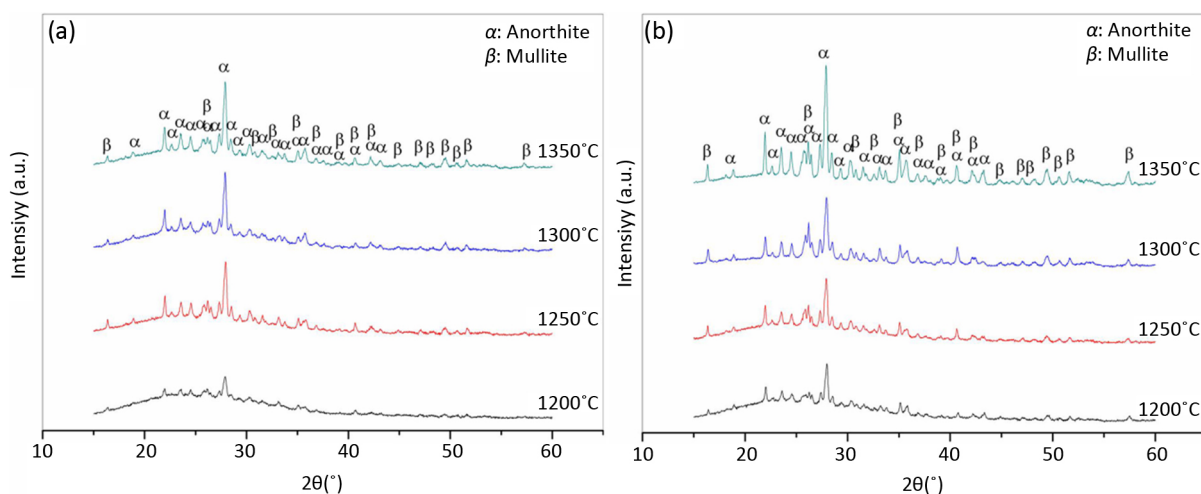
图 2. 不同烧结温度下的陶粒支撑剂的体积密度

图 2 所示为原料中添加与未添加铝矾土陶粒的体积密度与烧结温度的变化关系。随着烧结温度升高，陶粒的体积密度逐渐上升，可见烧结温度的升高促进了陶粒的致密化。随着成球温度升高，体积密度也呈升高趋势，这也表明温度在成球过程中发挥着重要作用，成球过程中升高温度将会促进成球过程，因此研究温度对成球过程的作用机理将是下一步深入研究的重点。对于在 40°C 与 60°C 成球的样品，随着铝矾土的加入在 1300°C 烧结时体积密度出现极大值。



**Figure 3.** Apparent density of the ceramic proppants sintered at various temperatures  
**图 3.** 不同烧结温度下的陶粒支撑剂的视密度

陶粒的视密度与破碎率是考察其综合性能的最重要的两个指标。使用视密度较低的陶粒将显著提高陶粒的导流能力，易于实现降低开采成本与促进油气增产的目标[13]。图 3 显示了原料中添加与未添加铝矾土的陶粒的视密度与烧结温度的变化关系。与体积密度相似，陶粒的视密度随着烧结温度与成球温度升高而上升。添加铝矾土的陶粒在 1300℃ 烧结时显示出最高的视密度，其中添加铝矾土、60℃ 成球、在 1300℃ 烧结 2 h 时制得的陶粒其视密度为 2.82 g/cm<sup>3</sup>。依据支撑剂行业标准，本研究所制备的经济型陶粒均满足低密度陶粒支撑剂的标准[12]。

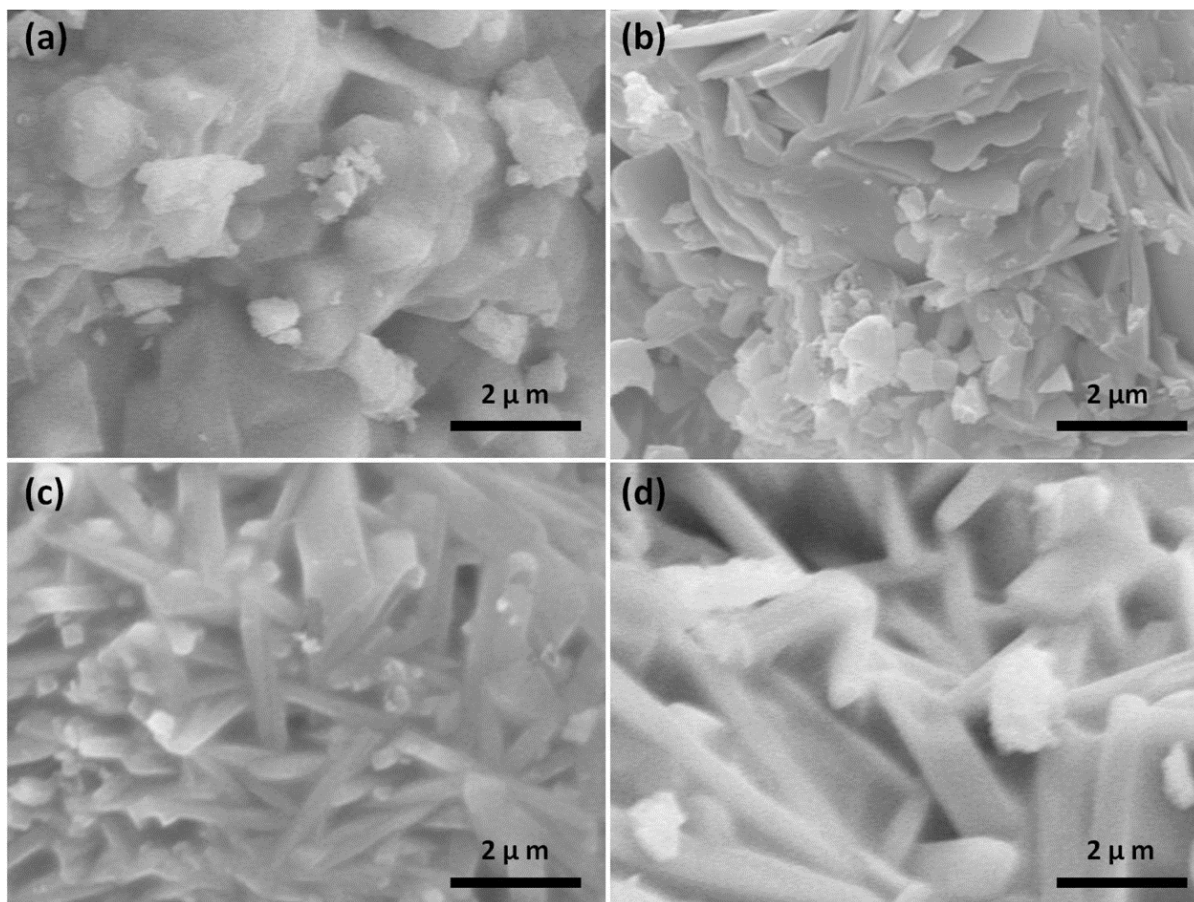


**Figure 4.** XRD profiles of the ceramic proppants without (a) and with (b) bauxite in raw materials  
**图 4.** 未添加(a)与添加(b)铝矾土陶粒的 XRD 曲线

图 4 所示为原料中未添加(a)与添加(b)铝矾土所制备陶粒的 XRD 曲线图，试样均在 60℃ 成球。对于未添加铝矾土的试样在 1200℃ 烧结时结晶峰明显很弱，表明结晶度很低，而低结晶度又导致陶粒的密度



与强度较低，与破碎率和密度数据一致(如图 1~图 3 所示)。随着烧结温度升高，结晶峰逐渐增强。通过物相检索分析，随着温度升高首先结晶出钙长石相(JCPDS 70-0287)，之后析出莫来石相(JCPDS 70-3372)，陶粒中的晶相包含钙长石与莫来石两种。对于添加铝矾土的试样，当烧结温度上升到 1350℃时，衍射峰强达到最高。



**Figure 5.** SEM graphs of the ceramic proppants sintered at (a) 1200°C, (b) 1250°C, (c) 1300°C, (d) 1350°C. The proppants were made with bauxite addition and spheroidized at 60°C

**图 5.** 添加铝矾土于 60℃成球的不同温度烧结的陶粒 SEM 图片，(a) 1200℃、(b) 1250℃、(c) 1300℃、(d) 1350℃

原料中添加铝矾土(II 组)于 60℃成球的陶粒在 1200℃~1350℃烧结的陶粒试样显微形貌如图 5 所示。1200℃烧结试样内部由板状晶粒组成，结合图 4 与文献报导，该板状晶粒为钙长石相[14]。当烧结温度上升到 1250℃时，条状莫来石相逐渐形成。在 1300℃烧结时，条状莫来石相明显增多，且逐渐变得细长，即长径比增大。这可能是由原料中加入铝矾土所致，添加铝矾土带入的额外铝源促进了富铝莫来石的形成并使其朝着 c 轴长大，同时长径比高的莫来石相的互相交织对陶瓷材料整体起到增强的作用，进而使陶粒的破碎率降到最低，正如图 1 所示[15] [16]。当烧结温度继续升高到 1350℃时，莫来石相开始变得粗大，且内部的孔隙也开始不规则地长大，使陶粒的强度与致密度都降低，导致 1350℃烧结陶粒的破碎率有所升高，同时视密度与体积密度出现下降。

#### 4. 结论

- 1) 以固废粉煤灰为主要原料，采用固态烧结法制备了满足石油天然气行业标准经济型陶粒支撑剂，

具备高强度低密度的特征。

2) 在以粉煤灰、碳酸钙、水泥为原料的配方中加入三级铝矾土显著提高了陶粒的强度,其在 52 MPa 闭合压力下破碎率最低达到 4.2%的水平。

3) 提高成球温度能够对原料起到一定的活化作用,且有利于提高陶粒的致密度与抗破碎能力。

4) 提高烧结温度将有利于提高陶粒的结晶度与致密度,因而提升了陶粒的抗破碎能力;然而当烧结温度超过 1300℃时将会导致莫来石晶粒长径比降低,从而致使陶粒的破碎率升高。

## 基金项目

感谢太原科技大学大学生创业创新项目(XJ2017042),山西省自然科学基金(201801D221121, 201801D221119),山西省人才基地项目(2017JD33, 2018JD34)的支持。

## 参考文献

- [1] Snegirev, A.I. and Slobodin, B.V. (1998) Manufacturing Process and Properties of Spherical Granules in the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System. *Refractories and Industrial Ceramics*, **39**, 372-374. <https://doi.org/10.1007/BF02770606>
- [2] Zhao, J.Z., Liu, Z.L. and Li, Y.M. (2015) Preparation and Characterization of Low-Density Mullite-Based Ceramic Proppant by a Dynamic Sintering Method. *Materials Letters*, **152**, 72-75. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.060>
- [3] Rickard, A.R., Brannon, H.D., Wood, W.D. and Stephenson, C.J. (2006) High Strength, Ultralightweight Proppant Lends New Dimensions to Hydraulic Fracturing Applications. *SPE Production and Operations*, **21**, 212-221. <https://doi.org/10.2118/84308-PA>
- [4] 龚亚云. 低密高强石油压裂支撑剂陶粒及其制备方法[P]. 中国专利, 102618251A. 2012-08-01.
- [5] 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.
- [6] Wang, K.Y., Wang, H.J., Zhou, Y., Li, G.M., Wu, Y.Q. and Tian, Y.M. (2018) Preparation and Characterization of Low-Cost High-Performance Mullite-Quartz Ceramic Proppants for Coal Bed Methane Wells. *Science and Engineering of Composite Materials*, **25**, 957-961. <https://doi.org/10.1515/secm-2017-0142>
- [7] 沈晓东, 唐明亮, 何富安. 中国粉煤灰综合利用现状、趋势和对策[J]. 环境保护科学, 2005, 24(8): 15-17.
- [8] Pradip, N., Prabir, K. and Sarker, W.K. (2018) Effect of Fly Ash on the Service Life, Carbon Footprint and Embodied Energy of High Strength Concrete in the Marine Environment. *Energy and Buildings*, **158**, 1694-1702. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.12.011>
- [9] Luo, Y., Ma, S.H., Zhao, Z.Q., Wang, Z.H., Zheng, S.L. and Wang, X.H. (2017) Preparation and Characterization of Whisker-Reinforced Ceramics from Coal Fly Ash. *Ceramics International*, **43**, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.211>
- [10] 熊林, 刘晓荣. 用粉煤灰制备多孔陶瓷过滤材料的研究[J]. 矿冶工程, 2010, 30(4): 91-94.
- [11] Eliche-Quesada, D., Sandalio-Pérez, J.A., Martínez-Martínez, S., Pérez-Villarejo, L. and Sánchez-Soto, P.J. (2018) Investigation of Use of Coal Fly Ash in Eco-Friendly Construction Materials: Fired Clay Bricks and Silica-Calcareous Non Fired Bricks. *Ceramics International*, **44**, 4400-4412. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.039>
- [12] 中国石油天然气总公司. SY/T 5108-2006. 压裂支撑剂性能指标及测试推荐方法[S]. 北京: 国家发展和改革委员会, 2006.
- [13] Gao, F., Wu, Y.P., Liu, J., He, H., Kang, L. and Liang, W. (2013) Effects of Chromite Additive on the Microstructure and Performance of Bauxite-Based Fracturing Proppant. *Journal of Inorganic Materials*, **28**, 1019-1024. <https://doi.org/10.3724/SP.J.1077.2013.12689>
- [14] Li, C.W., Bian, C., Han, Y., Wang, C.A. and An, L.N. (2016) Mullite Whisker Reinforced Porous Anorthite Ceramics with Low Thermal Conductivity and High Strength. *Journal of the European Ceramic Society*, **36**, 761-765. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.002>
- [15] Dong, Y.C., Feng, X.F., Feng, X.Y., Ding, Y.W., Liu, X.Q. and Meng, G.Y. (2008) Preparation of Low Cost Mullite Ceramics from Natural Bauxite and Industrial Waste Fly Ash. *Journal of Alloys and Compounds*, **460**, 599-606. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.023>
- [16] Li, C.X., Zhou, Y., Tian, Y.M., Zhao, Y.Y., Wang, K.Y., Li, G.M. and Chai Y.S. (2019) Preparation and Characterization of Mullite Whisker Reinforced Ceramics Made from Coal Fly Ash. *Ceramics International*, **45**, 5613-5616. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.021>

**知网检索的两种方式：**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)