



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102753501 B

(45) 授权公告日 2015.06.03

(21) 申请号 201180008525.4

(22) 申请日 2011.02.08

(30) 优先权数据

61/303,097 2010.02.10 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.08.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/023957 2011.02.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/100203 EN 2011.08.18

(73) 专利权人 圣戈本陶瓷及塑料股份有限公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 W·T·史蒂芬斯 K·R·迪克逊

T·富西 I·耶格尔 D·L·迈克逊

S·森 T·斯曼斯基

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限

责任公司 11287

代理人 章蕾

(51) Int. Cl.

C04B 35/01(2006.01)

C04B 35/622(2006.01)

C04B 35/14(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1753846 A, 2006.03.29,

JP 特开 2008-155573 A, 2008.07.10,

US 2002/0150528 A1, 2002.10.17,

US 2004/0147388 A1, 2004.07.29,

US 2005/0032965 A1, 2005.02.10,

US 2006/0151920 A1, 2006.07.13,

US 2006/0162497 A1, 2006.07.27,

US 2006/0258546 A1, 2006.11.16,

审查员 吴宗璠

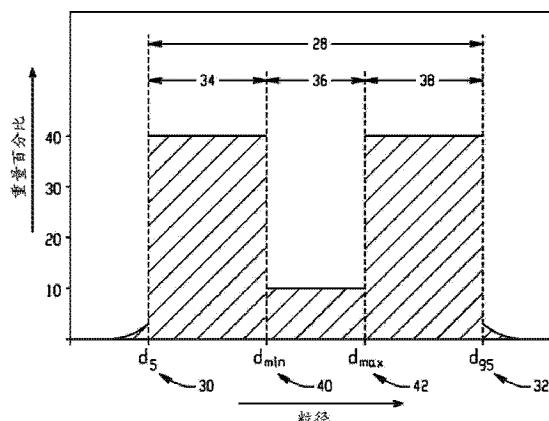
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

陶瓷颗粒及其制造方法

(57) 摘要

在此披露了一种陶瓷颗粒群,该群包括多个单独的自由流动的颗粒。该多个颗粒具有一个总重量和粒度分布。该分布的有效宽度是该分布的 d_{95} 与 d_5 粒度之间的差值。该分布的有效宽度超过了100微米并且包括三个邻接的并且不重叠的区域,这些区域包括一个第一区域、一个第二区域以及一个第三区域。该第一区域邻接该第二区域并且该第二区域邻接该第三区域。该第二区域的宽度是该有效宽度的至少25%。在该第二区域内的颗粒重量不超过该多个颗粒的总重量的15%。在该第一区域以及该第三区域内的颗粒重量各自超过该第二区域内的颗粒重量。还披露了用于制造陶瓷颗粒群的方法。



1. 一种陶瓷颗粒群, 包括
 - a. 多个单独的自由流动的陶瓷颗粒, 所述多个单独的自由流动的陶瓷颗粒具有一个总重量以及粒度分布, 该粒度分布包括 d_{95} 和 d_5 粒度;
 - b. 所述分布具有一个有效宽度, 该有效宽度是该分布 d_{95} 与 d_5 粒度之间的差值, 所述分布的有效宽度超过了 100 微米并且包含三个邻接的但是不重叠的区域, 包括一个第一区域, 一个第二区域以及一个第三区域, 其中该第一区域邻接该第二区域并且该第二区域邻接该第三区域; 并且其中所述第二区域的宽度是该有效宽度的至少 25%;
 - c. 其中所述第二区域中的颗粒重量不超过该多个单独的自由流动的陶瓷颗粒的总重量的 15% 并且所述第一区域和所述第三区域内的颗粒重量各自超过所述第二区域内的颗粒重量; 并且
 - d. 其中所述颗粒群具有在 200 微米与 2.4mm 之间的平均直径。
2. 如权利要求 1 所述的群, 其中, 比率 $d_5 : d_{95}$ 超过了 0.22。
3. 如权利要求 1 所述的群, 其中, 比率 $d_5 : d_{95}$ 超过了 0.30。
4. 如权利要求 1 所述的群, 其中, 所述第二区域的宽度是该有效宽度的至少 30%。
5. 如权利要求 1 所述的群, 其中, 所述第一区域内的颗粒重量超过了该多个颗粒的总重量的 5%。
6. 如权利要求 5 所述的群, 其中, 所述第一区域内的颗粒重量超过了该多个颗粒的总重量的 15%。
7. 如权利要求 1 所述的群, 其中, 所述第三区域内的颗粒重量超过了该多个颗粒的总重量的 5%。
8. 如权利要求 7 所述的群, 其中, 所述第三区域内的颗粒重量超过了该多个颗粒的总重量的 15%。
9. 如权利要求 8 所述的群, 其中, 所述第三区域内的颗粒重量超过了该多个颗粒的总重量的 40%。
10. 如权利要求 9 所述的群, 其中, 所述第二区域内的颗粒重量不超过该多个颗粒的总重量的 10%。
11. 如权利要求 1 所述的群, 其中, 所述第二区域内的颗粒重量不超过该多个颗粒的总重量的 10%。
12. 如权利要求 1 所述的群, 其中, 所述第二区域内的颗粒重量不超过该多个颗粒的总重量的 5%。
13. 一种用于制造多个颗粒的方法, 该方法包括以下步骤:
 - a. 提供一个初始量的、具有总重量和粒度分布的颗粒;
 - b. 将所述初始量的颗粒分成 A 部分、B 部分以及 C 部分, 其中 A 部分的 d_{50} 是小于 B 部分的 d_{50} , 而 B 部分的 d_{50} 是小于 C 部分的 d_{50} ; 并且
 - c. 将该 A 部分与该 C 部分合并由此产生一个最终的颗粒群, 该群具有一个总重量以及一个包括 d_{95} 与 d_5 的粒度分布, 所述粒度的有效宽度是该分布的 d_{95} 与 d_5 粒度之间的差值, 所述分布的有效宽度超过了 100 微米并且包含三个邻接但是不重叠的区域, 这些区域包括一个第一区域、一个第二区域以及一个第三区域, 其中该第一区域邻接该第二区域并且该第二区域邻接该第三区域; 其中所述第二区域的宽度是该有效宽度的至少 25%; 其中所述

第二区域内的颗粒重量不超过该最终的颗粒群的总重量的 15%，并且其中所述第一区域以及所述第三区域内的颗粒重量各自超过所述第二区域内的颗粒重量；并且其中所述颗粒群具有在 200 微米与 2.4mm 之间的平均直径。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其中，该第二区域的宽度是该有效宽度的至少 30%。

15. 如权利要求 13 所述的方法，其中，所述第二区域内的颗粒重量不超过该最终群的总重量的 10%。

16. 一种用于制造陶瓷颗粒群的方法，该方法包括以下步骤：

a. 提供第一量的颗粒以及第二量的颗粒，其中该第一量的颗粒的 d_{90} 小于该第二量的颗粒的 d_{10} ，并且

b. 将该第一量与该第二量合并由此产生一个最终的陶瓷颗粒群，该群具有一个总重量以及包括 d_{95} 与 d_5 的粒度分布，所述分布具有一个有效宽度，该有效宽度是该分布的 d_{95} 与 d_5 粒度之间的差值，所述分布的有效宽度超过了 100 微米并且包括三个邻接但是不重叠的区域，这些区域包括一个第一区域、一个第二区域以及一个第三区域，其中该第一区域邻接该第二区域并且该第二区域邻接该第三区域；其中所述第二区域的宽度是该有效宽度的至少 25%；其中所述第二区域内的颗粒重量不超过该最终的陶瓷颗粒群的总重量的 15%，并且所述第一区域以及所述第三区域内的颗粒重量各自超过了所述第二区域内的颗粒重量；并且其中所述颗粒群具有在 200 微米与 2.4mm 之间的平均直径。

17. 如权利要求 16 所述的方法，其中该第一量的颗粒具有一个平均比重，该第二量的颗粒具有一个平均比重并且该第一量的平均比重与该第二量的平均比重之间的差值是该第一量的平均比重的至少 10%。

18. 如权利要求 16 所述的方法，其中该第一量的颗粒的平均比重与该第二量的颗粒的平均比重之间的差值是该第一量的平均比重的至少 15%。

19. 如权利要求 16 所述的方法，其中所述第一量的颗粒具有第一化学组成，所述第二量的颗粒具有第二化学组成，并且这些化学组成在化学上彼此不同。

20. 如权利要求 19 所述的方法，其中所述这些化学组成中的至少一种包含至少 50 重量百分比的 SiO_2 。

21. 如权利要求 19 所述的方法，其中所述这些化学组成中的仅一种包含至少 50 重量百分比的 SiO_2 。

22. 如权利要求 21 所述的方法，其中所述这些化学组成中的至少一种包含至少 50 重量百分比的 SiO_2 ，所述化学组成包含砂。

23. 如权利要求 19 所述的方法，其中所述这些化学组成中的仅一种包含至少 30 重量百分比的 Al_2O_3 。

陶瓷颗粒以及其制造方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2010 年 2 月 10 日提交的美国临时申请号 61/303,097 的权益。

[0003] 发明背景

[0004] 陶瓷颗粒群可以用于多种多样的工业过程以及产品中,包括例如:磨料介质;作为基于沥青的屋顶瓦片的颗粒涂层;作为液体的过滤介质;作为熔模铸造过程中砂的代替物;以及作为井下钻孔操作中的支撑剂,其中陶瓷材料可以被称为支撑剂。由陶瓷颗粒制成的支撑剂可以用在深井中,在此施加到该陶瓷支撑剂上的压力超过了常规支撑剂(例如砂和树脂涂覆的砂)的抗压碎强度。

[0005] 针对支撑剂的专利以及公开的专利申请的例子包括:US 3,376,930;US 4,632,876;US 7,067,445;US 7,528,096;US 2006/0177661 和 US2008/0000638。

[0006] 概述

[0007] 本发明的实施方案包括具有某些特征的颗粒群,这些特征用于改进压碎强度、传导性以及耐沉降性同时还降低陶瓷颗粒生产者的制造成本。在此描述的陶瓷颗粒群可以使用常规的设备 and 原料来生产。

[0008] 本发明的一个实施方案包括一种陶瓷颗粒群,该群包括多个单独的自由流动的颗粒。该多个颗粒具有一个总重量和包括 d_{95} 和 d_5 粒度的粒度分布。该分布具有的有效宽度是该分布的 d_{95} 与 d_5 粒度之间的差值。该分布的有效宽度超过了 100 微米并且包括三个邻接的并且不重叠的区域,这些区域包括一个第一区域、一个第二区域以及一个第三区域。该第一区域邻接该第二区域并且该第二区域邻接该第三区域。该第二区域的宽度是该有效宽度的至少 25%。该第二区域中的颗粒重量不超过该群的总重量的 15% 并且该第一区域和该第三区域内的颗粒重量各自超过了该第二区域内的颗粒重量。

[0009] 本发明的另一个实施方案涉及一种用于制造陶瓷颗粒群的方法。该方法可以包括以下步骤。提供一个初始量的、具有总重量和粒度分布的颗粒。将该初始的颗粒群分成至少三个部分,在此称为 A 部分、B 部分以及 C 部分,其中 A 部分的 d_{50} 是小于 B 部分的 d_{50} , 并且 B 部分的 d_{50} 是小于 C 部分的 d_{50} 。将 A 部分与 C 部分合并由此产生一个最终颗粒群,该群具有一个总重量以及包括 d_{95} 和 d_5 粒度的粒度分布。该分布的有效宽度是该分布的 d_{95} 与 d_5 粒度之间的差值。该分布的有效宽度超过了 100 微米并且包括三个邻接的并且不重叠的区域,这些区域包括一个第一区域、一个第二区域以及一个第三区域。该第一区域邻接该第二区域并且该第二区域邻接该第三区域。该第二区域的宽度是该有效宽度的至少 25%。该第二区域中的颗粒重量不超过该最终群的总重量的 15% 并且该第一区域和该第三区域内的颗粒重量各自超过了该第二区域内的颗粒重量。 <0>

[0010] 另一个实施方案涉及一种用于制造陶瓷颗粒群的方法。该方法可以包括以下步骤。提供第一颗粒群以及第二颗粒群,其中该第一群的 d_{90} 小于该第二群的 d_{10} 。将该第一群与该第二群合并,由此产生一个最终群,该最终群具有一个总重量以及包括 d_{95} 和 d_5 粒度的粒度分布。该分布具有的有效宽度是该分布的 d_{95} 与 d_5 粒度之间的差值。该分布的有效宽度超过了 100 微米并且包括三个邻接的并且不重叠的区域,这些区域包括一个第一区域、

一个第二区域以及一个第三区域。该第一区域邻接该第二区域并且该第二区域邻接该第三区域。该第二区域的宽度是该有效宽度的至少 25%。该第二区域中的颗粒重量不超过该最终群的总重量的 15% 并且该第一区域和该第三区域内的颗粒重量各自超过了该第二区域内的颗粒重量。

[0011] 附图简要说明

[0012] 图 1 是重量百分比对比颗粒直径的第一图；

[0013] 图 2 是第一工艺流程图；

[0014] 图 3 是重量百分比对比颗粒直径的第二图；

[0015] 图 4 是第二工艺流程图。

[0016] 详细说明

[0017] 如在此使用的,短语“陶瓷颗粒群”用作对多个单独的自由流动的陶瓷颗粒的总体描述。诸如支撑剂、磨料颗粒以及屋顶料粒的术语描述了旨在用于特定应用中的陶瓷颗粒群。

[0018] 如在此使用的术语“支撑剂”或“支撑剂类”可以互换使用,用于表示典型地与压裂液混合并且然后强力注入井孔中的大量陶瓷颗粒。可以具有在 200 微米与 2.4mm 之间直径的颗粒通过该压裂液而驻留在地质结构中产生的裂缝中。该压裂液已经抽出之后,这些颗粒仍然在裂缝中。随着位于井孔附近的流体通过这些裂缝而排入井中并且然后被泵送到井表面上,这些单独的颗粒支持打开穿过裂缝的通路,由此允许另外的液体填充该井。使用支撑剂可以通过使得与在同一井中不使用支撑剂时有可能的得到的相比捕获更多流体而提高了井的经济性能。

[0019] 为了制造大量的陶瓷颗粒,例如支撑剂,人造支撑剂的商业制造商可以使用大型旋转盘式混合器来将干成分与湿成分进行混合并且然后形成大量的手动可变形的球状颗粒,这些颗粒被称为陶坯。在任何进一步的加工(例如分选或加热)之前,在此该陶坯可以称为初始颗粒群。

[0020] 关于用来制造该陶坯的干成分,适当的起始材料包括氧化物,例如氧化铝、氧化硅、氧化镁以及它们的混合物。其他示例性的起始材料包括粘土(主要是水合的氧化铝),例如高岭土、硬水铝石粘土、蠕状耐火粘土以及燧石粘土、铝土、天然或合成的铝土矿、硅铝酸盐、硅酸镁、它们的混合物以及类似物。可以加入不同的烧结助剂,例如膨润土、氧化铁、硼、碳化硼、二硼化铝、氮化硼、磷化硼、其他硼化合物或助熔剂,例如碳酸钠、碳酸锂、长石、氧化锰、氧化钛以及硅酸钠,其量值高达按重量计百分之十以辅助烧结。如果希望的话,可以将一种粘结剂加入到该混合物中以改进颗粒的形成并且增加该陶坯的强度。总体上,该粘结剂是基于这些氧化物的重量以按重量计约 0-6 百分比加入。适合的粘结剂材料可以包括淀粉、树脂或蜡、碳酸钙、或它们的组合。这些干成分可以通过球磨或其他研磨过程进行研磨。研磨之前,将这些干成分干燥以便于研磨。

[0021] 在一个实施方案中,可以将这些干成分与一种湿成分(例如水)结合并且在一个强力混合器(例如 Eirich 混合器)中混合,该强力混合器具有一个可旋转的容器,该容器配备有一个转子转盘或可旋转的冲击叶轮。该转子转盘或盘在与该冲击叶轮相反的方向上旋转。该冲击叶轮可以处于盘的形式,具有附接到该盘上并且总体上平行于该叶轮的旋转轴线而对齐的多个杆或棒。需要足够的水来实质上引起该的混合物的球形颗粒的形成。此种

颗粒形成之后,可以加入另外的陶瓷粉末并且可以进一步运行该混合器以便引起所添加的材料增加到正在形成的颗粒中。然后将所得到的陶坯干燥,通常是在干燥器中在约 100° C 与约 300° C 之间的温度下,直至水分含量小于约 10 的重量百分比。

[0022] 在常规的方法中由附聚器产生的粒径分布是如此宽而使得该分布包括对于井孔中的使用而言尺寸过大的颗粒以及尺寸不足的颗粒连同尺寸适当的颗粒。尺寸过大的颗粒可能太大而不能起到支撑剂的作用,因为它们难以置于地质结构中。尺寸不足的支撑剂可能太小而不能起到支撑剂的作用,因为它们易于填充其他尺寸适当的支撑剂之间的空隙并且由此降低了流体穿过该支撑剂填料的传导性。因此,支撑剂制造商典型地去掉了尺寸过大的以及尺寸不足的颗粒以便生产一种商业上可行的支撑剂,该支撑剂具有可接受的传导性以及压碎耐受性。然而,因为通过排除尺寸过大的以及尺寸不足的颗粒而减小了粒度分布的宽度,该分布中剩余的颗粒易于形成单峰的分布、具有比初始的群更好的传导性但是压碎可能增加至超过可接受的水平。尺寸过大的以及尺寸不足的颗粒通过允许这些颗粒流经一系列的筛子而从原始的群中去除。每个筛子包括多个形状和尺寸均匀的孔,这些孔允许比该筛子的孔更小的颗粒流经该筛子并且阻止了比该筛孔大的颗粒从中通过。如以上所解释的,如果该支撑剂制造过程不能如所希望的严密控制单独支撑剂颗粒的直径,则该筛分过程可能需要转向并且然后回收大量的太大或太小的初始支撑剂群。在一些商业操作中,在该筛分过程中去除了高达 30 重量百分比的支撑剂并且接着将其返回到支撑剂制造过程的开始阶段,在那里将它们进行回收。在单次通过中产生了小于 70 重量百分比的可用产品的支撑剂制造过程是已知的。尽管这种再循环的材料是可回收的,由此避免了显著的材料成本的经济损失,但在制造以及回收 30 重量百分比的陶坯中涉及的劳动是一种经济负担,这最终增加了生产该支撑剂的成本。

[0023] 这种干燥并且筛分后的陶坯然后可以在一个加热炉中加热到升高的温度,例如 1000° C 或更高,由此将干成分的附聚粒料彼此烧结和 / 粘结并且形成多孔的耐压碎的支撑剂颗粒。适当的烧结温度总体上是约 1200° C 并且可以高达 1500° C。

[0024] 如以下将解释的,本发明的一种方法的一个实施方案降低了生产这种支撑剂的成本,是通过将初始量的颗粒分离成至少三个部分,它们在此被称为 A 部分、B 部分、C 部分,并且然后将 A 部分与 C 部分合并而由此产生一个最终支撑剂群。B 部分可以作为一种单独的产品出售而无需进一步加工。劳动成本的节约以及生产过程的产率的实质性改进可以显著地提高该支撑剂制造过程的经济性能。

[0025] 支撑剂可以使用一种或多种包括粒度分布在内的物理特征进行表征。如在此使用的,粒度分布是使用 **CAMSIZER®** 光学粒度分析仪来确定,该分析仪是由德国莱驰科技公司 (Retsch Technology) 生产的。该粒度分析仪提高了一个粒度分布图,该图可以指示许多粒度度量,例如 d_{50} , 是用来指代小于这些颗粒的直径的 50% 以及大于这些颗粒的直径的 50% 的颗粒直径。类似地, d_5 指代小于这些颗粒的直径的 95% 并且大于这些颗粒的直径的 5% 的粒径。对于任何分布,可以对于其他粒度度量,例如 d_{10} 、 d_{25} 、 d_{75} 和 d_{90} 计算类似的值。

[0026] 用来描述支撑剂的另一个重要物理特征是传导性,可以总体上描述为当流体移动穿过该支撑剂时该支撑剂施加该流体上的阻力的一种量度。传导性使用在 ISO 13503-5 中描述的程序确定。

[0027] 还另一个重要的特征是支撑剂经受压碎的能力。压碎耐受性是通常用来表示支撑

剂的强度的术语并且可以使用 ISO 13503-2 确定。一种强支撑剂在相同的闭合应力下产生了比弱支撑剂更低重量百分比的被压碎支撑剂。例如,在相同的测试条件下,具有 2 重量百分比的压碎支撑剂的支撑剂被认为是强支撑剂并且优于一种具有 10 重量百分比的压碎支撑剂的弱支撑剂。

[0028] 当支撑剂被用于钻削操作中时,将这些颗粒与一种流体混合,然后将该流体强力地泵送到井下。当该流体和其中夹带的颗粒被泵送到井中时,一些颗粒与同一粒子群中的其他颗粒相比易于以更快的速率沉降。如果在每个井中使用相同的压裂液和推进剂,则井的深度将影响分离的程度,其中浅井(即,小于 2000 米)比深井(即,大于 4000 米)经历了更少的分离。这种现象在此可以被称为“支撑剂沉降问题”,这对于使用支撑剂作为破坏地质结构的过程的一部分的公司而言是一个广泛认可的并且持久性的问题。支撑剂沉降问题可以导致小颗粒积累在破碎区中的一个位置而大颗粒积累在该破碎区中的第二位置。在破碎区内不受控的颗粒沉降可以降低支撑剂的效力并且由此降低井的经济性能。本发明的诸位发明人认识到,这个问题可以通过协调支撑剂物理特征(例如,粒度分布以及比重)以及化学组成的选择而使得大多数颗粒以大致相同的速率沉降来实质性地降低或消除。将具有第一平均粒度和比重的第一支撑剂群与具有不同的平均粒径和比重的第二支撑剂群进行混合,使得在该最终的颗粒群中的所有颗粒都以大致相同的速率沉降,可以实质性地解决这个支撑剂沉降问题。

[0029] 本发明的诸位发明人已经认识到,对具有已知的粒径和比重的第一支撑剂群与具有不同于该第一支撑剂群的粒径和比重的一个已知粒径和或比重的第二支撑剂群的选择进行协调可以用来有意地创建一个沉降速率图谱,该图谱可以用来产生有益的并且可控的颗粒沉降速率差。例如,可以使得具有高比重的小颗粒比具有低比重的大颗粒远远更快地沉降。如果希望的话,可以增大沉降的差异,使得大多数的小颗粒进入该地质构造的裂隙中并且在较大颗粒可以到达裂缝开口之前尽可能远地移动到裂缝中。选择性地插入较小颗粒然后是较大颗粒可以是所希望的,因为这可以导致防止颗粒回流,颗粒回流是在去除压裂液时所不希望的从裂缝中的颗粒去除。

[0030] 图 1 示出了本发明的一个实施方案的陶瓷颗粒群的重量百分比对比直径的一个图。该分布的有效宽度(参见箭头 28)在此被定义为粒度 d_5 (参见箭头 30) 与粒度 d_{95} (参见箭头 32) 之间的距离。如之前描述的,该粒度分布的 d_5 和 d_{95} 可以使用光学粒度分析仪确定。在该有效宽度内,存在至少三个邻接的但是不重叠的区域,包括第一区域 34、第二区域 36 以及第三区域 38。该第一区域邻接该第二区域并且该第二区域邻接该第三区域。在该第一区域内的颗粒重量以及在该第三区域内的颗粒重量各自超过了该第二区域内的颗粒重量。在图 1 中,该第一和第三区域中的颗粒重量是该群的总重量的 40% 并且在该第二区域中的颗粒重量是 10%。关于平均粒度,在此也称为 d_{50} ,该第一区域的 d_{50} 固有地小于该第二区域的 d_{50} ,该第二区域的 d_{50} 固有地小于该第三区域的 d_{50} 。此外,该第二区域的宽度在此被定义为粒度 $d_{\min}$ (参见箭头 40) 与 $d_{\max}$ (参见箭头 42) 之间的差,是该有效宽度 28 的宽度的约 25%。

[0031] 关于第一、第二以及第三区域的重量百分比,本发明的陶瓷颗粒群可以具有单独地在该群的总重量的 5 与 85 重量百分比之间的第一区域以及第三区域,前提是该第一和第三区域总计不超过 90%。该第二区域不超过该群的总重量的 15 重量百分比。在一些实施方

案中,该第二区域可以占该群的总重量的不大于 10 重量百分比、5 重量百分比或甚至 0 重量百分比。第一或第三区域的重量百分比在 5 与 85 之间,例如 15, 35, 40, 0, 63.5 以及 75.7, 也是可行的。类似地,第二区域的重量百分比在 0 与 15 之间,例如 3.0, 6.2, 9.5 和 12.1, 是可行的。

[0032] 在图 1 中示出的第一、第二以及第三区域的界限在此被定义如下。该第一区域从该群的 d_5 延伸到第二区域的 $d_{\min}$ 。该第三区域从该第二区域的 $d_{\max}$ 延伸到该群的 d_{95} 。该第二区域位于该第一区域与该第三区域之间,由此占据了 $d_{\min}$ 与 $d_{\max}$ 之间的区域。对于一个特定的陶瓷颗粒群, $d_{\min}$ 与 $d_{\max}$ 是共同限定了如下一个区域的粒度,该区域同时地:(1)占据该分布在其 d_5 与 d_{95} 之间的粒度之间的宽度的至少 25%;(2)该第一区域以及该第三区域内的颗粒的重量百分比各自超过了该第二区域内的颗粒的重量百分比;并且(3)在该第二区域内的颗粒的重量百分比不超过该群的总重量的 15 重量百分比。该第二区域(即,对应于 $d_{\min}$ 和 $d_{\max}$ 的粒度)可以使用粒度分析仪确定该颗粒群中的粒径并且然后使用筛子来确定所选择的粒径之间的颗粒重量百分比而进行确定。

[0033] 图 2 中示出了可以用来生产本发明的陶瓷颗粒群的一个实施方案的方法。步骤 50 呈现了提供初始量的颗粒,这些颗粒具有一个总重量以及粒度分布。该初始量可以具有单峰或多峰的粒度分布并且可以使用原料和常规的设备来生产,例如本领域普通技术人员已知的用于制造支撑剂的喷雾干燥器、高强度剪切混合器以及盘式附聚器。在步骤 52 中,将该初始量的颗粒分成 A 部分、B 部分以及 C 部分,它们在图 2 中分别由部分编号 54、56 和 58 表示。A 部分的 d_{50} 是小于 B 部分的 d_{50} , 而 B 部分的 d_{50} 是小于 C 部分的 d_{50} 。将该初始量分成三个部分可以使用空气分级系统(旋风分离器或筛分机构)完成。步骤 60 表示将 A 部分与 C 部分合并以产生一个最终的陶瓷颗粒群 62, 该群不包含 B 部分。B 部分中的颗粒可以出售而无需进一步的筛分或其他改变,由此避免了与从该初始量的陶瓷颗粒中回收 25% 或更多的颗粒相关的成本。

[0034] 图 3 披露了可以由图 2 中披露的方法制造的多个陶瓷颗粒的假设性粒度分布,其中在该初始量的颗粒被分成 A 部分、B 部分和 C 部分之后,将 A 部分与 C 部分合并,由此产生了具有图 3 中披露的粒度分布的最终的陶瓷颗粒群。该最终的陶瓷颗粒群具有一个总重量和一个包括 d_{95} 和 d_5 粒度的粒度分布。该分布的有效宽度是该分布的 d_{95} 与 d_5 粒度之间的差值、超过了 100 微米并且包含三个邻接的并且不重叠的区域,这些区域包括第一区域 34, 该第一区邻接第二区域 36, 该第二区域邻接第三区域 38。该第二区域的宽度是该有效宽度的至少 25% 并且该第二区域内的颗粒重量不超过该最终群的总重量的 15%。此外,在该第一区域以及该第三区域内的颗粒重量各自超过了该第二区域内的颗粒重量。

[0035] 用于制造本申请人的发明的实施方案的另一种方法参照图 4 进行了说明,其中步骤 80 代表了提供第一量的具有粒度 d_{90} 的颗粒。步骤 82 代表提供第二量的具有 d_{10} 粒度的粒度分布的颗粒。该第一量以及第二量的颗粒被选择为使得该第一量的 d_{90} 小于该第二量的 d_{10} 。在步骤 84 中,接着将该第一以及第二量混合以产生一个最终的陶瓷颗粒群。该最终的群具有一个包括 d_{95} 和 d_5 粒度的粒度分布。该分布具有的有效宽度是 d_{95} 与 d_5 粒度之间的差值。该有效宽度超过了 100 微米并且包含三个邻接的并且不重叠的区域,这些区域包括一个第一区域,该第一区邻接一个第二区域,该第二区进而邻接一个第三区域。在该第一区域以及该第三区域内的颗粒重量各自超过了该第二区域内的颗粒重量。该第二区域的

粒度分布的宽度是该最终群的有效宽度的至少 25%。

[0036] 参见在图 4 中披露的方法,该第一量的颗粒具有一个平均比重以及粒度分布。该第二量的颗粒具有一个平均比重以及粒度分布。在某些实施方案中,该第二量的颗粒的平均比重可以比该第一量的颗粒的平均比重小至少 10%。如果希望的话,该第二量的颗粒的平均比重可以比该第一量的颗粒的平均比重小 15%、20% 或甚至 25%。通过协调对粒度分布以及平均比重的选择,可以使得该第一量的颗粒与该第二量的颗粒以大致相同的速率进行沉降。在某些实施方案中,将该第二量的颗粒的平均比重控制在比该第一量的颗粒的平均比重小至少 10 重量百分比,将实质性地减轻或防止所不希望的颗粒沉降。

[0037] 如果如在图 4 中披露的方法中,将两个不同的颗粒群合并以便制造本发明的陶瓷颗粒群的一个实施方案,则该第一以及第二量的物理特征(即,比重和粒度分布)以及化学特征(例如组成)均可以独立地进行选择为产生一个最终的群。例如,在一个实施方案中,本发明的陶瓷颗粒群可以具有如下的粒度分布,该粒度分布具有如在图 3 中所示的第一区域 34、第二区域 36 以及第三区域 38。在这个实施方案中,在该第二区域没有颗粒。在第一区域 34 中的颗粒可以与该第三区域 38 中的颗粒在化学上是相同的。替代地,在该第一区域中的颗粒可以具有第一化学组成并且该第三区域内的颗粒可以具有第二化学组成,该第二化学组成与该第一化学组成在化学上是不同的。如在此使用的,两种化学组成会被认为是“化学上不同的”,如果:(1) 这些组成不包含至少一种公共的化学化合物;或(2) 如果这些组成不包含至少一种公共的化合物,然后基于该组合物的总重量,在该第一组成的化合物的量与该第二组成的化合物的量之间存在至少 10 重量百分比的差异。可以使用 x-射线 X 光(XRF)分析装置来确定化合物的量,例如 Al_2O_3 和 SiO_2 。例如,在第一实施方案中,如果该陶瓷颗粒群中的整个颗粒群是由铝土矿制成的,该群具有包含至少 30 重量百分比的 Al_2O_3 的第一化学组成,则这些区域的化学组成不是化学上不同的。在一个第二实施方案中,如果该第一区域内的颗粒是由铝土矿制成的并且该第三区域内的颗粒具有一个包含小于 1 重量百分比的 Al_2O_3 以及至少 50 重量百分比的 SiO_2 的化学组成,则该第一与第三区域的组成是化学上不同的。在该第二实施方案中,该第三区域内的颗粒可以包括砂。在一个第三实施方案中,如果该第一区域内的颗粒是由铝土矿制成的并且由此具有小于 60 重量百分比或更多的 Al_2O_3 ,而该第三区域内的颗粒是由包括小于 50 重量百分比的 Al_2O_3 的粘土制成的,则该第一与第三区域的组成是化学上不同的。

[0038] 关于支撑剂颗粒的装填,当它们被插入到地质结构中的裂缝中时,支撑剂颗粒的直径的分布可以影响所填充的颗粒的物理排列,这可以影响该支撑剂的压碎强度以及传导性。考虑例如包含三种分别具有平均直径 D_1 、 D_2 和 D_3 的不同尺寸的支撑剂颗粒的混合物的一种支撑剂填料,其中最小直径的颗粒具有等于 D_1 的平均直径,中间粒径的颗粒具有等于 D_2 的平均直径并且最大的颗粒具有等于 D_3 的平均直径。在该填料内,最大直径的颗粒通常可以彼此邻接,由此形成了一种实质上连续的基质,该基质在其间限定了多个通道。这些中间尺寸的颗粒以及最小尺寸的颗粒可以被选择来容易地填充最大颗粒之间的通道。因为最大直径的颗粒形成了穿过该填料的基质,这些最大颗粒的压碎耐受性实质上决定了该支撑剂填料的压碎耐受性。在同一填料内,最小的以及中间直径的颗粒可能对支撑剂填料的压碎耐受性具有极小的影响,因为它们配合在由基质产生的空隙内,同时,最小的以及中间尺寸的颗粒可以通过填充大颗粒之间的空隙而由此阻挡流体可以从中流动的通道来减小支

撑剂填料的传导性。相比之下,支撑剂颗粒的分布可以被选择为使得最小和 / 或中间直径的颗粒太大而不能适配到大颗粒所产生的空隙内,由此迫使许多更大的颗粒彼此离开并且减小大颗粒之间的接触点的数目。这种对大颗粒的装填模式的破坏可以通过选择如下的颗粒群来辅助,在该颗粒群中颗粒的 $d_5:d_{95}$ 之比超过了 0.22。具有大于 0.30 或甚至 0.35 的 $d_5:d_{95}$ 比率的颗粒群是可行的。具有大于 0.22 的 $d_5:d_{95}$ 比率的颗粒群出于两个原因可能是有利的。首先,这种被破坏的填充模式可以在最大颗粒与较小颗粒之间创造更多的接触点,由此破坏了在更宽的范围内施加到该填料上的力,这导致了提高的压碎耐受性。其次,由最大颗粒限定的通道被中间以及最小直径的颗粒迫使打开,由此有助于流体穿过该支撑剂填料而流动。在某些实施方案中,本发明的支撑剂可以包含独特的粒度分布,这些粒度总体提供了压碎耐受性、碎裂过程中的沉降耐受性以及流体穿过该支撑剂的传导性。这些所希望的性能特征被认为是至少部分地由于颗粒以破坏的填料模式进行装填的能力。

[0039] 实例

[0040] 为了展示本发明的陶瓷颗粒群的一个实施方案,诸位发明人如下制造了一个支撑剂群。起始材料包括:400kg 的阿肯色州铝土矿,该铝土矿之前已经被研磨成约 10 微米的平均粒径;7kg 可商购的玉米淀粉粘结剂;以及 113kg (25 磅) 的水,该水添加到一个旋转 Eirich 混合器(这是一种众所周知的附聚器)中。将这些原料填充到该混合器腔中至三分之二满。转盘与叶轮的转动持续 1.5 分钟直至形成了具有适当尺寸的颗粒。缓慢添加约 100kg 的另外的铝土矿,由此对先前形成的颗粒涂覆了一个材料层。转盘与叶轮的转动继续 4 分钟,由此导致形成了球状的颗粒,这些颗粒在此可以称为陶坯。然后将颗粒在干燥器中在 200° C 下干燥,直至颗粒的水分含量小于 10%。为了实现所希望的密度和强度,然后将这些干燥的颗粒加热到 1400° C 持续约一小时。所得到的颗粒具有约 0.9 的球度,如使用 Krumbein and Sloss 图所确定的。

[0041] 在离开该干燥箱时但在流经该加热炉之前整个颗粒群在此被定义为母体颗粒群。在加热炉中在 1400° C 下热处理之后,将该母体颗粒群通过引导颗粒流动穿过第一商业筛分装置而进行筛分,该筛分装置包含线性排列的一个 14 目筛子然后是一个 50 目筛子。该第一筛分装置去除了(a)不能流动穿过该 14 目筛子或(b)不能流动穿过该 50 目筛子的颗粒,由此留下了足够小而能流动穿过 14 目筛子并且太大而不能流动穿过 50 目筛子的支撑剂群。这个颗粒群在此被定义为初始颗粒群并且在表 1 中称为批号 1。使批号 1 流动穿过第二筛分过程,该第二筛分过程包括一种含 20 目筛子以及 35 目筛子的商用筛分装置。该第二筛分装置将这些颗粒转向并且捕获成三个单独的部分。A 部分包含流动穿过了第一筛分装置中的 14 目筛子但是太大而不能流动穿过该 20 目筛子的颗粒。B 部分中的颗粒足够小而能流动穿过该 20 目筛子并且太大而不能流动穿过 35 目筛子并且在表 1 中被称为批号 2。C 部分中的颗粒足够小而能流动穿过该 35 目筛子并且太大而不能流动穿过第一筛分装置中的 50 目筛子。将 A 部分与 C 部分中的颗粒再次合并,由此产生了该最终的支撑剂群,该群在表 1 中被称为批号 3。将 B 部分中的颗粒从该最终支撑剂群中永久性地分离出。

[0042] 在下表 1 中示出了每种支撑剂的相关特征。除百分比外的所有数值都是以微米计的。

[0043] 表 1

[0044]

批号	d_5	$d_{\min}$	$d_{\max}$	d_{95}	有效宽度 ¹	空隙尺寸 ²	空隙 % ³	量 ⁴ (重量百分比)		
								区域		
								I	II	III
1	440	--	--	1150	710	--	--	--	--	--
2	513	--	--	923	410	--	--	--	--	--
3	398	570	810	1267	869	240	27.6	17.2	3.8	69.0

[0045] ¹有效宽度是该分布的 d_{95} 与 d_5 粒度之间的差值。

[0046] ²空隙大小是第二区域的宽度,即该分布的 $d_{\max}$ 与 $d_{\min}$ 之间的差值。

[0047] ³空隙 % 是空隙尺寸除以有效宽度。

[0048] ⁴量是在每个区域内的颗粒重量除以最终群中的颗粒重量。

[0049] 这些数据清楚地证明了本发明的颗粒群,如由批号 3 所表示的,满足了以下指标。首先,该群的有效宽度超过了 100 微米。其次,该第二区域的宽度(即,空隙 %) 是该有效宽度的至少 25%。第三,该第二区域内的颗粒重量百分比小于该最终群的重量的 15%。第四,在该第一区域以及该第三区域内的颗粒重量百分比各自超过了该第二区域内的颗粒重量百分比。

[0050] 为了展示由本发明的支撑剂的实施方案所获得的优点,使用 ISO13503-2 中描述的程序在 68.9MPa (10,000 磅 / 平方英寸)、103.4MPa (15,000 磅 / 平方英寸)和 137.9MPa (20,000 磅 / 平方英寸)的压力下测量该初始群、最终群以及在区域 II 中的支撑剂的压碎耐受性。在表 2 中的各个压碎耐受性值代表三个样品的平均值。压碎耐受性值表示为样品起始重量的重量百分比。数值越小,压碎耐受性越好。

[0051] 表 2

批号	压碎耐受性 (重量百分比)		
	68.9 MPa	103.4 MPa	137.9 MPa
1 (初始 d)	5.3	12.5	15.6
2(区域 II),	9.9	20.8	28.7
3 (最终 d)	6.0	12.0	16.6

[0053] 表 2 中的数据证明了对于本发明的支撑剂的一个实施方案,该最终的支撑剂群(即,批号 3)具有的压碎耐受性是:(a)大致等于该初始支撑剂群(即,批号 1)的压碎耐受性并且(b)低于并且由此优于区域 II 中的支撑剂(即,批号 2)的压碎耐受性,区域 II 中的支撑剂被去除并且作为一种单独的产品是可得的。与常规的支撑剂制造方法形成鲜明的对比,其中仅区域 II 内的支撑剂是市售的并且在区域 I 和 III 内的支撑剂被再循环,将本发明的区域 I 和 III 中的支撑剂合并以产生一种具有比区域 II 内的支撑剂更好的压碎耐受性的最终支撑剂。避免再循环大百分比的初始支撑剂群的固有成本的能力可以为支撑剂制

造者提供显著的经济优势。

[0054] 以上说明仅被视为是具体实施方案的说明。本领域的普通技术人员以及制造或使用本发明的人员将会想到对本发明的变更。因此,应该理解的是,附图中示出的以及以上说明的实施方案仅仅是为了解说性的目的,而且并非旨在限制本发明的范围,本发明的范围是由根据专利法的原则进行解释的以下权利要求来限定的,包括等效理论。

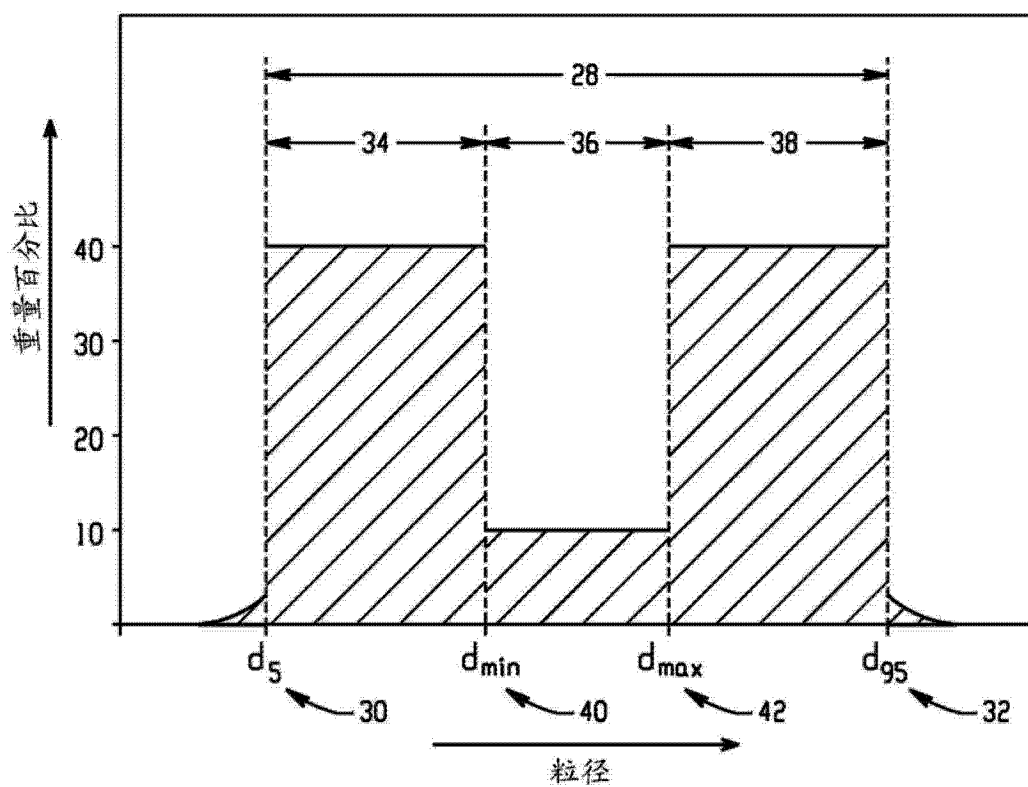


图 1

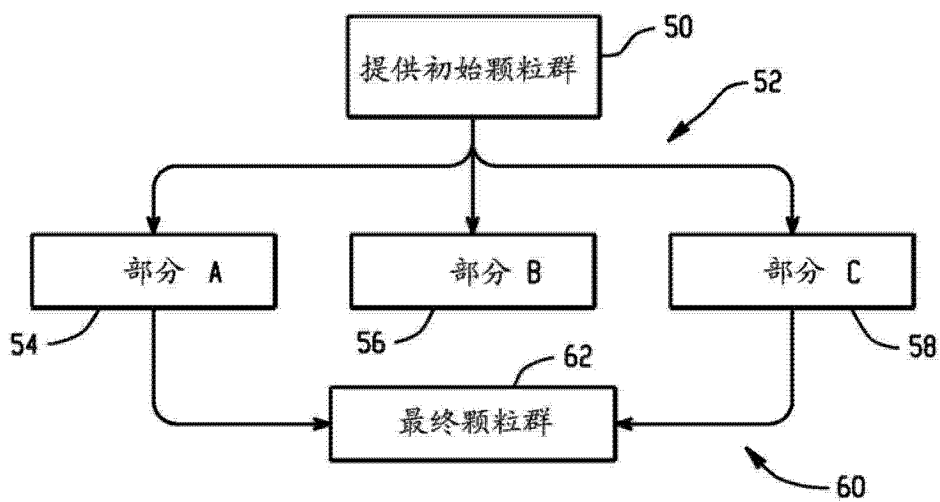


图 2

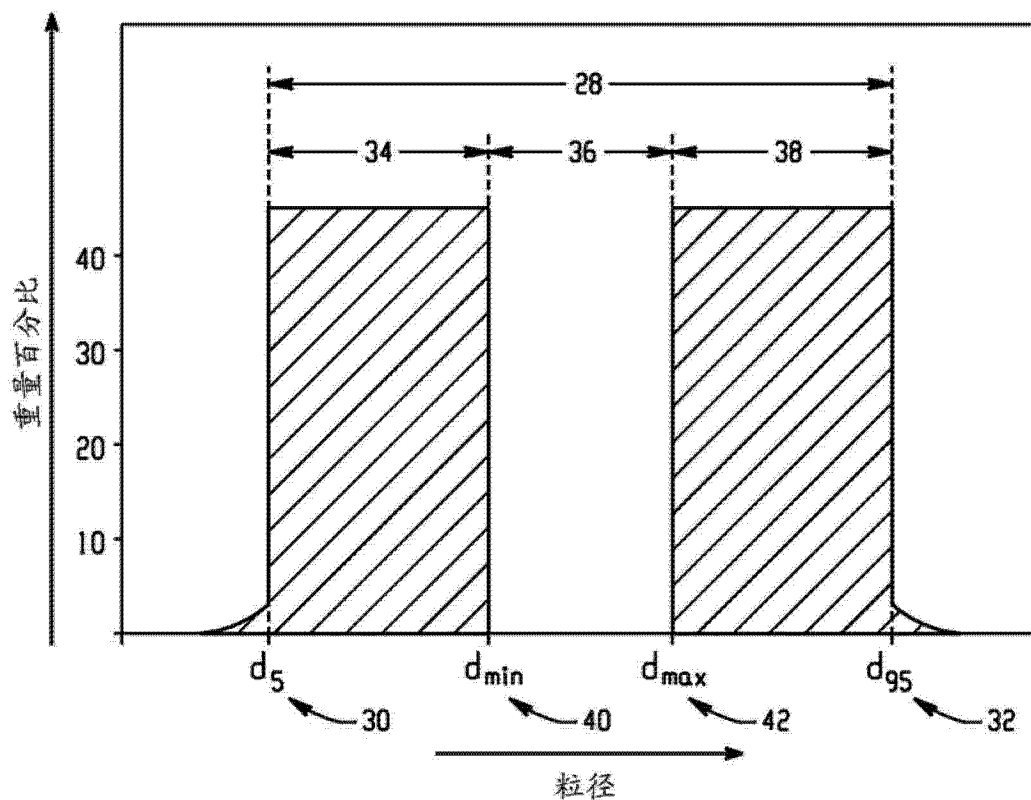


图 3

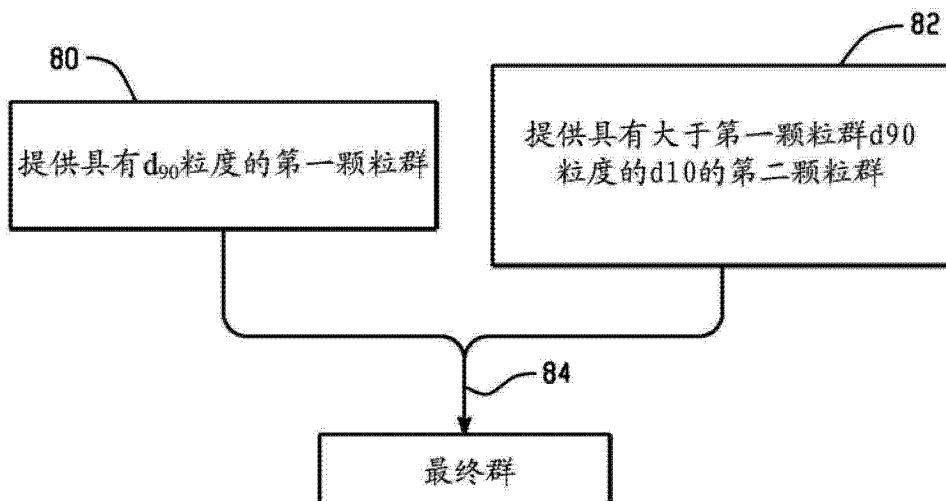


图 4