

铝土矿废石制备超低密度陶粒支撑剂的试验研究^{*}

马俊伟^{1,2}, 吴国亮^{1,2}, 张建强^{1,2}

(1. 中铝郑州有色金属研究院有限公司, 河南 郑州 450041; 2. 国家铝冶炼工程技术研究中心, 河南 郑州 450041)

摘 要:首次以铝土矿废石为主要原料,制备超低密度陶粒支撑剂。主要研究了原料预烧、烧成温度、烧成时间、添加剂用量等对支撑剂性能的影响。试验结果表明:铝土矿废石在 750 °C 预烧 2 h, 添加剂 CMC 用量为 1.5%, 在 1 320 °C 条件下焙烧 150 min, 制备的 20 ~ 40 目陶粒支撑剂产品体积密度为 1.42 g/cm³, 视密度为 2.55 g/cm³, 52 MPa 的闭合压力下破碎率为 5.35%, 各项指标均符合国家石油天然气 SY/T 5108 - 2014 的行业标准要求。

关键词:铝土矿废石; 超低密度; 陶粒支撑剂

中图分类号: X758 文献标识码: A 文章编号: 1001 - 0076(2019)03 - 0151 - 04

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001 - 0076.2019.03.023

Experimental Research on Preparation of Ultra - low - density Ceramsite Proppant with Bauxite Waste Rock

MA Junwei^{1,2}, WU Guoliang^{1,2}, ZHANG Jianqiang^{1,2}

(1. Zhengzhou Non - ferrous Metals Research Institute Co. Ltd of CHALCO, Zhengzhou 450041, Henan, China; 2. National Aluminum Smelting Engineering Technology Research Center, Zhengzhou 450041, Henan, China)

Abstract: In this work, the ultra - low - density ceramsite proppant was first prepared using bauxite waste rock as the main raw material. The effects of raw material pre - calcination, sintering temperature, sintering time and additive dosage on proppant performance were studied. The test results showed that under the conditions of the pre - calcination time of 2 hours in 750 °C, the additive CMC dosage of 1.5%, calcination time of 150 min in 1 320 °C, the bauxite waste rock could be prepared into ceramsite proppant with the size of 0.42 and 0.84 mm, volume density of 1.42 g/cm³, the apparent density of 2.55 g/cm³, the breaking rate of 5.35% at the closing pressure of 52 MPa. All indicators were in line with the national oil and gas SY/T 5108 - 2014 industry standard requirements.

Key words: Bauxite waste rock; ultra - low - density; ceramsite proppant

在铝土矿的采矿过程中,会产生大量硬质黏土矿以及采矿顶板和底板剥离的低品位矿,在当前市场经济形势下均作为废渣进行排弃,不仅浪费了宝贵的矿产资源,造成企业的经济损失,而且占用了大量土地

及资金,不利于环境保护^[1-3]。相关文献表明,2011 年我国铝土矿山排出废石为 115 780.9 kt,废石平均利用率仅为 3.42%^[4]。铝土矿废石的主要含量为 SiO₂ 和 Al₂O₃,通过合理控制废石中的 Fe₂O₃、K₂O、

* 收稿日期: 2019 - 03 - 22

基金项目: 中国铝业股份有限公司 2019 年度重大科技专项 (ZB2019002011)

作者简介: 马俊伟 (1978 -), 男, 河南上蔡人, 硕士, 高级工程师, 主要从事资源综合利用技术研究, E - mail: 33623290@qq.com。

Na₂O 等成分含量,可用于制备耐火材料或油气开采行业的陶粒支撑剂^[5,6]。常规陶粒支撑剂的密度一般比较大,严重影响着有效水力裂缝的形成,并难以应用到长缝压裂,超低密度时压裂支撑剂的使用能够增加裂缝的有效长度,提高裂缝导流能力,节省支撑剂用量,提高压裂井的增产效益^[7,8]。

目前我国中密度陶粒支撑剂产能严重过剩,而超低密度陶粒支撑剂产能严重不足,是近期和未来陶粒支撑剂的重要发展方向。特别是随着水力压裂技术的不断发展,石油行业对支撑剂性能的要求也越来越高,低密度陶粒支撑剂的应用是提高深油井石油产量的重要措施。从生产原料角度考虑,采用工业固体废弃物制备高性能陶粒支撑剂代表了石油压裂支撑剂的发展方向^[9-12],低成本高性能石油压裂支撑剂的研究必将会受到人们的高度重视和发展。

论文以 Al₂O₃ 含量较低、SiO₂ 含量较高的铝土矿废石为主要原料来开展制备超低密度陶粒支撑剂的试验研究,不仅使废弃资源得到综合利用,而且能够掌握超低密度陶粒支撑剂的关键制备技术,对促进我国支撑剂行业的绿色发展具有重要意义。

1 试验

1.1 试验原料

试验采用的铝土矿废石来自山西某铝土矿采矿厂,为硬质黏土矿,铝土矿废石化学成分分析见表 1,物相分析结果见表 2。

由表 1、表 2 可知,山西某铝土矿废石为低铝原料,Al₂O₃ 含量仅为 40.26%,主要含硅矿物为高岭石、伊利石,主要含铝矿物为高岭石和一水硬铝石,主要含铁矿物为赤铁矿,Fe₂O₃ 含量小于 2.0%,K₂O 与 Na₂O 含量小于 0.4%,其化学成分基本符合低密度陶粒支撑剂对主要生产原料的要求。

表 1 铝土矿废石化学多元素分析结果 /%

Table 1 Multi-elements analysis results of bauxite waste rock

Element	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
Content	40.26	42.33	1.30	1.95	0.11	0.01	0.16	0.07

表 2 铝土矿废石的物相分析结果 /%

Table 2 Chemical phase analysis resultsof bauxite waste rock

Mineral	Diaspore	Kaolinite	Illite	Hematite	Anatase	Rutile
Content	5.10	89.90	1.10	1.30	1.55	0.40

1.2 试验方法

将铝土矿废石首先在 650 ~ 800 ℃ 温度下进行预烧 2 h,然后与一定量的羧甲基纤维素(CMC)作为添加剂配料混合后进行粉碎至粒度小于 0.037 4 mm,再将上述物料用强制搅拌制粒机完成造粒,制成 18 ~ 35 目颗粒半成品;将颗粒半成品烘干至水分含量小于 3%,然后进入高温管式回转炉进行烧结,烧结温度为 1 280 ~ 1 360 ℃,烧结时间为 1 ~ 3 h,制得粒径为 20 ~ 40 目的超低密度陶粒支撑剂。

1.2.1 成球工艺

试验采用高速搅拌制粒机进行制粒,造粒前,先将粉料和水加入到容器之中,然后进行高速搅拌,粉料与水充分混合,而后慢慢形成球核,渐渐长大;当长大到一定尺寸后,搅拌杆上的针状杆就将超出尺寸的部分球粒重新击碎,重新进行球粒长大的过程。在球粒长大到目标尺寸后,迅速投入预留的少量同配方粉料进行表面包覆抛光,使球粒表面更加光滑,内部更加致密,易于分散。

1.2.2 烧成工艺

试验采用高温管式回转炉对产品进行烧成。将合格粒级的生料球烘干后加入自动给料仓,设定升温曲线,调整回转炉倾斜角和转速,进行陶粒烧成试验,烧成产品筛分 20 ~ 40 目粒级,测定产品圆度、球度、体积密度和不同闭合压力的破碎率等性能。

1.3 测试方法

陶粒支撑剂的圆球度、体积密度、视密度和破碎率均参照 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》进行测定和计算^[13]。试验采用 X'pert MPD Pro X - 射线衍射仪对试样进行物相分析,使用 JSM - 6360LV 扫描电子显微镜观察陶粒支撑剂结构。20 ~ 40 目低密度陶粒支撑剂应符合以下指标:圆度及球度均大于 0.8,体积密度小于等于 1.65 g/cm³,视密度小于等于 3.00 g/cm³,52 Mpa 破碎率小于等于 9.0%。

2 试验结果与讨论

2.1 原料预烧对成球性能的影响

为了研究原料预烧对陶粒支撑剂成球性能的影响,对铝土矿废石分别通过 650 ℃、700 ℃、750 ℃、800 ℃ 等不同温度预烧下 2 h 得到四种原料,然后分别对四种原料进行制粒试验,试验结果如表 3 所示。

表 3 不同预烧温度对成球性能的影响
Table 3 Effect of different pre-calcination temperatures on the balling properties

Pre-calcination temperature /℃	The properties of 20~40 mesh		Phenomenon
	Yield /%	Roundness/Sphericity	
0	41.15	>0.6	Particle size is not uniform, roundness and sphericity is poor
650	49.62	>0.8	Particle size is uniform, roundness and sphericity is good
700	55.73	>0.9	Particle size is uniform, roundness and sphericity is good
750	62.36	>0.9	Particle size is uniform, roundness and sphericity is the best
800	48.35	>0.7	Particle size is not uniform, roundness and sphericity is poor, sphere is virtual and strength is low

由表3可以看出,采用铝土矿废石生料制粒成球时,颗粒大小不太均匀,两极分化较为严重,圆球度较差,20~40目生球产率较低;而铝土矿废石经预烧后制粒成球时,颗粒大小较为均匀,圆球度较好,随着温度的升高20~40目生球产率先升高再降低,当预烧温度达到750℃时生球产率最高可达62.36%,圆球度也最好;但当预烧温度达到800℃时,粉料变得干燥且松散,颗粒之间团聚现象减弱,可塑性变差,导致成球效果变差。综合考虑,原料的预烧温度确定为750℃。

2.2 烧成温度对成品球性能的影响

烧成温度的高低,直接影响晶粒尺寸、液相的组成和数量以及气孔的形貌和数量,它们综合地影响陶粒支撑剂的各项性能。在烧成时间为150min时,试验对铝土矿废石制备的生料球开展烧成温度试验研究,试验结果如图1所示。

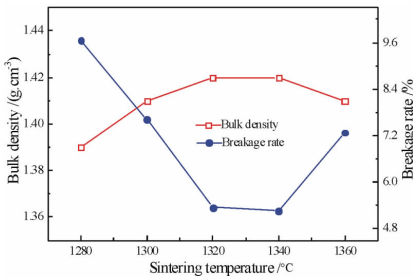


图 1 不同烧成温度对成品球性能的影响
Fig. 1 Effect of different sintering temperatures on the finished ball properties

由图1可以看出,烧成温度过低或过高都会影响成品球的性能。在烧成温度为1280℃时,温度过低,使得成品球烧结不完全,内部无法构成固相构架,结构松散,强度低。烧成温度为1360℃时,温度过高,成品球过分烧结,颗粒之间会粘结在一起,强度也会下降。因此,针对铝土矿废石,结合产品指标及生产能耗,较适宜的烧成温度为1320~1340℃。

2.3 烧成时间对成品球性能的影响

在烧成温度为1320℃时,开展烧成时间对成品球体密度和破碎率的影响试验,结果如图2所示。由图2可以看出,随着烧成时间的延长,成品球体积密度逐渐升高并趋于稳定,52Mpa破碎率呈先下降后升高的趋势,这是因为烧成时间较短时不能使原料表面充分熔融,无法形成封闭性结构,开孔率增大,支撑剂的抗破碎能力减小,致使其破碎率升高。随着烧成时间的延长,试样中有新的固相析出,产生新的晶界,原始晶粒逐渐长大^[14],会恶化试样显微结构的均匀性,致使破碎率升高。综合比较认为在1320℃条件下,烧成时间为140~160min时成品球可以达到较佳的性能。

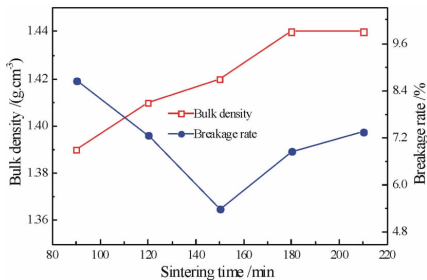


图 2 不同烧成时间对成品球性能的影响
Fig. 2 Effect of different sintering times on the finished ball properties

2.4 添加剂用量对成品球性能的影响

羧甲基纤维素(CMC),它属于阴离子型纤维素醚类,直接和粉体混合,加一定量的水时具有一定的粘结效果,在制粒过程中可以作为一种添加剂使用。在制粒时使用添加剂不仅是为了增加其成品的性能,更重要的是使用添加剂可以增加粉料的黏性,降低造粒的难度,防止因粉料黏性不强,无法制粒。但当添加剂过量时,也会导致球粒容易团聚,造粒效果变差。为考察添加剂用量对成品球性能的影响,分别开展不同羧甲基纤维素用量对成品球体密度和破

碎率的影响试验,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着添加剂用量的增加,成品球的体积密度先增加再减少,52 Mpa 破碎率先减少再增加,当羧甲基纤维素用量为 1.5% 时,成品球 52 Mpa 破碎率最低可达 5.46%。综合考虑,铝土矿废石在制粒时添加剂用量确定为 1.5%。

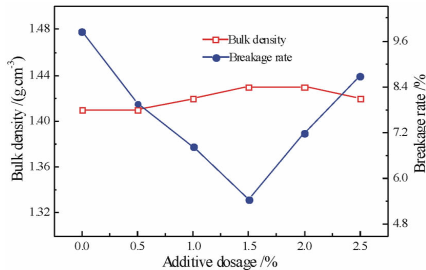


图 3 不同添加剂用量对成品球性能的影响
Fig. 3 Effect of different additive dosages on the finished ball properties

2.5 产品分析

在上述最佳条件下,对山西某铝土矿废石进行预烧、制粒及烧成等作业后制得 20~40 目陶粒支撑剂产品,产品 XRD 物相分析和 SEM 形貌分析分别见图 4、图 5。依据 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》对最佳陶粒支撑剂产品进行性能指标检测,检测结果见表 4。

由图 4、图 5 可知,最佳条件下铝土矿废石制备陶粒支撑剂产品物相成分主要为莫来石、刚玉和方石英;陶粒支撑剂内部结构致密,晶体发育完全,主要为莫来石相,提高了产品的抗压强度。根据表 4 检测结果,采用铝土矿废石制备的产品指标符合超低密度陶粒支撑剂标准要求,可用于油气田开采过程中,随同压裂液一起压入地层充填在岩层裂隙中起到支撑作用,从而提高油井产量及延长油气井服务年限。

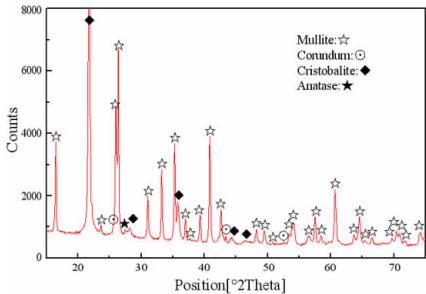


图 4 陶粒支撑剂样品的 XRD 分析图谱
Fig. 4 XRD pattern analysis of the ceramsite proppant samples

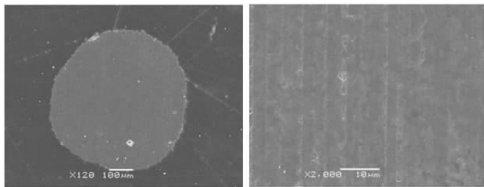


图 5 陶粒支撑剂产品的微观形貌
Fig. 5 Microstructure of the ceramsite proppant samples

表 4 铝土矿废石制备的超低密度陶粒支撑剂检测结果
Table 4 Testing results of ultra-low-density ceramicite proppant prepared by bauxite waste rock

检测项目	检测结果	低密标准要求	结果判定
体积密度/(g · cm ⁻³)	1.42	≤1.65	合格
视密度/(g · cm ⁻³)	2.55	≤3.00	合格
52 MPa 破碎率/%	5.35	≤9.0	合格
圆度	0.9	≥0.80	合格
球度	0.9	≥0.80	合格
浊度,FTU	53	≤100	合格
酸溶解度/%	3.6	≤5.0	合格

3 结论

(1)以山西某铝土矿废石为原料,在 750 ℃ 预烧 2 h 后,采用 1.5% 含量的羧甲基纤维素作为添加剂配料,经制粒、烧成后制备了一种超低密度陶粒支撑剂产品。在 1 320 ℃ 条件下焙烧 150 min,20~40 目产品体积密度为 1.42 g/cm³,视密度为 2.55 g/cm³,52 Mpa 的闭合压力下破碎率为 5.35%,各项指标均符合国家石油天然气 SY/T 5108-2014 的行业标准要求。

(2)通过对样品微观形貌及物相进行分析,其主要晶相是莫来石相和刚玉相,内部结构致密,晶体发育完全,提高了产品的抗压强度。

(3)采用铝土矿废石制备超低密度陶粒支撑剂,与采用常规原料生产低密度陶粒支撑剂相比,可实现铝土矿废石的高效利用,有效降低废石堆存过程中的环境 and 安全风险,生产成本低,具有显著的经济效益和社会效益。

参考文献:

[1] 范殿贵. 硬质粘土矿废石回填采空区的探讨[J]. 矿业快报, 2000(14):12-13.
[2] 王二星. 铝土矿浮选尾矿膏体堆存技术研究[J]. 轻金属, 2013(7):4-7.
[3] 娄世彬, 李晓萍. 关于铝土矿选尾矿的干法堆存技术探讨[J]. 铝镁通讯, 2016(2):1-3.
[4] 冯安生, 吴彬, 吕振福, 等. 我国铝土矿资源开发利用“三率”调查与评价[J]. 矿产保护与利用, 2016(5):16-18.

[3] 梁止水,杨才干,高海鹰,等. 建筑工程废弃泥浆快速泥水分离试验研究[J]. 东南大学学报(自然科学版),2016,46(2): 427-433.

[4] 李旭. 泥水盾构废弃泥浆絮凝脱水试验研究[J]. 铁道建筑, 2018,58(5):144-147.

[5] 周昊宸,周向清. 盾构泥水固液快速分离用改性无机絮凝剂及改性方法和应用:108975474A[P]. 2018-12-11.

[6] 元敬顺,赵立会,李振华,等. 淤泥对污泥、粉煤灰-页岩陶粒性能的影响[J]. 河北建筑工程学院学报,2016,34(3):52-55.

[7] 刘爽,支家强,吴鹏,等. 污水厂污泥与河道淤泥联合烧制陶粒的技术研究[J]. 砖瓦,2017(7):18-24.

[8] 张卓,张峰君,谢发之,等. 盾构渣土基免烧免蒸陶粒固化重金属离子研究[J]. 广州化工,2015,43(9):51-53.

[9] 郝彤,王帅,李鑫箫,等. 利用盾构渣土制备水泥混合材的可行性研究[J]. 硅酸盐通报,2019,38(4):1018-1023.

[10] 韩婷婷,吴思麟,吕一彦. 泥浆中水分形态对抗剪强度与流变性的影响[J]. 长江科学院院报,2018,35(2):104-108.

[11] Neyens E, Baeyens J, Dewil R, et al. Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering[J]. Journal of hazardous materials, 2004, 106(2-3): 83-92.

[12] 林春绵,王建超,甄万顺. 利用污泥烧制陶粒滤料的实验研究[J]. 浙江工业大学学报,2018,46(5):585-590.

[13] 魏博,张一敏,包申旭. 煅烧制度对高岭土活性及地聚物性能的影响[J]. 非金属矿,2016,39(4):31-34.

[14] 李天鹏. 新型陶粒的制备、表面改性及处理模拟废水机制研究[D]. 上海:东华大学,2017.

引用格式:陈攀,杨磊,孙伟,等. 盾构泥基陶粒的制备及其吸附性能研究[J]. 矿产保护与利用,2019,39(3):155-159.

CHEN Pan, YANG Lei, SUN Wei, et al. Study on preparation and adsorption properties of shield mud[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(3):155-159.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn

(上接第154页)

[5] 刘东方,刘文凯,薛宝达,等. 铝土矿尾矿合成莫来石的研究[J]. 矿业科学学报,2016(3):256-260.

[6] 申献江,马冬阳,张梅,等. 铝土矿尾矿除杂及合成刚玉-莫来石研究[J]. 耐火材料,2017(4):256-269.

[7] 曲占庆,曹彦超,郭天魁,等. 一种超低密度支撑剂的可用性评价[J]. 石油钻采工艺,2016,38(3):372-377.

[8] 李树良. ULW-1.05 超低密度支撑剂评价及应用[J]. 油气田地面工程,2013,32(9):66-67.

[9] 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(3):633-636.

[10] 师志虎,石磊,等. 石油压裂陶粒支撑剂研究进展探讨[J]. 中国石油和化工标准与质量,2013(8):79.

[11] 程占岭. 探讨石油压裂陶粒支撑剂研究进展[J]. 化工管理, 2014,(26):125-125.

[12] 崔冰峡,刘军,陈耀斌,等. 陶粒压裂支撑剂研究进展[J]. 硅酸盐通报,2016(2):458-463.

[13] SY/T 5108-2014. 中华人民共和国石油天然气行业标准《水力压裂和砾石充填作业用支撑剂性能测试方法》[S]. 石油工业出版社,2015,3:5-22.

[14] 吕宝强,刘顺,毕卫宇,等. 低密度陶粒支撑剂的指标工艺研究[J]. 铸造技术,2012,33(7):771-773.

引用格式:马俊伟,吴国亮,张建强,等. 铝土矿废石制备超低密度陶粒支撑剂的试验研究[J]. 矿产保护与利用,2019,39(3):151-154.

MA Junwei, WU Guoliang, ZHANG Jianqiang, et al. Experimental research on preparation of ultra-low-density ceramicsite proppant with bauxite waste rock[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(3):151-154.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn