

## Study on the preparation and performance of Mn-doped ultra-low density proppants

Junmei FAN<sup>1\*</sup>, Dan LIU<sup>2</sup>, Xianguang WANG<sup>3</sup>, Bingzhong SHI<sup>3</sup>, Fangli YUAN<sup>4\*</sup>

1. College of Materials Engineering, North China Institute of Aerospace Engineering, Langfang, Hebei 065000, China

2. Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China

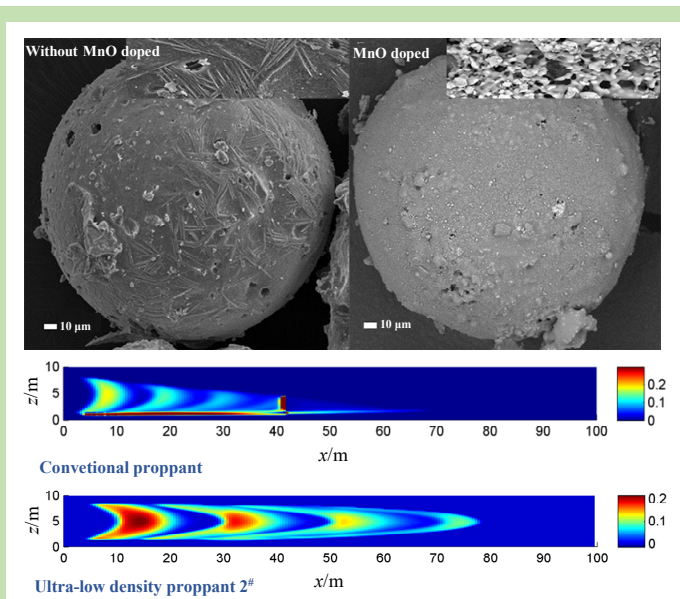
3. Sinopec Research Institute of Petroleum Engineering, Beijing 100101, China

4. State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

**Abstract:** Under the condition of ensuring the high strength of the proppant, reducing the apparent density of the proppant as much as possible is the key to the development of shale gas clean water fracturing technology. In this work, low-grade bauxite and micro-SiO<sub>2</sub> were used as the main raw materials, and water glass, nano-SiO<sub>2</sub> and manganese oxide were used as auxiliary materials. The ultra-low density proppants were prepared by plasma dynamic sintering and later high-temperature sintering methods. The effects of different manganese oxide doping and different sintering time on phase composition, bulk density, apparent density and crushing rate at 69 MPa of proppants were discussed. And based on the classic PKN fracturing model, the settlement and migration of

ultra-low density proppant in simulated fractures were studied. The results showed that an ultra-light proppant with an apparent density of 1.639 g/cm<sup>3</sup> and a breakage ratio of 8.91% under 69 MPa was successfully prepared. The optimal manganese oxide doping content was 7.5wt%, and the optimal sintering temperature and sintering time were 950°C and 2 h. Ultra-low density proppant migrated a longer distance in the horizontal direction than conventional proppants, and the distribution of proppant inside the fracture was relatively more uniform, which can meet the requirements of clean water fracturing for medium and deep oil wells.

**Key words:** ultra-low density proppants; Mn-doped; shale gas; hydraulic fracturing; settlement and migration law



收稿: 2020-06-10, 修回: 2020-08-20, 网络发表: 2020-09-15, Received: 2020-06-10, Revised: 2020-08-20, Published online: 2020-09-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51574211); 北华航天工业学院 2020 年度校级科研基金(编号: ZD-2020-01)

作者简介: 范俊梅(1979-), 女, 内蒙古自治区临河区人, 博士, 研究员, 材料学专业; 通讯联系人, 范俊梅, E-mail: jmfan@nciae.edu.cn; 袁方利, E-mail: flyuan@ipe.ac.cn.

**引用格式:** 范俊梅, 刘丹, 王显光, 等. 掺锰超轻支撑剂的制备及性能研究. 过程工程学报, 2020, 20(11): 1336-1343.

Fan J M, Liu D, Wang X G, et al. Study on the preparation and performance of Mn-doped ultra-low density proppants (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(11): 1336-1343, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220180.

# 掺锰超轻支撑剂的制备及性能研究

范俊梅<sup>1\*</sup>, 刘 丹<sup>2</sup>, 王显光<sup>3</sup>, 石秉忠<sup>3</sup>, 袁方利<sup>4\*</sup>

1. 北华航天工业学院材料工程学院, 河北 廊坊 065000

2. 北京服装学院, 北京 100029

3. 中国石化石油工程技术研究院, 北京 100101

4. 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190

**摘 要:** 在保证支撑剂高强度的条件下, 尽可能降低支撑剂的视密度是页岩气清水压裂技术开发的关键。本工作以低品位铝矾土、微米 SiO<sub>2</sub> 为主原料, 水玻璃、纳米 SiO<sub>2</sub>、氧化锰为辅料, 用等离子动态烧结和后期高温烧结法制备方法制备超轻支撑剂, 探讨了不同氧化锰掺杂量和不同烧结时间对其物相成分、体积密度、视密度和承压 69 MPa 下破碎率的影响。并基于经典 PKN 压裂模型模拟超轻支撑剂在裂缝中沉降与运移规律进行研究。结果表明, 成功制备了视密度为 1.639 g/cm<sup>3</sup>, 在 69 MPa 下破碎率 8.91% 的超轻支撑剂, 其最佳氧化锰掺杂量为 7.5wt%, 最佳烧结温度和烧结时间为 950℃ 和 2 h。超轻支撑剂比常规支撑剂在水平方向上运移了更长的距离, 支撑剂在裂缝内部的分布也相对更均匀, 可以满足中深油井的清水压裂要求。

**关键词:** 超轻支撑剂; 锰掺杂; 页岩气; 清水压裂; 沉降与运移规律

中图分类号: TE357.1+2

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)11-1336-08

## 1 前 言

在页岩气资源开发中, 水力压裂是其核心技术<sup>[1-4]</sup>, 而支撑剂是水力压裂作业中获得高导流裂缝的核心材料<sup>[5,6]</sup>。支撑剂的密度、承压强度等性能对水力压裂液的用量、性能、有效裂缝的展布与压后页岩气的产能均有直接影响, 在页岩气开发中具有举足轻重的作用。现阶段, 页岩气开发所用支撑剂主要为石英砂、陶瓷和覆膜支撑剂三类。石英砂和覆膜砂是目前浅井压裂施工中主要应用的支撑剂, 而中深井则以陶瓷支撑剂和覆膜陶粒为主。上述支撑剂的视密度普遍高于 2.40 g/cm<sup>3</sup>, 需要携砂性能良好的线性胶和滑溜水的有效携带才能进入远井筒地层的裂缝中, 因此, 尚难以满足页岩气清水压裂的技术要求。

压裂液一定的情况下, 支撑剂的视密度越低, 则沉降速度越慢。支撑剂的沉降速度可通过 Stokes 定律<sup>[7]</sup>估算:

$$V_t = (\rho_p - \rho_f) g_c d_p^2 / 18 \mu_f$$

式中,  $V_t$  为最终沉降速度(cm/s),  $\rho_p$  为支撑剂的视密度(g/cm<sup>3</sup>),  $\rho_f$  为压裂液的密度(g/cm<sup>3</sup>),  $g_c$  为重力加速度(cm/s<sup>2</sup>),  $d_p$  为筛眼的直径(cm),  $\mu_f$  为流体黏度(Pa·s)。在尺寸大小均为 20~40 目(830~380 μm)的条件下, 视密度为 1.25 g/cm<sup>3</sup> 的支撑剂在液体中的最终沉降速度比石英砂低 4 倍<sup>[7]</sup>。说明在满足强度的条件下, 颗粒的沉降速

度与颗粒密度成正比, 与携砂液体密度和黏度成反比。高密度支撑剂的有效支撑面积越小, 所需携砂液的黏度越高, 对设备和地层伤害越大。低密度支撑剂所需携砂液的黏度小, 压裂时会产生更大的缝长与缝高, 从而可提高支撑剂的应用范围。在保证支撑剂高强度的条件下, 尽可能地降低支撑剂的视密度是页岩气开发领域研究的一大热点, 也是今后页岩气清水压裂技术开发的关键<sup>[8-10]</sup>。

本研究团队已经成功制备了密度为 1.25 g/cm<sup>3</sup> 的超轻压裂支撑剂<sup>[11]</sup>, 但这种压裂支撑剂仅可满足 52 MPa 的清水压裂要求, 难以应用于中深油井。据报道<sup>[12-15]</sup>, 向支撑剂中添加变价锰离子作为矿化剂可有效提高支撑剂的性能。因此, 本工作在超轻支撑剂配方的基础上加入了氧化锰, 研究了氧化锰的含量、烧结温度和烧结时间对超轻支撑剂的相成分、视密度、体积密度及 69 MPa 下破碎率的影响。

## 2 实 验

### 2.1 实验原料

本实验以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较低的铝矾土(河南锐石再生资源集团有限公司)、硅微粉(湖南金马新材料科技公司)为主要原料, 氧化锰[耒阳市兴发(锰)矿产品加工厂]为矿化剂, 硅酸钠(北京化学试剂公司)为高温黏结剂, 纳米二氧化硅(安徽敬业纳米科技有限公司)为后期处理

剂, 铝矾土的组成成分如表 1 所示。铝矾土:硅酸钠:硅微粉: 纳米二氧化硅: 氧化锰的配料比为 (70.4~65.4):6.2:13.4: 5:(5~10)(质量比), 氧化锰的掺杂量分别为 5wt%, 7.5wt%, 10wt%。根据前期研究<sup>[8]</sup>发现, 在保持支撑剂强度的同时降低支撑剂的视密度, 应选择莫来石相为主晶相, 棒状的莫来石相可提高支撑剂的强度, 而具有莫来石相的支撑剂的视密度比具有刚玉相的支撑剂视密度低。

表 1 低品位铝矾土的组成成分	
Table 1 Composition of low-grade bauxite	
Chemical formula	Concentration/wt%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59.733
SiO <sub>2</sub>	27.8463
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.683
TiO <sub>2</sub>	3.274
K <sub>2</sub> O	2.116
Na <sub>2</sub> O	0.065
Others	1.183

2.2 实验步骤

按料:球:水=1:2:1(质量比)的比例配料, 以氧化锆球为研磨介质球磨 1 h 后在烘箱中烘干, 得到粉料。将粉料置于包衣机中, 圆盘转速为 30 r/min, 边旋转边喷洒 1wt% 的聚乙烯醇溶液, 造粒约 20 min 后, 筛出 30~50 目(550~270 μm)生料球于 100℃ 的干燥箱中干燥。干燥后的生料球经等离子高温瞬态烧制定型, 再加入纳米 SiO<sub>2</sub> 混合均匀, 使其均匀包裹在铝矾土颗粒表面, 防止烧结时颗粒结块, 缓解过烧状态, 降低超轻支撑剂的烧结温度<sup>[16]</sup>。最后, 将混合均匀的配料加入自制的烧结炉中, 轴向转速为 17 r/min, 烧结温度为 850, 950, 1050℃, 烧结时间为 1, 2 和 3 h。图 1 为超轻支撑剂制备工艺路线图。

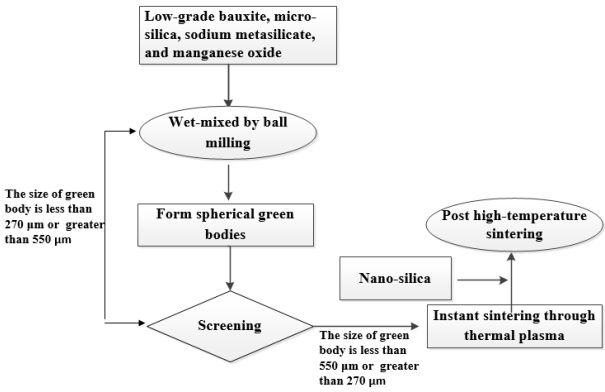


图 1 超轻支撑剂制备工艺路线图  
Fig.1 Process roadmap of ultra-low density proppant preparation

图 2 为烧结温度分别为 850, 950, 1050℃ 下支撑剂的 XRD 谱。由图可知, 生料在不同温度下烧结后, Mn<sup>2+</sup> 均不同程度地替代主晶相中的 Al<sup>3+</sup> 形成固溶体。原因是 Mn<sup>2+</sup> 离子半径与 Al<sup>3+</sup> 离子半径相近, Mn<sup>2+</sup> 易取代 Al<sup>3+</sup> 的晶格位置而形成固溶体<sup>[12]</sup>。随温度升高, MnO 的衍射强度逐渐减弱至部分衍射峰消失。但从高温烧结后的支撑剂外观上看, 1050℃ 烧结的支撑剂颗粒黏结在一起, 球形度和流动性较低。原因是生料在烧结时其表面出现液相, 导致颗粒间相互黏结。而 950℃ 下烧结的产品颗粒球形度和流动性较好, Mn<sup>2+</sup> 也与主晶相形成固溶体, 因此, 950℃ 为最佳烧结温度。

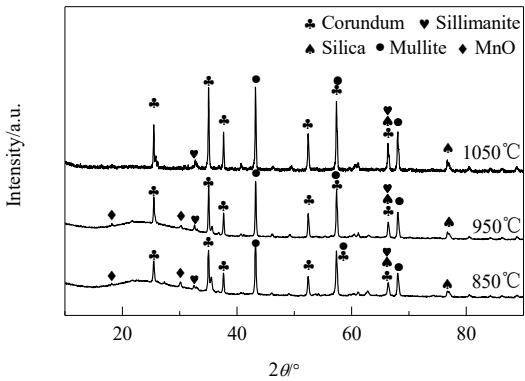


图 2 烧结温度 850, 950, 1050℃ 下支撑剂的 XRD 谱  
Fig.2 XRD patterns of proppant samples with different sintering temperatures of 850, 950, 1050℃

2.3 支撑剂性能表征

支撑剂的体积密度、视密度、圆度和球度、破碎率 (69 MPa 下)、酸溶解度和浊度均按行业标准 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》进行测定和计算<sup>[17]</sup>。采用 JSM-6700F 扫描电子显微镜 (SEM, 日本电子株式会社) 对支撑剂断面的微观结构进行观察, 利用 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射分析仪 (XRD, 荷兰帕纳科公司) 对支撑剂物相进行分析, 利用 AutoPore IV 9500 压汞仪 (美国 Micromeritics 公司) 测试支撑剂中开气孔率从而计算闭气孔率。

3 结果与讨论

3.1 支撑剂物相成分分析

图 3 为不同氧化锰掺杂量和不同烧结时间下得到的超轻支撑剂的 XRD 谱。图 3(a)~3(c) 的条件均为烧结温度 950℃ 下烧结 1, 2, 3 h。由图 3(a) 可知, 氧化锰掺杂量为 5wt% 时, 随烧结时间增加, 氧化锰的特征峰峰强不断减弱。说明随烧结时间增加, Mn<sup>2+</sup> 固溶进入氧化铝晶

格的量增多,  $\text{Mn}^{2+}$  替代主晶相中的  $\text{Al}^{3+}$  形成固溶体。由图 3(b) 可知, 氧化锰掺杂量为 7.5wt%、烧结时间为 2 h 时, 氧化锰峰强相对较弱, 说明  $\text{Mn}^{2+}$  替代主晶相中  $\text{Al}^{3+}$  形成固溶体的情况最佳。烧结时间短(1 h),  $\text{Mn}^{2+}$  没有充足的时间扩散进入晶相中; 烧结时间太长(3 h), 衍射特征峰变强,  $\text{Mn}^{2+}$  有可能与晶相中游离的氧原子结合再次形成氧化锰。由图 3(c) 可知, 氧化锰掺杂量为 10wt%, 烧结时间  $\geq 2$  h 时,  $\text{Mn}^{2+}$  的峰强和位置基本不发生变化。

由图 3(d) 可知, 当烧结时间为 2 h 时, 氧化锰掺杂量为 10wt% 时, 氧化锰特征峰的峰强较强, 掺杂量为 7.5wt% 和 5wt% 时, 氧化锰特征峰的峰强相对较弱。综上, 根据 XRD 分析, 当氧化锰掺杂量为 7.5wt% 时,  $\text{Mn}^{2+}$  替代主晶相中  $\text{Al}^{3+}$  形成固溶体的情况最佳, 因此是制备超轻支撑剂的最佳条件, 而烧结时间最佳为 2 h。

图 4 为氧化锰掺杂量为 7.5wt% 时, 不同烧结时间下制备的超轻支撑剂的 SEM-EDS 图。由内插图的锰元

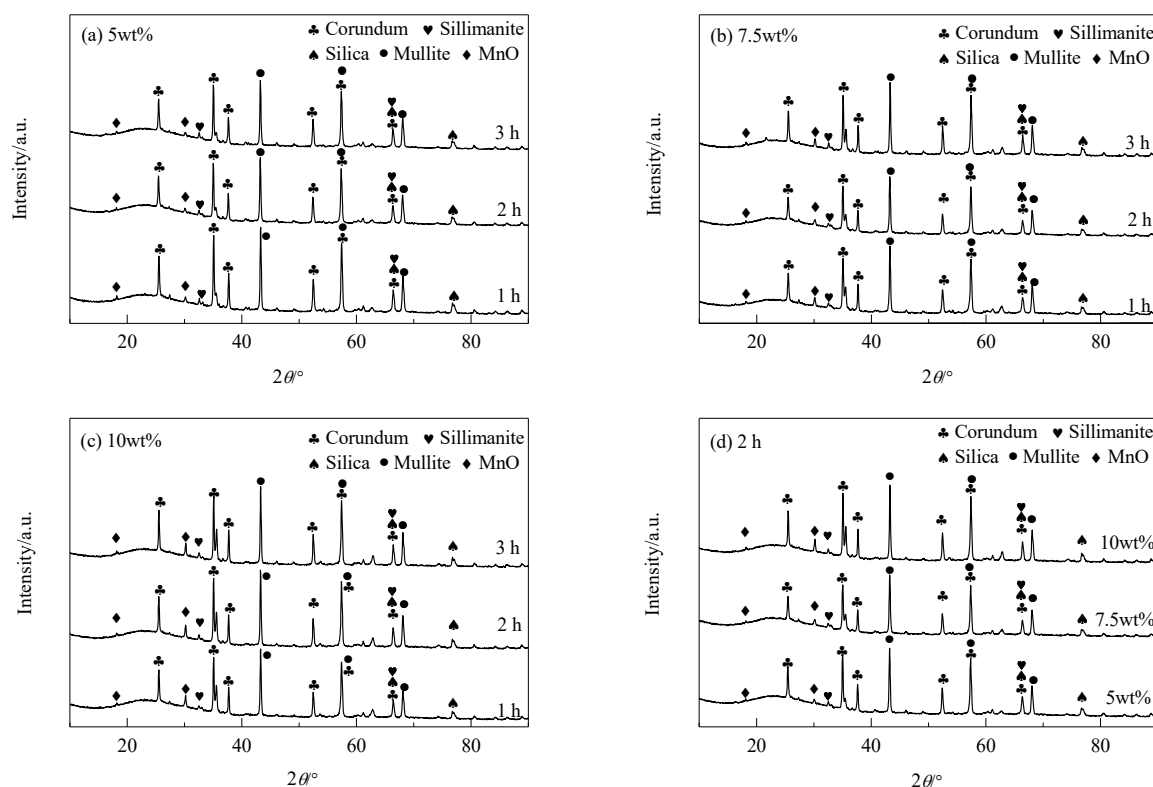


图 3 不同氧化锰掺杂量和不同烧结时间下制备的超轻支撑剂的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of ultra-low density proppant prepared with different MnO doping contents and sintering times

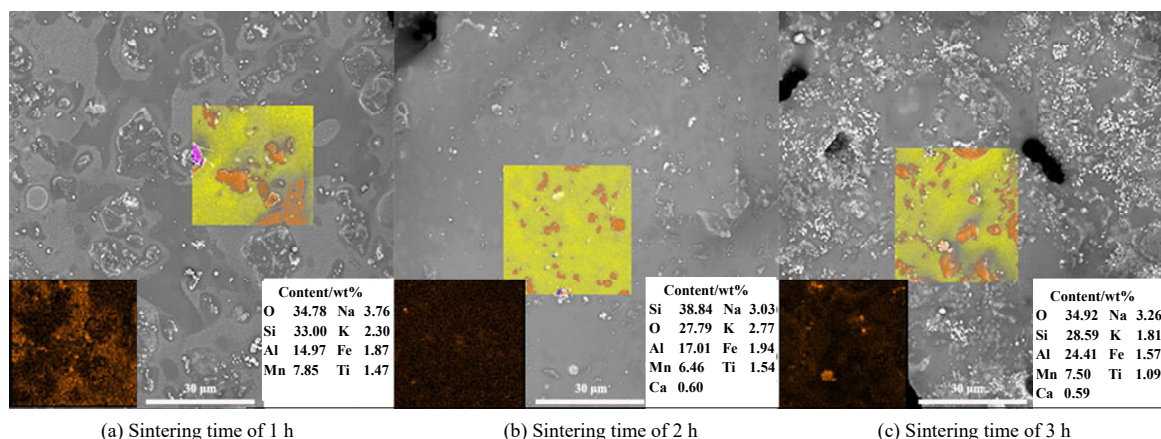


图 4 氧化锰掺杂量为 7.5wt% 时, 不同烧结时间下制备的超轻支撑剂的 SEM-EDS 图(插图为黄色区域的锰元素分布图及所有元素的质量百分含量)

Fig.4 SEM-EDS images of ultra-low density proppant prepared with different sintering times at MnO doping content of 7.5wt% (insert are the Mn element distribution and mass percentage of all elements)

素分布和含量变化可知, 烧结时间为 1 h 时, 锰元素含量为 7.85wt%,  $Mn^{2+}$  刚开始溶解在晶相中, 但分散并不均匀; 烧结时间为 2 h 时, 锰元素含量为 6.46wt%,  $Mn^{2+}$  已溶解在晶相中, 替代主晶相中的  $Al^{3+}$  或填隙在晶格中形成固溶体; 烧结时间为 3 h 时, 锰元素含量为 7.50wt%, 此时部分锰元素由于富集重新生成氧化锰。

### 3.2 支撑剂体积密度和视密度的研究

支撑剂的体积密度和视密度是评价支撑剂性能的重要指标, 密度可影响压裂液的黏度和支撑剂的用量。图 5(a) 为不同 MnO 掺杂量和烧结时间对支撑剂体积密度和视密度的影响。由图可知, 制备的超轻支撑剂的体积密度和视密度间的差别均不大, 相对低于石英砂的体积密度和视密度的差别(体积密度为  $1.70\text{ g/cm}^3$ , 视密度为  $2.65\text{ g/cm}^3$ )。由于 MnO 的增加使低温共熔物增多, 可充分填充开气孔, 降低体积密度和视密度的差别。烧结时间的变化对支撑剂的体积密度影响较小, 体积密度

均为  $0.95\sim 1.05\text{ g/cm}^3$ 。MnO 掺杂量为 10wt% 时, 支撑剂的视密度随烧结时间变化较小, 均在  $1.50\sim 1.55\text{ g/cm}^3$ ; MnO 掺杂量为 7.5wt% 时, 支撑剂的视密度随烧结时间延长而增大。由图可知, 烧结时间相同时, MnO 掺杂量为 7.5wt% 时, 支撑剂的视密度均最大, 烧结时间为 2 h 时, 支撑剂的视密度达  $1.639\text{ g/cm}^3$ 。由图 5(b) 可以看出, MnO 掺杂量为 5wt% 的支撑剂的气孔率随烧结时间增加而增加, 主要是因为变价锰离子在烧结后期有助于加快内部气体体积扩散及晶粒内部闭气孔形成<sup>[15]</sup>, 从而降低支撑剂的密度[如图 5(a)]; 当 MnO 掺杂量为 7.5wt% 时, 支撑剂的气孔率随烧结时间增加而减小, 视密度增大, 主要是因为增加的氧化锰与铝、硅更易于形成二元、三元及更复杂的低温共熔物, 致密化程度越高, 闭气孔率减小, 视密度增大; 当 MnO 掺杂量继续增加到 10wt% 时, 气孔率随烧结时间的变化范围较小, 说明此时 MnO 的掺杂对支撑剂的视密度和气孔率影响较小。

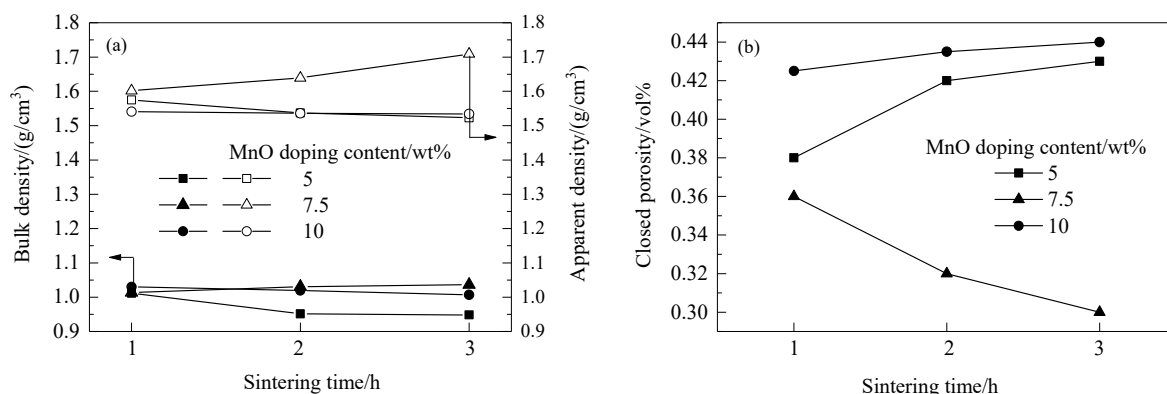


图5 不同氧化锰掺杂量和烧结时间对超轻支撑剂体积密度、视密度及闭气孔率的影响

Fig.5 Effects of bulk density, apparent density and closed porosity of ultra-low density proppant with different MnO doping contents and sintering times

### 3.3 支撑剂破碎率分析

烧结时间为 2 h 时, 不同 MnO 掺杂量的超轻支撑剂在 69 MPa 下的破碎率如表 2 所示。由表可知, 随 MnO 掺杂量从 5wt% 增至 10wt%, 超轻支撑剂的破碎率先减小后增大, 其中 MnO 掺杂量为 7.5wt% 时, 超轻支撑剂的破碎率达最小值 8.91%。

表2 超轻支撑剂的性能

Table 2 The properties of ultra-low density proppant

MnO doping content/wt%	The breakage ratio at 69 MPa/%	Acid solubility/%	Turbidity /FTU
5	10.73	3	90
7.5	8.91	2.8	85
10	11.67	3.5	80

影响支撑剂破碎率的一个因素是支撑剂的微观结构。图 6 为未掺杂氧化锰和掺杂氧化锰(掺杂量为 7.5%)的支撑剂的扫描电镜照片。在未掺杂氧化锰的支撑剂扫描图[图 6(a)]中, 本研究团队在前期的研究工作中发现棒状为莫来石相<sup>[11]</sup>。从图 6(b)中可以看出, 掺杂氧化锰之后, 棒状逐渐变细变短形似棒槌状, 这些棒槌状颗粒形成网络状, 玻璃相逐渐减少, 有利于提高支撑剂强度。氧化锰的增加在高温下与系统中的其他组分形成低共熔物, 可以提高高温熔融液在冷却过程中的析晶能力, 因此冷却后的样品中玻璃相含量较少, 进而减弱了玻璃相对样品性能的影响<sup>[12]</sup>。但当氧化锰掺杂量超过 7.5wt% 时, 支撑剂破碎率提高, 这是由于过多的氧化锰使支撑剂的玻璃相增多, 导致支撑剂的破碎率提高。

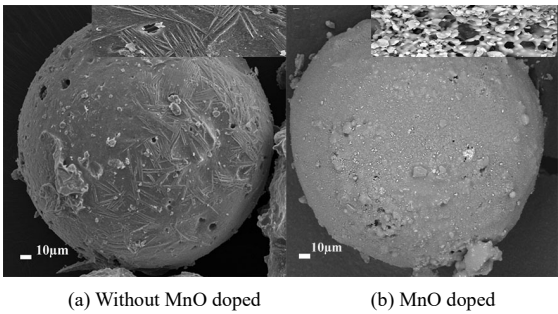


图 6 未掺杂氧化锰和掺杂氧化锰(7.5wt%)超轻支撑剂扫描电镜照片

Fig.6 SEM images of ultra-low density proppants of without MnO doped and MnO doped (7.5wt%)

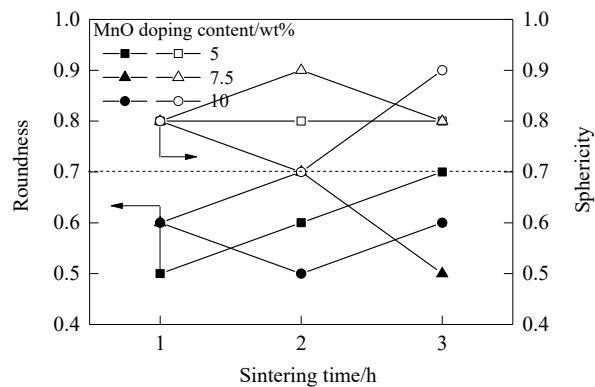


图 7 不同氧化锰掺杂量和烧结时间对超轻支撑剂圆度和球度的影响

Fig.7 The roundness and sphericity of ultra-low proppant with different sintering times and MnO doping contents

影响支撑剂破碎率的另外一个因素是支撑剂颗粒

的球度和圆度。支撑剂颗粒的球度和圆度越大越好，这是因为球体能够在最短时间内形成稳定的填充体系，填充后体系颗粒的空隙率不会发生明显变化，且承压更趋于均匀，从而使颗粒不易发生破碎，破碎率最低。图 7 为不同 MnO 掺杂量和烧结时间对超轻支撑剂圆度和球度的影响。由图可知，当 MnO 掺杂量为 7.5wt%、烧结时间为 2 h 时，支撑剂的球度和圆度最好，因此，此时颗粒的填充效果越好，其破碎率越低。

掺杂 7.5wt%氧化锰的超轻支撑剂烧结时间为 2 h 时视密度虽略高于其他两种超轻支撑剂，但破碎率最低，三种超轻支撑剂的酸溶解度和浊度基本相似(表 2)。因此，烧结时间为 2 h、氧化锰掺杂量为 7.5wt%为最佳。

3.4 支撑剂在裂缝中沉降与运移影响规律

超轻支撑剂由于其具有更低的密度，在相同的施工压力和压裂液黏度的条件下，其产生的有效支撑长度更长、裂缝波及范围更广，这将推动油气产能的充分使用，大幅提高整体的压裂效果。因此，基于经典压裂模型—PKN 模型，选取石油压裂常用支撑剂(陶粒支撑剂：视密度 3 g/cm<sup>3</sup>)和 3 种掺锰超轻支撑剂(超轻支撑剂 1<sup>#</sup>、超轻支撑剂 2<sup>#</sup>、超轻支撑剂 3<sup>#</sup>，MnO 掺杂量分别为 5wt%、7.5wt%、10wt%)，运用清水压裂工艺模拟支撑剂在裂缝中沉降与运移规律的研究。从超轻压裂支撑剂运移的数值模型出发，借助 MATLAB 软件编写计算程序，探索超轻支撑剂和常规支撑剂运移的整体规律<sup>[18]</sup>，为现场清水压裂过程中超轻支撑剂压裂工艺进行指导。表 3 是支撑剂运移数值模拟相关计算参数。

表 3 超轻支撑剂运移数值模拟相关计算参数				
Table 3 Relevant calculation parameters of migration numerical simulation of ultra-low density proppants				
Parameter	Conventional proppant	Ultra-low density proppant 1 <sup>#</sup>	Ultra-low density proppant 2 <sup>#</sup>	Ultra-low density proppant 3 <sup>#</sup>
MnO doping content/wt%	0	5	7.5	10
Fracture height/m	10	10	10	10
Young's modulus of rock	35000	35000	35000	35000
Poisson's ratio	0.022	0.022	0.022	0.022
The density of rock/(g/cm <sup>3</sup> )	2.52	2.52	2.52	2.52
Displacement of fracturing fluids/(m <sup>3</sup> /min)	16	16	16	16
Viscosity of fracturing fluids/(mPa·s)	1	1	1	1
Concentration of proppant/wt%	15	15	15	15
Bulk density/(g/cm <sup>3</sup> )	1.6	0.95	1.03	1.02
Apparent density/(g/cm <sup>3</sup> )	3	1.537	1.639	1.536

图 8 为常规支撑剂与 3 种超轻支撑剂在裂缝中的运移图。由图可发现，支撑剂均表现为从井底到缝尖浓度缓慢减小的特征。在裂缝中的运移过程中，常规支撑剂在井底注入后出现了垂向沉降，在裂缝底部有端部出砂

的现象，因此，更易形成砂团或砂带；相对于常规支撑剂，3 种超轻支撑剂垂向沉降不明显，整体分布空间被拉长，在水平方向上运移了更长的距离，支撑剂尖端略有变“钝”，支撑剂在裂缝内部的分布也相对更均匀。



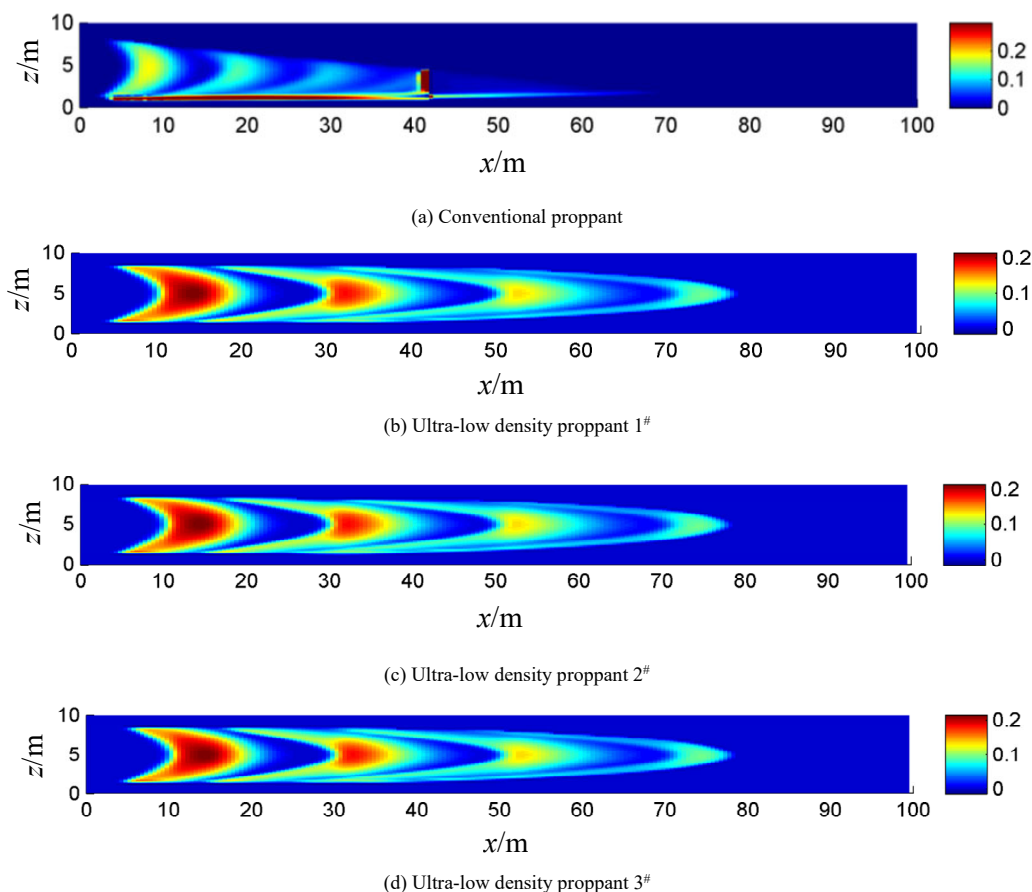


图 8 常规支撑剂及超轻支撑剂在裂缝中的运移图( $x$  为长度,  $z$  为高度)

Fig.8 Migration of conventional proppant and ultra-low density proppants in fractures( $x$  is length,  $z$  is height)

3 种超轻支撑剂在裂缝中的运移距离和空间分布基本相似。

## 4 结 论

本工作在承压 52 MPa 超轻支撑剂的配方基础上添加了 MnO, 研究了 MnO 掺杂量、烧结温度和烧结时间对超轻支撑剂的相成分、视密度、体积密度及承压 69 MPa 下破碎率的影响, 得到以下结论:

(1) 成功制备了满足中深油井清水压裂用的超轻支撑剂, 其最佳 MnO 掺杂量为 7.5wt%, 视密度为 1.639 g/cm<sup>3</sup>, 在 69 MPa 下的破碎率为 8.91%。

(2) 在后期高温烧结过程中, 烧结温度为 950 °C 时, 烧结的产品颗粒球形度和流动性较好, Mn<sup>2+</sup> 也与主晶相形成固溶体。

(3) 烧结温度 950 °C、氧化锰掺杂量为 7.5wt% 时, 烧结时间短(1 h), Mn<sup>2+</sup> 没有充足的时间扩散进入晶相中; 烧结时间太长(3 h), Mn<sup>2+</sup> 重新富集生成氧化锰; 烧结时间为 2 h 时, Mn<sup>2+</sup> 已经溶解在晶相中, 替代主晶相中 Al<sup>3+</sup> 或填隙在晶格中形成固溶体。

(4) 当烧结时间为 2 h、MnO 掺杂量为 7.5wt% 时, 支撑剂的球度和圆度越高, 颗粒的填充效果越好, 在 69 MPa 下破碎率最低。

(5) 支撑剂在裂缝中沉降与运移的模拟研究结果表明, 超轻支撑剂比常规支撑剂在水平方向上运移了更长的距离, 在裂缝内部的分布也相对更加均匀。

## 参考文献

- [1] 钟光海, 陈丽清, 廖茂杰, 等. 页岩气储层品质测井综合评价 [J]. 天然气工业, 2020, 2: 54–60.  
Zhong G H, Chen L Q, Liao M J, et al. A comprehensive logging evaluation method of shale gas reservoir quality [J]. Natural Gas Industry, 2020, 2: 54–60.
- [2] 李国欣, 朱如凯. 中国石油非常规油气发展现状、挑战与关注问题 [J]. 中国石油勘探, 2020, 25(2): 1–13.  
Li G X, Zhu R K. Progress, challenges and key issues of unconventional oil and gas development of CNPC [J]. China Petroleum Exploration, 2020, 25(2): 1–13.
- [3] 石晓闯, 刘大安, 崔振东, 等. 页岩气开采压裂技术分析与思考 [J]. 天然气勘探与开发, 2015, 38(3): 62–65, 69.  
Shi X S, Liu D A, Cui Z D, et al. Analysis and consideration of fracturing technology in shale gas development [J]. Natural Gas Exploration and Development, 2015, 38(3): 62–65, 69.

- [4] Alramahi B, Sundberg M I. Proppant embedment and conductivity of hydraulic fractures in shales [C]//The 46th US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium 2012. 2012: 24–27.
- [5] Breval E, Macmillan N H, Komarneni S, et al. Microstructure, strength and environmental degradation of proppants [J]. *Journal of Materials Science*, 1987, 22: 2124–2134.
- [6] Hellmann J R, Scheetz B E, Luscher W G, et al. Proppants for shale gas and oil recovery [J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 2013, 93: 28–35.
- [7] 任怀丰, 揣丽梅, 刘景基, 等. 低密度支撑剂可改善二叠纪盆地水力压裂的效果 [J]. *国外油田工程*, 2005, 21(1): 9–10.  
Ren H F, Chuai L M, Liu J J, et al. Low-density propping agents improve hydraulic fracturing in the Permian basin [J]. *Foreign Oil Field Engineering*, 2005, 21(1): 9–10.
- [8] Han X B, Cheng Q X, Bao F, et al. Synthesis of low-density heat-resisting polystyrene/graphite composite microspheres used as water carrying fracturing proppants [J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2014, 53: 1647–1653.
- [9] Guo Z Y, Yao X, Ma X, et al. Preparation and properties of porous mullite base low-density high-strength proppants [J]. *Petroleum Drilling Techniques*, 2013, 41(2): 39–43.
- [10] 李波, 王永峰, 胡育林, 等. 一种低密度压裂液支撑剂的研究 [J]. *油田化学*, 2011, 28: 371–375.  
Li B, Wang Y F, Hu Y L, et al. Study on a low-density fracturing fluid proppant [J]. *Oilfield Chemistry*, 2011, 28: 371–375.
- [11] Fan J M, Bailey T P, Sun Z Q, et al. Preparation and properties of ultra-low density proppants for use in hydraulic fracturing [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 163: 100–109.
- [12] 刘从华, 邓友全, 李强, 等. 莫来石的低温合成与结构研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24: 698–702.  
Liu C H, Deng Y Q, Li Q, et al. Mullite synthesis at low temperature and its crystal structure characterization [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, 24: 698–702.
- [13] 吴振东, 叶建东. 添加剂对氧化铝陶瓷的烧结和显微结构的影响 [J]. *兵器材料科学与工程*, 2002, (1): 68–71.  
Wu Z D, Ye J D. Effects of additives on sintering behavior and microstructure of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2002, (1): 68–71.
- [14] 彭晓峰, 黄校先. 高性能细晶氧化铝陶瓷材料的制备与研究 [J]. *无机材料学报*, 1998, 6: 327–332.  
Peng X F, Huang X X. Preparation and research of fine-grained alumina with high mechanical properties [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 1998, 6: 327–332.
- [15] 吴振东, 叶建东. 添加剂对氧化铝陶瓷的烧结和显微结构的影响 [J]. *兵器材料科学与工程*, 2002, 25(1): 68–72.  
Wu Z D, Ye J D. Effects of additives on sintering behavior and microstructure of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2002, 25(1): 68–72.
- [16] 徐亚飞, 许娜, 李永刚, 等. 高铁铝土矿制备石油压裂支撑剂的造粒工艺研究 [J]. *矿冶*, 2016, 6: 55–62.  
Xu Y F, Xu N, Li Y G, et al. Study on pelletizing process of oil fracturing proppant preparation by monohydrallite with iron content [J]. *Mining and Metallurgy*, 2016, 6: 55–62.
- [17] 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: SY/T 5108-2014 [S]. 北京: 中国石油天然气集团有限公司, 2014.  
China National Petroleum Corporation. Measurement of properties of proppants used in hydraulic fracturing and gravel-packing operations: SY/T 5108–2014 [S]. Beijing: China National Petroleum Corporation, 2014.
- [18] 王迪. 致密砂岩储层超临界二氧化碳压裂裂缝扩展研究 [D]. 北京: 中国石油大学, 2018: 70–94.  
Wang D. Research on fracture propagation driven by supercritical carbon dioxide in tight sandstone reservoir [D]. Beijing: China University of Petroleum, 2018: 70–94.