



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102585798 B

(45) 授权公告日 2013.08.28

(21) 申请号 201210004478.2

审查员 马骅

(22) 申请日 2012.01.09

(73) 专利权人 郑州德赛尔陶粒有限公司

地址 451271 河南省郑州市巩义市大峪沟镇  
耕生大道 38 号

(72) 发明人 张玉明 周平

(74) 专利代理机构 郑州大通专利商标代理有限公司 41111

代理人 张爱军

(51) Int. Cl.

C09K 8/80 (2006.01)

C04B 35/10 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

尖晶石质高强度石油压裂支撑剂及其生产方法

(57) 摘要

本发明涉及一种尖晶石质高强度石油支撑剂及其生产方法。支撑剂原料为：铝矾土生料 63-70%、镁橄榄石 5-10%、白云石 2.5-6%、硼酸 0.5-3%、锰矿石粉 3-7%、镁尖晶石 13-20%。制成时将各原料分别磨成细粉，过 320 目筛；混合均匀后加入旋转制粒机同时加雾化水气，将混合料制成圆粒，过 18-30 目筛后得到半成品；烘干至含水率 6% 以下；送入回转窑中烧制，控制窑头温度 1285-1400℃，窑尾温度 280-325℃，烧制 6-8h 出窑。本发明原料在高温下形成大量镁铝尖晶石相，从而起到骨架支撑作用；得到的产品致密性好、抗破碎能力强；产品在 52MPa、69MPa、86MPa 下的破碎率分别低于 3.5%、7.5%、10.5%，强度高与其它同类产品，性能优良；同时生产工艺优化，成本低，易于推广实施。

1. 一种尖晶石质高强度石油压裂支撑剂,其特征是:所述支撑剂由下述重量百分比的原料制成:铝矾土生料 63-70%、镁橄榄石 5-10%、白云石 2.5-6%、硼酸 0.5-3%、锰矿石粉 3-7%、镁尖晶石 13-20%;所述铝矾土生料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的重量含量为 65-75%;所述镁橄榄石中  $\text{MgO}$  的重量含量为 66-70%、 $\text{SiO}_2$  的重量含量为 28.5-35%,所述镁橄榄石中各组分的重量百分比之和为 100%;所述锰矿石粉成分以重量计,其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  9.5-14.5%、 $\text{SiO}_2$  32-38%、 $\text{MnO}_2$  45-50%、 $\text{MgO}$  5-10%、 $\text{CaO}$  1-3%;所述镁尖晶石成分以重量计,其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  70-72%、 $\text{MgO}$  28-30%。

2. 如权利要求 1 所述的支撑剂,其特征是:所述原料为铝矾土生料 65-68%、镁橄榄石 5-8%、白云石 2.5-4%、硼酸 0.5-1.5%、锰矿石粉 3.5-5%、镁尖晶石 17-20%。

3. 一种权利要求 1-2 任一项所述的尖晶石质高强度石油压裂支撑剂的生产方法,其特征是:称取各原料,分别磨成细粉,过 320 目筛;将原料混合均匀,加入旋转制粒机中同时加雾化水气,将混合料制成大小不一的圆粒,过 18-30 目筛后得到半成品;将半成品送入烘箱中烘干至含水率 6% 以下;然后送入回转窑中烧制,窑体转速每转一圈 6-10 分钟,控制窑头温度 1285-1400℃,窑尾温度 280-325℃,烧制 6-8h 出窑;经滚筒冷却器冷却降温至 25℃ 以下,过 20-40 目筛即得到成品。

4. 如权利要求 3 所述的生产方法,其特征是:所述过 320 目筛时的过筛率大于 98.5%;所述的冷却时间为 20-30min。

5. 如权利要求 3 所述的生产方法,其特征是:所述烘箱温度为 200-250℃,烘烤时间为 2-3h。

## 尖晶石质高强度石油压裂支撑剂及其生产方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及石油行业用的压裂支撑剂,特别是涉及一种尖晶石质高强度石油支撑剂及其生产方法。

### 背景技术

[0002] 在石油、天然气深井开采的压裂过程中都需要用到压裂支撑剂,为油气的流通提供高渗透性通道,保持高导流能力,提高油气产量。我国石油行业一般把承压能力 69MPa、86MPa 的支撑剂称为高强度陶粒支撑剂。经检索,申请号为 200410010272.6 的专利申请公开一种陶粒支撑剂及其制备方法,其原料组成为:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  74-80%、 $\text{SiO}_2$  5.5-10.5%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4-9%、 $\text{TiO}_2$  2.5-3.5%。将上述原料搅拌均匀,经水雾化滚动成球,经高温烧结而成。该产品的抗酸腐蚀性较好,但其承压能力较低,仅达到 69MPa,不能满足现有油、气井压裂用固体支撑剂的性能要求。

### 发明内容

[0003] 本发明解决的技术问题:提供一种致密性好、抗破碎能力强的尖晶石质高强石油压裂支撑剂及其生产方法。

[0004] 本发明的技术方案:

[0005] 一种尖晶石质高强度石油压裂支撑剂,由下述重量百分比的原料制成:铝矾土生料 63-70%、镁橄榄石 5-10%、白云石 2.5-6%、硼酸 0.5-3%、锰矿石粉 3-7%、镁尖晶石 13-20%。

[0006] 所述原料为铝矾土生料 65-68%、镁橄榄石 5-8%、白云石 2.5-4%、硼酸 0.5-1.5%、锰矿石粉 3.5-5%、镁尖晶石 17-20%。

[0007] 所述铝矾土生料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的重量含量为 65-75%;镁橄榄石中  $\text{MgO}$  的重量含量为 66-70%、 $\text{SiO}_2$  的重量含量为 28.5-35%。

[0008] 所述锰矿石粉成分以重量计,其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  9.5-14.5%、 $\text{SiO}_2$  32-38%、 $\text{MnO}_2$  45-50%、 $\text{MgO}$  5-10%、 $\text{CaO}$  1-3%。

[0009] 所述镁尖晶石成分以重量计,其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  70-72%、 $\text{MgO}$  28-30%。

[0010] 一种尖晶石质高强度石油压裂支撑剂的生产方法,包括称取各原料,分别磨成细粉,过 320 目筛;将原料混合均匀,加入旋转制粒机中同时加雾化水气,将混合料制成大小不一的圆粒,过 18-30 目筛后得到半成品;将半成品送入烘箱中烘干至含水率 6% 以下;然后送入回转窑中烧制,窑体转速每转一圈 6-10 分钟,控制窑头温度 1285-1400℃,窑尾温度 280-325℃,烧制 6-8h 出窑;经滚筒冷却器冷却降温至 25℃ 以下,过 20-40 目筛即得到成品。

[0011] 所述过 320 目筛时的过筛率大于 98.5%;所述的冷却时间为 20-30min。

[0012] 所述烘箱温度为 200-250℃,烘烤时间为 2-3h。

[0013] 本发明的积极有益效果:

[0014] (1) 本发明的原料选用铝矾土生料为主要原料,按比例加入镁橄榄石、白云石、镁

尖晶石和硼酸,经锰矿石粉催化,使陶粒支撑剂在高温下形成大量镁铝尖晶石相,能大大提高陶粒支撑剂的机械强度。其中铝矾土生料和镁橄榄石在 1285-1400℃下其中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO}$  发生反应,形成大量镁铝尖晶石相,从而起到骨架支撑作用;硼酸和白云石在高温下形成固熔体和液相,能增加陶粒的体密度和视密度,从而到达致密性好、抗破碎能力强的效果;锰矿石粉主要起催化和着色作用,  $\text{MnO}_2$  在温度下形成大量玻璃固熔体,可降低烧成温度,降低石油的压裂成本。

[0015] (2) 本发明产品在 52 MPa、69MPa、86MPa 下的破碎率分别低于 3.5%、7.5%、10.5%,强度高于其它同类产品,表面光洁度较高,其体积密度、圆度、球度、浊度、酸溶解度等性能指标均符合有关标准,产品性能优良。具体性能参见表 3。

[0016] (3) 本发明在烧成前先将半成品烘干,通过严格控制窑头和窑尾温度烧制出窑,能有效降低烧成时产品的开裂,提高产品的强度,能确保成品质量。

[0017] (4) 本发明原料精简,原料易得,生产工艺优化,投资少,成本低,易于推广实施。

### 具体实施方式

[0018] 下面通过实施例说明本发明,以下实施例并不表示对本发明的任何限制。其中的原料要求、原料组成和产品性能分别见表 1、表 2、表 3。

[0019] 实施例 1:尖晶石质高强度陶粒支撑剂及其生产方法

[0020] 原料:以重量百分比计,铝矾土生料 65%、镁橄榄石 8%、白云石 2.5 %、硼酸 1%、锰矿石粉 3.5%、镁尖晶石 20%,参见表 2。

[0021] 生产方法:称取各原料,分别磨成细粉,过 320 目筛,过筛率大于 98.5%;将原料混合均匀,加入旋转制粒机中同时加雾化水气,将混合料制成大小不一的圆粒,过 18-30 目筛,要求过筛率大于 90% 以上,然后再转动 15-20min,过 18-30 目筛后得到半成品;

[0022] 将半成品送入 200-250℃ 的烘箱中烘烤 2-3h,烘干至含水率 6% 以下;将半成品提入料仓,经传送带送入回转窑中烧制,按窑体每转一圈 6-10min 的转速转动,控制窑头温度 1285-1300℃、窑尾温度 280-300℃,烧制 8h 出窑;再经滚筒冷却器冷却 20-30min,降温至 25℃ 以下,过 20-40 目筛,即得到成品。

[0023] 实施例 2:原料组成见表 2,生产方法和实施例 1 基本相同,不同之处在于:

[0024] 烘烤后的半成品在回转窑中烧制时,窑头温度 1300-1350℃,窑尾温度 295-310℃,烧制 7.5h 出窑。

[0025] 实施例 3:原料组成见表 2,生产方法和实施例 1 基本相同,不同之处在于:

[0026] 烘烤后的半成品在回转窑中烧制时,窑头温度 1320-1365℃,窑尾温度 300-315℃,烧制 7.5h 出窑。

[0027] 实施例 4:原料组成见表 2,生产方法和实施例 1 基本相同,不同之处在于:

[0028] 烘烤后的半成品在回转窑中烧制时,窑头温度 1365-1385℃,窑尾温度 315-325℃,烧制 7h 出窑。

[0029] 实施例 5:原料组成见表 2,生产方法和实施例 1 基本相同,不同之处在于:

[0030] 烘烤后的半成品在回转窑中烧制时,窑头温度 1375-1400℃,窑尾温度 315-325℃,烧制 6h 出窑。

[0031] 实施例 6-8:原料见表 2,生产方法和实施例 1 基本相同,不同之处在于:

[0032] 烘烤后的半成品在回转窑中烧制时,窑头温度 1380-1400℃,窑尾温度 310-320℃,烧

[0033] 制 7h 出窑。

[0034] 表 1: 本发明中部分原材料的性能要求(重量,%)

[0035]

成分 原料	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	MnO <sub>2</sub>
铝矾土生料	65-75	10-15	3.3-5.6	2.5-4.8	—
镁橄榄石	—	28.5-35	66-70	—	—
锰矿石粉	9.5-14.5	32-38	5-10	1-3	45-50
镁尖晶石	70-72	—	28-30	—	—

[0036] 表 2: 各实施例的陶粒支撑剂成分(重量,%)。

[0037]

实例 原料	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8
铝矾土生料	65	66	67	68	63	64	69	70
镁橄榄石	8	7	6	5	9	10	6	5
白云石	2.5	3	4	3.5	4.5	5	6	4
硼酸	1	0.5	1	1.5	0.5	3	2	2
锰矿石粉	3.5	4.5	4	5	7	3	3	6
镁尖晶石	20	19	18	17	16	15	14	13

[0038] 表 3: 本发明实施例中的产品性能指标

[0039]

检测项目	本发明产品	行业标准
体积密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.70-1.75	1.65≤X≤1.80
视密度 (g/cm <sup>3</sup> )	3.05-3.25	3.00≤X≤3.35
圆度	0.85-0.9	≥0.80
球度	0.85-0.9	≥0.80
油度 (FTU)	35-55	<100
酸溶解度 (%)	4.6-5.2	<8.0
破碎率 (%)	52MPa	≤5
	69MPa	≤8
	86MPa	—

[0040] 注: 以上性能检测结果依照石油天然气行业标准 SY/T5108-2006 进行。