

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C04B 35/10 (2006.01)

E21B 43/267 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480005438.3

[43] 公开日 2006 年 3 月 29 日

[11] 公开号 CN 1753846A

[22] 申请日 2004.1.20

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

[21] 申请号 200480005438.3

代理人 朱黎明

[30] 优先权

[32] 2003. 1. 24 [33] US [31] 10/350,881

[86] 国际申请 PCT/US2004/001285 2004. 1. 20

[87] 国际公布 WO2004/067896 英 2004. 8. 12

[85] 进入国家阶段日期 2005. 8. 29

[71] 申请人 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 R · A · 韦伯 D · L · 米克尔森

S · K · 舒巴特 E · M · 斯尼德

A · T · 谢帕德

权利要求书 5 页 说明书 19 页 附图 15 页

[54] 发明名称

宽粒径分布的陶瓷压裂支撑剂

[57] 摘要

与窄粒径分布的传统产品相比，具有宽粒径分布的支撑剂混合物表现出改良的性质，例如压碎强度和导通率。

1. 形成支撑剂混合物的方法，包括将粉末材料与液体混合成混合物，由该混合物形成球粒，其特征在于：

5 过筛球粒；

烧结球粒，形成具有一定中值直径的支撑剂混合物，用选自 10, 12, 14, 16, 18, 20, 25, 30, 35, 40 和 45 的 ASTM 美国标准筛目尺寸的筛网序列对此支撑剂混合物过筛时，其中值直径位于对应于该序列中一个筛目的中值筛目尺寸中，而且其中：

10 0-25 重量%的球粒保留在该序列中值筛目之前的第二个的筛网筛网上；

15-33 重量%的球粒保留在该序列中值筛目之前的第一个的筛网筛网上；

15-33 重量%的球粒保留在中值筛目的筛网上；

15-35 重量%的球粒保留在该序列中值筛目之后的第一个的筛网筛网上。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于中值直径至少是 0.9 毫米。

15 3. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于：

0-25 重量%的球粒具有 1.4-1.7 毫米的直径；

15-33 重量%的球粒具有 1.18-1.4 毫米的直径；

15-33 重量%的球粒具有 1.0-1.18 毫米的直径；

15-35 重量%的球粒具有 0.85-1.0 毫米的直径。

20 4. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于符合以下至少一种情况：

至少 2 重量%的球粒具有 1.4-1.7 毫米的直径；

至少 16 重量%的球粒具有 1.18-1.4 毫米的直径；

32 重量%以下的球粒具有 1.0-1.18 毫米的直径；

30 重量%以下的球粒具有 0.85-1.0 毫米的直径；

25 至少 5%的球粒具有 0.71-0.85 毫米的直径。

5. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于：

15%以下的球粒具有 1.4-1.7 毫米的直径；

至少 16 重量%的球粒具有 1.18-1.4 毫米的直径；

29 重量%以下的球粒具有 1.0-1.18 毫米的直径；

30 至少 16 重量%的球粒具有 0.85-1.0 毫米的直径。

6. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于：

2-10 重量%的球粒具有 1.4-1.7 毫米的直径;

18-28 重量%的球粒具有 1.18-1.4 毫米的直径;

24-32 重量%的球粒具有 1.0-1.18 毫米的直径;

18-28 重量%的球粒具有 0.85-1.0 毫米的直径。

5 7. 如以上权利要求 2-6 中任一项所述的方法，其特征在于 25 重量%以下的球粒具有 0.71-0.85 毫米的直径。

8. 如以上权利要求 2-7 中任一项所述的方法，其特征在于至少 5 重量%的球粒具有 0.71-0.85 毫米的直径。

9. 如以上权利要求 2-8 中任一项所述的方法，其特征在于混合物中经烧结的球粒具有大约 0.9 到 1.15 毫米的中值直径。

10. 如以上权利要求 2-9 中任一项所述的方法，其特征在于混合物中至少 95 重量%的经烧结球粒具有 0.60 到 1.7 毫米的直径。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于混合物中至少 98 重量%的经烧结球粒具有 0.60 到 1.7 毫米的直径。

15 12. 如以上权利要求 2-11 中任一项所述的方法，其特征在于混合物中 80% 以下的球粒具有 0.71-1.18 毫米的直径。

13. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于中值直径至少是 1.10 毫米。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于：

0-25 重量%的球粒具有 1.7-2.0 毫米的直径；

20 15-33 重量%的球粒具有 1.4-1.7 毫米的直径；

15-33 重量%的球粒具有 1.18-1.4 毫米的直径；

15-35 重量%的球粒具有 1.0-1.18 毫米的直径。

15. 如权利要求 14 所述的方法，其特征在于符合以下至少一种情况：

至少 2 重量%的球粒具有 1.7-2.0 毫米的直径；

25 至少 16 重量%的球粒具有 1.4-1.7 毫米的直径；

32 重量%以下的球粒具有 1.18-1.4 毫米的直径；

30 重量%以下的球粒具有 1.0-1.18 毫米的直径；

至少 5% 的球粒具有 0.85-1.0 毫米的直径。

16. 如权利要求 14 或 15 所述的方法，其特征在于：

30 15% 以下的球粒具有 1.7-2.0 毫米的直径；

至少 16 重量% 的球粒具有 1.4-1.7 毫米的直径；

29 重量%以下的球粒具有 1.18-1.4 毫米的直径;
至少 16 重量%的球粒具有 1.0-1.18 毫米的直径。

17. 如权利要求 16 所述的方法，其特征在于：

2-10 重量%的球粒具有 1.7-2.0 毫米的直径；

5 18-28 重量%的球粒具有 1.4-1.7 毫米的直径；

24-32 重量%的球粒具有 1.18-1.4 毫米的直径；

18-28 重量%的球粒具有 1.0-1.18 毫米的直径。

18. 如以上权利要求 13-17 中任一项所述的方法，其特征在于 25 重量%以下的球粒具有 0.85-1.0 毫米的直径。

10 19. 如以上权利要求 13-18 中任一项所述的方法，其特征在于至少 5 重量%的球粒具有 0.85-1.0 毫米的直径。

20. 如以上权利要求 13-19 中任一项所述的方法，其特征在于混合物中经烧结球粒的中值直径约为 1.10 到 1.45 毫米。

15 21. 如以上权利要求 13-20 中任一项所述的方法，其特征在于混合物中至少 95 重量%的经烧结球粒具有 0.71 到 2.0 毫米的直径。

22. 如权利要求 21 所述的方法，其特征在于混合物中至少 98 重量%的经烧结球粒具有 0.71 到 2.0 毫米的直径。

23. 如以上权利要求 13-22 中任一项所述的方法，其特征在于混合物中 80% 以下的球粒具有 0.85-1.4 毫米的直径。

20 24. 如以上权利要求 13-23 中任一项所述的方法，其特征在于所用粉末材料是氧化硅和氧化铝中的至少一种。

25 25. 如以上权利要求 1-24 中任一项所述的方法，其特征在于所用粉末材料具有 20 微米以下的平均颗粒直径。

26. 如以上权利要求 1-25 中任一项所述的方法，其特征在于过筛步骤至少部分地在烧结步骤之前进行。

27. 支撑剂混合物，其特征在于：

所含一定中值直径的大量陶瓷球粒，用选自 10, 12, 14, 16, 18, 20, 25, 30, 35, 40 和 45 的 ASTM 美国标准筛目尺寸的筛网序列过筛该支撑剂混合物时，该中值直径位于对应于该序列中一个筛目的中值筛目尺寸中，而且其中：

30 0-25 重量%的球粒保留在该序列中值筛目之前的第二个的筛网筛网上；

15-33 重量%的球粒保留在该序列中值筛目之前的第一个的筛网筛网上；

15-33 重量%的球粒保留在中值筛目的筛网上;

15-35 重量%的球粒保留在该序列中值筛目之后的第一个的筛网筛网上。

28. 如权利要求 27 所述的支撑剂混合物，其特征在于包含凝胶，与该凝胶混合的球粒。

5 29. 如以上权利要求 27 和 28 中任一项所述的支撑剂混合物，其特征在于这些球粒在 7500 磅/平方英寸下的压碎强度为 10%以下。

30. 如以上权利要求 27-29 中任一项所述的支撑剂混合物，其特征在于所述球粒的球形度至少为 0.75。

10 31. 如以上权利要求 27-30 中任一项所述的支撑剂混合物，其特征在于 75% 以下的球粒落在该序列中值筛目及其后第二个筛网之间。

32. 如权利要求 31 所述的支撑剂混合物，其特征在于至少 82%的球粒落在该序列中值筛目之后第二个筛网和之前第二个筛网之间。

33. 如权利要求 32 所述的支撑剂混合物，其特征在于至少 88%的球粒落在该序列中值筛目之后第二个筛网和之前第二个筛网之间。

15 34. 如以上权利要求 27-33 中任一项所述的支撑剂混合物，其特征在于中值直径至少为 0.9 毫米。

35. 如以上权利要求 34 所述的支撑剂混合物，其特征在于：

至少 2 重量%的球粒具有 1.4-1.7 毫米的直径；

至少 16 重量%的球粒具有 1.18-1.4 毫米的直径；

20 32 重量%以下的球粒具有 1.0-1.18 毫米的直径；

30 重量%以下的球粒具有 0.85-1.0 毫米的直径；

至少 5%的球粒具有 0.71-0.85 毫米的直径。

36. 如以上权利要求 27-33 中任一项所述的支撑剂混合物，其特征在于中值直径至少为 1.10 毫米。

25 37. 如权利要求 36 所述的支撑剂混合物，其特征在于：

至少 2 重量%的球粒具有 1.7-2.0 毫米的直径；

至少 16 重量%的球粒具有 1.4-1.7 毫米的直径；

32 重量%以下的球粒具有 1.18-1.4 毫米的直径；

30 重量%以下的球粒具有 1.0-1.18 毫米的直径；

30 至少 5%的球粒具有 0.85-1.0 毫米的直径。

38. 对地质结构支撑的方法，包括：

将球粒与液体或凝胶混合成混合物，在压力作用下将混合物压入地质结构中，直到球粒位于结构的裂缝中，这些球粒具有一定的中值直径，用选自 10, 12, 14, 16, 18, 20, 25, 30, 35, 40 和 45 的 ASTM 美国标准筛目尺寸的筛目序列过筛支撑剂混合物时，该中值直径位于对应于该序列中一个筛网的中值筛目尺寸中，而且

5 其中：

0-25 重量%的球粒保留在该序列中值筛目之前的第二个的筛网筛网上；

15-33 重量%的球粒保留在该序列中值筛目之前的第一个的筛网筛网上；

15-33 重量%的球粒保留在中值筛目的筛网上；

15-35 重量%的球粒保留在该序列中值筛目之后的第一个的筛网筛网上。

宽粒径分布的陶瓷压裂支撑剂

5 发明背景

 发明领域

本发明涉及用于油井和天然气井的支撑剂。具体地说，涉及包括各种尺寸支撑剂的陶瓷支撑剂材料，将对其具体情况进行描述。但是要理解，本发明也适用于从钻井比如水井中提取其他流体。

10

 技术讨论

石油和天然气是从具有多孔和渗透性地下结构的井中生产的。该结构的多孔性允许它储存石油和天然气，该结构的渗透性允许石油或天然气在其中流动。有时候储存天然气或石油的结构渗透性不够充分，难以经济地开采石油和天然气。在其他情况下，在井工作时，该结构的渗透性会下降到进一步开采变得不经济的程度。在这些情况下，通常是使该结构压裂，并用支撑剂材料在敞开条件下支撑裂缝。这种压裂通常是使用凝胶状流体的液压而完成的。使压力增大直到地下岩石中形成裂缝。悬浮在加压流体中的支撑剂被推入裂缝或裂隙中。液压降低时，支撑剂材料起到防止形成的裂缝再次闭合的作用。

20

各种支撑剂材料的使用取决于地质条件。典型的支撑剂是颗粒材料，例如砂，玻璃珠或陶瓷球，形成多孔结构。石油或天然气能从颗粒之间的孔隙流过，到达收集区，并被泵送至地面。随着时间的流逝，周围岩石的压力会使支撑剂粉碎。这种崩解作用形成的细粉会移动并堵塞受支撑结构中的空隙流动通道。这些移动的细粉会显著降低渗透性，减小石油或天然气的导通率。导通率是石油或天然气流过受支撑剂结构通畅性的量度，对井的生产率很重要。导通率降至一定水平以下时，就再次进行压裂，或者该井被废弃。

25

有时被称为人造支撑剂的陶瓷支撑剂优于例如砂或树脂包覆的砂这些天然支撑剂，因为前者能承受高压，高温和腐蚀。尽管其成本高于天然材料，陶瓷较大的压碎强度使陶瓷支撑剂适合于对其他材料而言过于严酷的条件，例如岩石压力超过约 350 到 700 千克/平方厘米(5000-10000 磅/平方英寸)的情况。因为压力随着深度而增加，所以陶瓷支撑剂通常被用于大约 1500 米或以下深

度。它们通常是由粘土，矾土或氧化铝等精细研磨的材料与水在旋转式混料器中混合而成的。混料器中的叶片使潮湿的粘土成球，干燥并高温烧结之后具有要求的粒径。超出要求范围的球粒在干燥步骤之后返回到混料器中进行再加工。

5 支撑剂的压碎强度与陶瓷组成和密度相关。通常将支撑剂分成以下三个级别：轻质支撑剂（LWP），中级支撑剂（IP）和高强度支撑剂（HSP）。轻质支撑剂适用于闭合应力约为小于 1000 到 8000 磅/平方英寸的情况，中级支撑剂适用于高达约 10000 磅/平方英寸的情况，高强度支撑剂适用于压力超过 12000 磅/平方英寸的情况。提高导通率的努力曾集中于提高支撑剂压碎强度的方法。
10 这些方法包括施加涂层，制造强度更高的球体，以及改变形状。虽然已经在导通率方面获得了可观程度的提高，例如通过施加树脂涂层，但是这些提高导通率的方法都导致成本升高。

传统上认为均匀尺寸的球粒是最有效的支撑剂，因为它们被认为能使导通率最大化（参见美国专利 4623630）。过量细粉（非常小的颗粒）会堵塞堆积
15 体球体之间的空隙，降低流体传输。还已知球体强度随着尺寸增加而减弱；从而更容易被就地压碎。除了增加细粉数量之外，压碎现象还导致压裂过程中形成的裂缝宽度缩小。因此，认为支撑剂混合物中同时存在小颗粒和大颗粒是有害的。因此，此领域通常接受的美国石油工业（API）标准要求球粒径分布在相当窄的限制之内。例如，根据筛目尺寸表达方式确定的粒径范围是 40/70，
20 30/50，20/40，16/30，16/20 和 12/18。该表达方式中的第一个数字是指最大筛孔（顶层）筛网的 ASTM 美国标准筛目尺寸，第二个数字是指最小筛孔（底层）筛网的筛目尺寸。API 标准要求，用该筛目尺寸的筛网过筛产品时，支撑剂中 90% 的球粒被保留在顶层和底层筛网之间。Saint-Gobain Ceramics & Plastics, Inc., Stow, OH 以商品名 Versaprop™ 出售的支撑剂材料具有比 20/40
25 材料的 API 标准要求更宽的分布范围。但是因为这种材料的粒径比较小，所以并不适用于所有地质特征。

要求窄粒径分布的结果是，形成过程中只有小部分生成的颗粒在预定范围之内。剩余的颗粒一般为材料的 75-80%，必须经过再次研磨或者经其他方式处理，再在旋转式混料器重新形成颗粒。

30 本发明克服了上述和其他缺点，提供了新颖和改进的支撑剂材料，及其制造和使用方法。

发明概述

本发明一方面提供了形成支撑剂混合物的方法。该方法包括将粉末材料与一种液体混合成混合物，并将该混合物形成球粒。过筛并烧结球粒，提供具有一定中值直径的支撑剂混合物，用选自 10, 12, 14, 16, 18, 20, 25, 30, 35, 5 40 和 45 的 ASTM 美国标准筛目尺寸的筛网序列对支撑剂混合物过筛时，该中值直径位于对应于序列中一个筛网的中值筛目尺寸。而且，0-25 重量% 的球粒保其筛目尺寸在该序列中值筛目前第二个的筛网上，15-33 重量% 的球粒保留其筛目尺寸在该序列中值筛目前第一个的筛网上，15-33 重量% 的球粒保留在该中值筛目的筛网上，15-35 重量% 的球粒保留在该序列中值筛目后第一个的筛网上。

10 本发明另一方面提供了支撑剂混合物。该支撑剂混合物中包括大量具有一定中值直径的陶瓷球粒，用选自 10, 12, 14, 16, 18, 20, 25, 30, 35, 40 和 45 的 ASTM 美国标准筛目尺寸的筛网序列对支撑剂混合物过筛时，该中值直径位于对应于序列中一个筛网的中值筛目尺寸。而且，0-25 重量% 的球粒被保留在该序列中值筛目之前的第二个筛网上，15-33 重量% 的球粒被保留在该序列 15 中值筛目之前的第一个筛网上，15-33 重量% 的球粒被保留在该序列中值筛目上，15-35 重量% 的球粒被保留在该序列中值筛目之后的第一个筛网上。

本发明另一方面提供了支撑地质结构的方法。该方法包括将球粒与液体或凝胶混合成混合物，并在压力下将混合物推入地质结构中，直到球粒位于结构的裂缝之中，球粒具有一定的中值直径，用选自 10, 12, 14, 16, 18, 20, 25, 20 30, 35, 40 和 45 的 ASTM 美国标准筛目尺寸的筛网序列过筛支撑剂混合物时，该中值粒径位于对应于序列中一个筛网的中值筛目尺寸中。而且，0-25 重量% 的球粒保其筛目尺寸在该序列中值筛目前第二个的筛网上，15-33 重量% 的球粒保留其筛目尺寸在该序列中值筛目前第一个的筛网上，15-33 重量% 的球粒保留在该中值筛目的筛网上，15-35 重量% 的球粒保留在该序列中值筛目后第一个的 25 筛网上。

本发明至少一个实施方式的优点是，通过支撑剂结构导通率增大。

本发明至少一个实施方式的另一个优点是，支撑剂混合物在压力下的强度比传统粒径分布范围所预期的高。

本发明至少一个实施方式的另一个优点是，更少一部分的支撑剂球粒生坯 30 被再循环。

本发明至少一个实施方式的另一个优点是，产品的制造成本与轻质支撑剂

差不多，但是具有更高在压力下的压碎强度和导通率。

本发明另一个优点是，支撑剂用户可以用宽 PSD 中级支撑剂混合物替代 IP 级和 LWP 级支撑剂，或者用宽 PSD 高强度级支撑剂混合物替代 HSP，IP 和 LWP 级支撑剂，从而减少用户持有的存货数量。

5 本发明另一个优点是，导通率增加会因为裂缝半长度的增加而提高地质结构的生产率。裂缝半长度是地质特征中裂缝长度的量度。

阅读了以下公开内容并参见图之后，本发明的其他优点对本领域技术人员而言将是显而易见的。

这里用“球形”和相关词语表示最小直径对最大直径的平均比值约为 0.75
10 或以上，或者与 Krumbein and Sloss 图相比，平均球形度值约为 0.75 或以上。

“比重”是每立方厘米体积以克表示的重量（克/立方厘米），测量体积时不包括敞开孔隙。比重值可以用排液（例如水或醇）法或空气比重瓶测量。

这里用“经过煅烧的”表示对材料进行了加热过程。充分经过煅烧的矿石表现出非常低的灼减（LOI）和含湿量，例如约为 1-2 重量%或以下。砾土和粘
15 土等未经煅烧的矿石中可以含有大约 10 到 40 重量%的挥发物。“经过部分煅烧的”材料通常表现出 5 到 8 重量%的总挥发物（LOI 加含湿量）。挥发物可以包括水分，有机物和化合水（例如水合水）。典型的煅烧温度通常低于 1000 °C。

这里用“烧结”表示将材料加热使其至少部分被转化成另一种形式的加热
20 过程，加热到超过转化发生的温度。对于砾土，粘土和类似物，通常在 1150 °C 左右开始发生转化。

附图简要说明

图 1 是第一种宽 PSD 支撑剂混合物（PSD-1）及其替代的传统 20/40 混合
25 物中，保留的支撑剂混合物重量%和 ASTM 美国标准筛目尺寸之间的关系图；

图 2 是导通率和由第二种宽 PSD 支撑剂混合物（PSD-2）和传统 20/40 中级强度产品形成的，支撑剂堆积体的应力之间的关系图，导通率以毫达西-英尺为单位；

图 3 是导通率和由第二种宽 PSD 支撑剂混合物（PSD-2）和传统 20/40 轻质产品形成的，支撑剂堆积体的应力之间的关系图，导通率以毫达西-英尺为
30 单位；

图 4 是导通率和由第二种宽 PSD 支撑剂混合物 (PSD-2) 和两种传统 20/40 轻质产品形成的，支撑剂堆积体的应力之间的关系图，导通率以毫达西-英尺为单位；

图 5 是第三种宽 PSD 支撑剂混合物 (PSD-3) 在 5000, 7500 或 10000 磅/5 平方英寸的闭合应力作用下被压碎的支撑剂堆积体百分数图，以及两种传统 20/40 轻质支撑剂堆积体在 5000 和 7500 磅/平方英寸的闭合应力作用下被压碎的支撑剂堆积体百分数图；

图 6 是要替代传统 16/20 轻质支撑剂材料或者替代传统 16/30 中级支撑剂材料的第四种宽 PSD 支撑剂混合物 (PSD-4)，以及该传统 16/20 和 16/30 混合物中，保留支撑剂混合物的重量%和 ASTM 美国标准筛目尺寸之间的关系图；

图 7 是第五种宽 PSD 支撑剂混合物 (PSD-5) 与传统 16/30 混合物的导通率和支撑剂堆积体上应力之间的关系比较图，导通率以毫达西-英尺为单位；

图 8 是第五种宽 PSD 支撑剂混合物 (PSD-5) 与传统 16/20 LWP 混合物的导通率与应力之间的关系比较图，导通率以毫达西-英尺为单位；

图 9 是第五种宽 PSD 支撑剂混合物 (PSD-5) 和两种传统 16/20 轻质混合物，导通率和支撑剂堆积体上应力之间的关系图，导通率以毫达西-英尺为单位；

图 10 是 sv 替代传统 16/20 LWP 或 16/30 IP 级支撑剂材料时 r 第五种宽 PSD 支撑剂混合物 (PSD-5)，在 5000, 7500 或 10000 磅/平方英寸的闭合应力作用下，与两种传统 16/20 轻质支撑剂在支撑剂体堆积体压碎百分数方面的比较图；

图 11 是要替代传统 12/18 轻质支撑剂材料或者替代传统 12/20 中级支撑剂材料的第六种宽 PSD 支撑剂混合物 (PSD-6)，以及传统 12/18 和 12/20 混合物中，保留支撑剂混合物的重量%和 ASTM 美国标准筛目尺寸之间的关系图；

图 12 是第七种宽 PSD 支撑剂混合物 (PSD-7) 与传统 12/20 混合物的导通率和支撑剂堆积体上所形成应力之间的关系比较图，导通率以毫达西-英尺为单位；

图 13 是第七种宽 PSD 支撑剂混合物 (PSD-7) 与传统 12/18 LWP 混合物的导通率和应力之间的关系比较图，导通率以毫达西-英尺为单位；

图 14 是第七种宽 PSD 支撑剂混合物 (PSD-7) 和两种传统 12/18 轻质混合物，导通率和支撑剂堆积体上应力之间的关系图，导通率以毫达西-英尺为单

位；和

图 15 是要替代传统 12/18 LWP 或 12/20 IP 级支撑剂材料的第七种宽 PSD 支撑剂混合物 (PSD-7)，在 5000, 7500 或 10000 磅/平方英寸的闭合应力作用下，与两种传统 12/18 轻质支撑剂在支撑剂堆积体压碎百分数方面的比较图。

5

优选实施方式具体说明

发现与传统粒径分布的类似材料相比，同时含有基本球粒形式细颗粒和粗颗粒，而且符合特定粒径分布的支撑剂混合物，能使导通率增大。在一优选实施方式中，这些球粒是一种陶瓷材料，例如铝硅酸盐，优选是具有选定粒径分布的材料，能在混合物中同时提供小颗粒和大颗粒。
10

在这里被称为宽粒径分布（宽 PSD）混合物的支撑剂混合物，具有与传统支撑剂混合物大致相等的中值粒径，但是其粒径分布曲线更宽，并严格控制特定级别的粗细颗粒比。这里所用粒径是以颗粒直径形式表示的，假设颗粒为球形。因此，对于传统的 16/30 中级支撑剂混合物，中值粒径（中值直径）大约
15 是 0.85 毫米到 1.03 毫米，大部分颗粒（至少 90 重量%，通常大约为 95 重量% 或以上）具有-16 到+30 范围（即 18, 20, 25 和 30 目的粒度级分）的筛目尺寸，如表 1 中所示，符合 API 标准的要求。

相比之下，宽 PSD 可具有大约 0.88 到 1.15 毫米，更优选大约 0.98 到 1.08 毫米，最优选大约 1.03 毫米的类似的中值粒径，可以作为相同或较低级别的
20 传统 16/30 支撑剂混合物的替代品。但是，此宽 PSD 材料中有 10% 以上的部分超出 16/30 产品的范围，因此不符合 API 标准的要求。优选有大约 80% 以下，更优选 75% 以下，最优选 70% 以下的颗粒在-16 到+30 的筛目范围内，如表 1 中所示（所有筛目都是 ASTM 美国标准筛目尺寸，除非另有说明）。另外，优选对大小颗粒的比例进行控制。混合物总重量中，+12 目球粒的数量（即被 12 目或更大筛孔筛网截留的所有球粒重量%）优选约为 10 重量% 或以下，较优选为
25 5% 以下，更优选为 1% 以下，最优选为不超过约 0.6%。混合物总重量中，+14 目球粒的数量（即被 14 目或更大筛孔筛网截留的所有球粒重量%）优选约为 20 重量% 或以下，更优选为 17% 以下，最优选为不超过约 13%（如表 1 中所示 12 和 14 目的粒度级分的总和）。在混合物总重量中，-25 目球粒的数量（即能通过 25 目筛网的所有球粒重量%）优选约为 15 重量% 或以下，更优选约为 5-10%。
30 在混合物总重量中，-30 目球粒的数量（即能通过 30 目筛网的球粒）优选约为

2 重量%或以下，更优选约为 1 重量%或以下。在混合物总重量中，-35 目球粒的数量（即能通过 35 目筛网的球粒）优选是 1 重量%或以下，更优选是约 0.5 重量%或以下。为了达到这些所有或大部分约束条件，宽 PSD 粒径的标准偏差远远大于传统 16/30 产品的值，即用保留%对筛目尺寸作图时，曲线中部比较 5 宽。

优选对于 16/30 或 16/20 替代支撑剂混合物，LWP 的比重约为 2.1 到 2.9 克/立方厘米，IP 约为 3.0 到 3.5 克/立方厘米，HSP 约为 3.3 到 4.2 克/立方厘米（这里讨论的所有比重值都是用排水法测得的，除非另有说明）。用筛目尺寸连续缩小（即 ASTM 美国标准筛号增加）的筛网序列地支撑剂混合物过筛，10 测定粒径分布。例如，按照美国石油学会（API）建议规程 60（RP60），用以下 ASTM 美国标准筛目的筛网对支撑剂混合物过筛：10, 12, 14, 16, 18, 20, 25, 30, 35, 40。API RP 60 测试只使用 6 个筛网，但是可以使用更多筛网，获得更精确的粒径分布。

对于 16/30 或 16/20 替代支撑剂混合物，14 目筛网上的保留百分数（即直径为 1.4-1.7 毫米的颗粒重量%）优选为 0-25%，更优选为 3-15%，更优选至少为 5 重量%。16 目筛网上的保留百分数（即直径为 1.18-1.4 毫米的颗粒重量%）优选为 15-33 重量%，更优选为 16-28%。18 目筛网上的保留百分数（即直径为 1.0-1.18 毫米的颗粒重量%）优选为 15-33 重量%，更优选为 16-28 重量%。在 20 目筛网上的保留百分数（即直径为 0.85-1.0 毫米的颗粒重量%）优选为 15-33 重量%，更优选为 16-30 重量%。在 25 目筛网上的保留百分数（即直径为 0.71-0.85 毫米的颗粒重量%）优选为 1-25 重量%，更优选为 5-25%，最优选为 10-20 重量%。在 30 目筛网上的保留百分数（即直径为 0.60-0.71 毫米的颗粒重量%）优选为 1%以上，较优选为 4 重量%以上，更优选为 5-10 重量%。在 35 目筛网上的保留百分数（即直径为 0.50-0.60 毫米的颗粒重量%）通常为 2%以下，优选为 1%以下。在这些参数中，最接近中值粒径的筛网尺寸，即重叠和邻接中值粒径的筛网尺寸，通常是最重要的（表 1 实例中的 16, 18 和 20 目粒度分级，中值粒径约为 1.04 毫米）。优选 18, 20 和 25 目筛网能保留总共 75 重量%以下的球粒，更优选为 68%以下，最优选约为 60 重量%，优选至少 82 重量%更优选为至少 88 重量%，的球粒具有 0.60 到 1.4 毫米的直径。

30 使中值粒径相当接近于传统 16/30 陶瓷支撑剂产品的值，宽 PSD 的支撑剂在用于井中时具有类似的流动性质。如果中值粒径很大程度上不同于所替代传

统产品的值（所述实施方式中为 16/30 或 16/20），则具有不同的泵抽特征。

以筛目尺寸和粒径表示，作为 16/30 产品替代品的适用宽 PSD 具有表 1 中给出的分布。

5 表 1

ASTM 美国标准 筛目尺寸	相当粒径	保留重量%	
		传统 16/30 中级产品	示范性宽 PSD (PSD-4)
12	1.7-2.0 毫米	0.0	0.5
14	1.4-1.7 毫米	0.0	5.4
16	1.18-1.4 毫米	6.0	27.1
18	1-1.18 毫米	35.0	26.1
20	0.85-1.0 毫米	43.0	20.9
25	0.71-0.85 毫米	14.0	13.5
30	0.60-0.71 毫米	2.0	6.0
35	0.50-0.60 毫米	0.0	0.4

相当粒径以筛目尺寸为基础，假设颗粒为球形。

所述宽 PSD 适合于替代传统 16/30 中级或轻质产品，也可以替代传统 16/20 轻质支撑剂混合物。

适用于形成支撑剂的原料包括含氧化物，例如氧化铝等铝的氧化物，氧化 10 硅等硅的氧化物的原料，及其混合物。通常，以经过煅烧（基本无水）的重量百分数表示时，氧化硅和氧化铝占经过煅烧原料的至少 80 重量%，更优选约为 90% 或以上。示范性原料包括粘土（主要是水合氧化铝），例如高岭土，水铝石粘土，斑点粘土和燧石粘土，矾土粘土，天然或合成矾土，及其混合物等。原料可以是未经煅烧或经过部分煅烧的。由这些原料形成的烧结支撑剂混合物 15 优选是氧化物，硅酸盐和铝酸盐形式的，占烧结后支撑剂材料的至少 50 重量%，更优选至少 80%，最优选至少 90 重量%。

可以添加不超过约 10 重量% 的各种烧结助剂帮助烧结，例如膨润土，氧化 20 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，碳酸钙和硅酸钠。需要时可以向初始混合物中添加粘结剂，以促进造粒和提高未烧结球粒的生坯强度，例如淀粉，树脂或蜡，例如胶质化玉米淀粉，聚乙烯醇或其混合物。粘结剂的添加量通常是氧化物重量的大约 0-6 重量%。

优选通过球磨或其他研磨过程对原料进行研磨，所形成颗粒的平均尺寸以粒径表示时（或者当颗粒为非球形时，以平均直径表示），约为 20 微米或以 25 下，更优选约为 15 微米或以下，最优选约为 10 微米或以下。在研磨之前，可

以对原料进行干燥，以方便研磨。

在一个优选方法中，经过研磨的原料与水等液体在强力混料器中混合，混料器具有可旋转的保护壳，其中有转盘和可旋转的冲击叶轮，例如是 Eirich 混料器。转盘旋转方向与冲击叶轮方向相反。冲击叶轮可以是带杆或棒的盘状物，通常与叶轮旋转轴平行。添加足量水，使混合物形成基本球形的颗粒（水量通常为原料重量的约 15–40 重量%）。形成这些球粒之后，添加占球粒重量约 0–25%，更优选约为 5 到 15% 的附加陶瓷粉末（优选使用与形成潮湿混合物时相同的干燥原料），进一步用混料器使添加物累积到形成的球粒上。

虽然强力混料器是制造球粒的一种方法，但是还可以使用其他形成方法。
10 例如可喷洒原料在水中的浆料，制造球粒。

然后干燥制得的球粒至含湿量小于约 10 重量%，通常使用大约 100 到 300 °C 的干燥器。然后将干燥形成的“支撑剂生坯球粒”在炉子中在烧结温度进行烧结，直到比重约为 2.1 到 4.2 克/立方厘米，这取决于烧结混合物的组成，以及要求的支撑剂比重。对于 LWP，烧结后的比重优选约为 2.1 到 2.9 克/立方厘米，对于 IP 约为 3.0 到 3.5 克/立方厘米，对于 HSP 约为 3.3 到 4.2 克/立方厘米。烧结通常会使球粒尺寸收缩大约不到 20%，并使比重增加。适用的烧结温度通常约为 1150 °C 及以上，更优选约为 1300 °C 或以上，最优选约为 1500 °C。烧结温度可以高达 1600 °C。

对球粒尺寸进行筛选，优选在干燥之后进行。在干燥之后但在烧结之前，
20 对支撑剂生坯球粒进行初始过筛。例如，用筛目尺寸约为 10 或 11 目的顶层筛网筛出最大颗粒，用筛目尺寸约为 18 到 20 目的底层筛网筛出最小颗粒（注意这些筛网并不完全是 ASTM 美国标准筛目尺寸的）。对顶层和底层筛网的选择部分地取决于混料器所形成的混合物，可以根据混合物的中值粒径进行调整。被筛出的过大和过小球粒可以再循环使用。烧结之后可以进行再次过筛。

25 制成的支撑剂是球形的（即平均球形度值约为 0.75 或以上，更优选至少是 0.80，典型值为 0.80–0.9）。经过烧结和过筛的支撑剂球粒粒径通常约为 0.1 到 2.5 毫米。选择合适的筛目尺寸，提供具有上述理想粒径分布的支撑剂混合物。

30 可以按照 Stim 实验室的标准测试步骤，测试由此形成的支撑剂混合物堆积体的导通率。步骤如下所述。使用 75 吨 Dake 压机，它具有 10 平方英寸流动通道的 API Monel K-500 流孔。用两个 10 平方英寸 Ohio Sandstone 块作为

两个板。API 流孔中装有待测支撑剂样品，并用叶片推平。将支撑剂样品置于两个板之间，形成四孔堆积体的部分。这些流孔位于 Dake 压机的压板之间。压力增加到 500 磅/平方英寸，对系统抽真空，并用 70-75° F 的水饱和。饱和之后，闭合压力增加到 1000 磅/平方英寸，增速为 100 磅/平方英寸/分钟。使支撑剂平衡。在每个压力值测量流量，压差和平均宽度，计算导通率。进行五次测量，求平均值，获得导通率。用 Mettler 天平测量流量精度为 0.01 毫升/分。用 Darcy 定解计算导通率。然后升高测试温度到 250° F，在增加闭合压力之前平衡 12 小时。在 1000 磅/平方英寸和室温条件下，以及 1000 磅/平方英寸和 250° F 条件下测量支撑剂的导通率。

然后以 100 磅/平方英寸/分钟的增速，以 1000-磅/平方英寸的增量增加压力，并重复上述测量步骤。在 250° F 和 2000 磅/平方英寸，4000 磅/平方英寸，6000 磅/平方英寸，8000 磅/平方英寸，或 10000 磅/平方英寸，或以上压力的条件下，对支撑剂的导通率进行 50 小时的连续监测。

对于替代 16/20 或 16/30 传统混合物的与表 1 中所示类似的中级陶瓷支撑剂，在至少约 1300°C，更优选约 1500°C 的温度下烧结之后，由这种方法测得的导通率在 2000 磅/平方英寸约为 15000-20000 毫达西-英尺，在 6000 磅/平方英寸约为 9000-10000 毫达西-英尺，在 8000 磅/平方英寸约为 6000-7000 毫达西-英尺。还可以获得比这些数值更高的导通率。

更高的导通率因为增加了裂缝半长度，因此能提高地质结构的生不率。

可以按照美国石油学会建议规程 60 (RP 60) 测量压碎强度，不同之处如下所述。具体地说，用 18 和 40 目筛网（对于 20/40 支撑剂混合物替代品）或用 14 和 30 目筛网（对于 16/30 支撑剂混合物替代品）过筛支撑剂混合物的一部分。只用保留在下层筛网上的支撑剂材料进行测试。将已知重量的过了筛的混合物置于带活塞的测试单元中 (RP 60 的图 7.1)，将该测试单元置于压机中。采用五种不同应力水平（例如 5000, 7500, 10000, 12500 和 15000 磅/平方英寸）中的一种对混合物压制 2 分钟。然后用所述两个筛网再次过筛混合物，对较细筛网下的浅盘收集的细粉进行称重。压碎强度（在该特定应力水平）用细粉重量%的表示，即

$$\text{压碎强度} = \frac{\text{细粉重量}}{\text{测试单元中支撑剂样品重量}} \times 100$$

对于作为 16/30 中级产品或 16/20 轻质产品替代品的宽 PSD 中级支撑剂堆积体，在 7500 磅/平方英寸的条件下，由这种方法测得的压碎强度优选为 10% 以下，更优选为 7% 以下，最优选约为 4.0% 以下，显著低于具有大致相同中值粒径的类似 16/20 LWP 级产品，在大部分压力范围内，至少与类似材料形成的 IP 级产品类似。能够理解，对于高强度支撑剂，例如由烧结矾土形成的支撑剂，宽 PSD 混合物的压碎强度更好。

发现含量超过传统 16/20 或 16/30 产品中典型值的额外细颗粒（“细粉”）不会因为堵塞中等尺寸和大尺寸颗粒之间的空隙而降低产品的导通率。用占小于中值筛目尺寸的材料百分数定义细粉。另外，发现混合物中强度较弱的过大颗粒不会被过早压碎，也不会使导通率变差。这些发现与传统预计以及制造窄粒径分布支撑剂的推论相反。对于其他宽 PSD 产品，例如 20/40 替代品也有相同发现。

虽然并不完全理解，但是可以认为，独特分布的天然颗粒堆积体特征会对导通率产生有利的作用。可以设想，较小的颗粒分布在较大球体周围，在其间起到桥梁的作用，而不是自行隔离，落入并堵塞空隙。因此这些较小颗粒无法自由地堵塞空隙，而是因为较大球体之间的距离而实际上增大空隙。结果是，在低的外施应力情况下大大提高导通率，这在导通率曲线上是很明显的。而且，这种桥接的颗粒结构产生强度较大的支撑剂堆积体，在给定闭合应力条件下对破裂和崩塌的承受能力优于预期。可以设想，在较大珠粒周围形成的多颗粒桥与较大珠粒彼此直接接触时形成的较少高应力触点相比，起到应力减小的作用。

虽然借助球形烧结陶瓷颗粒描述了本发明的宽 PSD 支撑剂，但是还可以使用其他刚性材料形成支撑剂，包括塑料，树脂包覆的材料和类似物。为支撑剂选择的材料应当适合于在要支撑的结构的压力和深度使用，通常还应当具备抗流体化学侵蚀的能力。

虽然以上内容讨论了适合于替代传统 16/30 或 16/20 混合物的宽 PSD 组合物，但是还可以应用类似原理制备其他传统混合物，例如传统的 20/40 混合物（其中值粒径为 0.6-0.85）的替代品。可以用以下 ASTM 美国标准筛目尺寸的筛网序列定义该混合物：10, 12, 14, 16, 18, 20, 25, 30, 35, 40, 50。能保留包括宽 PSD 产品中值粒径的颗粒范围的筛目被定义为中值筛目。两个相继

相邻的筛目（即中值筛目以上和以下的筛目）被分别定义为第一上层筛目和第一下层筛网。再两个个相邻筛孔目是第二上层筛目和第二下层筛目，以此类推。对每种分布，保留在中值筛目，第一上层筛目，第二上层筛目，第一下层筛目，第二下层目的各个筛网上的重量优选是相等的。因此，对于中值粒径为 1.04
5 毫米的 16/30 和 16/20 宽 PSD 替代品，筛目如表 2 中所示。

表 2

ASTM 美国标准筛目尺寸	12	14	16	18	20	25	30	35
16/30 或 16/20 替代品	第三 上层 筛目	第二 上层 筛目	第一 上层 筛目	中值 筛目	第一 下层 筛目	第二 下层 筛目	第三 下层 筛目	第四 下层 筛目
优选的 保留重量%	<2	0-25	15-33	15-33	15-35	1-25	<10	<3
更优选的保 留重量%	<1	2-15	16-29	16-32	16-30	5-17	<8	<1
宽 PSD 16/30 或 16/20 替 代品的示范 性保留重量 %	<1	2-10	18-28	24-32	18-28	10-17	1-7	<1
样品配方， 重量%	0.5	5.4	27.1	26.1	20.9	13.5	6.0	0.4

优选混合物中共有 75% 以下，更优选 68% 以下，最优选约 60% 的材料被保留在中值筛目，第一下层筛目和第二下层筛目的筛网上。另外，优选有 0-25 重量% 的球粒被保留在第二上层筛目的筛网上，有 15-33 重量% 的颗粒被保留在第一上层筛目的筛网上，有 15-33 重量% 的球粒被保留在中值筛目筛网上，有 15-35 重量% 的球粒被保留在第一下层筛目的筛网上。优选有 80 重量% 以下的球粒被保留在宽 PSD 要替代的传统产品对应筛目尺寸的两个筛网之间（即，要替代 16/30 或 16/20 的宽 PSD 中的 16 目和 30 目的筛网之间）。

15 适用于替代传统 12/20 IP 或 LWP，或者替代传统 12/18 LWP 的中级宽 PSD 可具有至少 1.10 毫米的中值直径，例如约为 1.10 到 1.45 毫米。在一个实施方式中，0-25 重量% 的球粒具有 1.7-2.0 毫米的直径，更优选 0.5-15 重量% 的球粒具有 1.7-2.0 毫米的直径。15-33 重量% 的球粒具有 1.4-1.7 毫米的直径，更优选至少 16 重量% 的球粒具有 1.4-1.7 毫米的直径，15-33 重量% 的球粒具有 20 1.18-1.4 毫米的直径，更优选 32 重量% 以下，最优选 29 重量% 以下的球粒具有 1.18-1.4 毫米的直径。15-35 重量% 的球粒具有 1.0-1.18 毫米的直径，更优选

16-30 重量%的球粒具有 1.0-1.18 毫米的直径。5-25 重量%的球粒具有 0.85-1.0 毫米的直径。

在适用于替代传统 12/20 IP 或 LWP，或者替代传统 12/18 LWP 的中级宽 PSD 的一个特定实施方式中，2-10 重量%的球粒具有 1.7-2.0 毫米的直径，18-28 5 重量%的球粒具有 1.4-1.7 毫米的直径，24-32 重量%的球粒具有 1.18-1.4 毫米的直径，18-28 重量%的球粒具有 1.0-1.18 毫米的直径。

本发明的宽 PSD 支撑剂以常规方式使用，用来撑开地质结构中的裂缝或裂隙，从而提高从该结构中提取石油，天然气或其他要求流体的导通率。通常要在钻井中插入一根中空管子。宽 PSD 支撑剂和凝胶或液体的混合物通过入口被 10 引入该管子中，在高压（通常是 12000-20000 磅/平方英寸）作用下通过管子出口被压入地质结构中。支撑剂堆积体撑开所形成的裂缝。凝胶可以是具有足够粘度，能使支撑剂保持悬浮状态的任何液体。

不希望限制本发明的范围，以下一些实施方式将证明由上述方法制得的宽 PSD 支撑剂的改良性质。

15

实施方式

实施方式 1

按照下文所述制备替代传统 20/40 混合物的中级宽 PSD（宽 PSD-1）的支撑剂。将已经预先研磨至平均粒径约为 10 微米的原料（Arkansas 砂土）与水 20 和足量粘结剂一起加入 Eirich 混料器中，填充其混料室大约 2/3 体积。转盘和叶轮持续旋转，直到形成合适尺寸的子粒。再添加适量初始的砂土原料。转盘和叶轮继续旋转几分钟，形成球粒。

然后在干燥器中干燥球粒，使含湿量降至大约 10%，然后在大约 1500°C 烧结足够长的时间，使其烧结至要求的密度。在烧结之前，对其进行过筛，形成 25 一定的粒径分布，在烧结之后能形成要求的粒径分布。烧结之后再次过筛。用 Krumbein and Sloss 图确定制得球粒的球形度约为 0.8-0.9。这些球粒被标记为表 3 中的宽 PSD-1（与传统 20/40 混合物进行比较）。表 3 中还给出了相当粒径。

表 3

ASTM 美国标准筛目尺寸	相当粒径	保留重量%	
		传统 20/40 中级产品	宽 PSD-1
16	>1.18 毫米	0.0	0.5
18	1.0-1.18 毫米	0.0	5.4
20	0.85-1.0 毫米	2.0	27.1
25	0.71-0.85 毫米	38.0	26.1
30	0.60-0.71 毫米	33.0	20.9
35	0.50-0.60 毫米	24.0	13.5
40	0.425-0.50 毫米	3.0	6.0
45	0.3550-0.425 毫米	0.0	0.4
50	0.30-0.355 毫米	0.0	0.0

以这些结果作图,如图 1 所示保留重量%与 ASTM 美国标准筛目尺寸的关系。

宽 PSD 产品 (宽 PSD-1) 具有大约 3.2 克/立方厘米的比重。

测试本发明球粒渗透性的步骤和设备已如上所述, 渗透性单位是毫达西-5 英尺 (md-ft)。

按照上述方法测量压碎强度。宽 PSD-1 产品在 7500 磅/平方英寸条件下测得的压碎强度为 1.3%。传统中级 20/40 产品在相同条件下测得的压碎强度为 0.8%, 这说明宽 PSD-1 远远优于传统 LWP。

实施方式 2

10 按照实施方式 1 的方法制备第二种中级支撑剂混合物 (宽 PSD-2), 其粒径分布如表 4 中所示。表 4 中还给出相当粒径。标称粒径是最大与最小值的平均。

表 4

筛目尺寸	相当粒径 (毫米)	标称粒径 (毫米)	保留重量%		
			宽 PSD-2	对比例 A	对比例 B
16	>1.18 毫米	~1.6	0.5	0.0	0.0
18	1.0-1.18 毫米	1.09	6.0	0.0	0.0
20	0.85-1.0 毫米	0.93	27.9	3.7	5.0
25	0.71-0.85 毫米	0.78	24.7	28.6	33.0
30	0.60-0.71 毫米	0.66	21.9	31.4	35.0
35	0.50-0.60 毫米	0.55	12.8	34.3	20.0
40	0.425-0.50 毫米	0.46	6.0	2.0	6.0
45	0.355-0.425 毫米	0.39	0.4	0.0	1.0
50	0.30-0.355 毫米	0.33	0.0	0.0	0.0

15 宽 PSD-2 产品的比重为 3.2 克/立方厘米, 中值粒径约为 0.74 毫米。导通率通常明显高于传统 20/40 LWP 级产品例如标记为对比例 A 和对比例 B 的两种

商用 LWP 20/40 级支撑剂混合物，与中级产品类似或更高。

图 2 所示为宽 PSD-2 产品，支撑剂堆积体的导通率与施加在支撑剂堆积体上压力的关系，导通率单位是毫达西-英尺，压力单位是磅/平方英寸。与采用相同方法测得的实施方式 1 传统 20/40 中级产品的值进行比较。图 3 所示为与 5 20/40 LWP 级产品的类似比较。从图 2 和 3 可知，在整个范围中宽 PSD-2 的性能优于传统 LWP 产品，在 2000 到 8000 磅/平方英寸的范围内，优于 IP 级产品。

图 4 所示为第二种宽 PSD 样品 (PSD-2) 所形成堆积体的导通率，和对比例 A 与对比例 B 所形成堆积体的导通率。从图 4 可知，宽 PSD-2 产品的性能优于两种传统 LWP 样品，但是成本差不多。对比例 A 的中值粒径约为 0.65 毫米。10 对比例 B 是铝硅酸盐陶瓷支撑剂，其中 67-69% 是硅酸铝形式（富铝红柱石），0-30% 是氧化硅形式（白硅石），0-30% 是氧化硅形式（石英），2% 以下是氧化铁，3% 以下是钛。其中值粒径约为 0.66 毫米。

实施方式 3

15 按照实施方式 1 的方法制备第三种中级支撑剂混合物（宽 PSD-3），其粒径分布如表 5 中所示。表 5 中还给出相当粒径。标称粒径是最大和最小值的平均。

表 5

筛目尺寸	相当粒径 (毫米)	标称粒径 (毫米)	保留重量%		
			宽 PSD-3	对比例 A	对比例 B
16	>1.18 毫米	~1.6	0.5	0.0	0.0
18	1.0-1.18 毫米	1.09	5.6	0.0	0.0
20	0.85-1.0 毫米	0.93	24.5	3.7	5.0
25	0.71-0.85 毫米	0.78	24.1	28.6	33.0
30	0.60-0.71 毫米	0.66	23.2	31.4	35.0
35	0.50-0.60 毫米	0.55	14.4	34.3	20.0
40	0.425-0.50 毫米	0.46	7.1	2.0	6.0
45	0.355-0.425 毫米	0.39	0.5	0.0	1.0
50	0.30-0.355 毫米	0.33	0.1	0.0	0.0

20 图 5 比较了三种不同压力条件下，宽 PSD-3 产品以及被标记为对比例 A 和对比例 B 的两种商用 LWP 20/40 级支撑剂混合物的压碎百分数。对比例 A 的中值粒径约为 0.65 毫米。对比例 B 是铝硅酸盐陶瓷支撑剂，其中 67-69% 是硅酸铝形式（富铝红柱石），0-30% 是氧化硅形式（白硅石），0-30% 是氧化硅形式

(石英)，2%以下是氧化铁，3%以下是钛。其中值粒径约为0.66毫米。

实施方式4

按照与实施方式1相同的方法制备能替代16/30 IP/LWP或16/20 LWP的5中级宽PSD(宽PSD-4)。在烧结之前，用合适筛网过筛颗粒(顶层筛网为10或11目，底层筛网为18或20目)，形成一定的粒径分布，烧结之后形成要求的粒径分布。烧结之后再次过筛。用Krumbein and Sloss图获得球粒的球形度约为0.8-0.9。这些球粒被标记为表6中的宽PSD-4(与传统16/20 LWP和16/30 IP混合物进行比较)。表6中还给出相当粒径。

10

表 6

ASTM美国标准筛目尺寸	相当粒径	保留重量%		
		传统16/30中级产品	传统16/20轻质产品	宽PSD-4
12	1.7-2.0毫米	0.0	0.0	0.5
14	1.4-1.7毫米	0.0	0.0	5.4
16	1.18-1.4毫米	6.0	4.0	27.1
18	1.0-1.18毫米	35.0	57.3	26.1
20	0.85-1.0毫米	43.0	38.1	20.9
25	0.71-0.85毫米	14.0	0.6	13.5
30	0.60-0.71毫米	2.0	0.0	6.0
35	0.50-0.60毫米	0.0	0.0	0.4

以这些结果作图，图6显所示保留重量%与ASTM美国标准筛目尺寸的关系。

宽PSD产品(宽PSD-4)的比重约为3.2克/立方厘米，中值粒径为1.04毫米。

15

实施方式5

按照与实施方式1相同方法制备能替代16/30 IP/LWP或16/20 LWP的中级宽PSD(宽PSD-5)。在烧结之前，用合适筛网过筛颗粒(顶层筛网为10或11目，底层筛网为16或18目)，形成一定的粒径分布，在烧结之后形成要求的粒径分布。烧结之后再次过筛。用Krumbein and Sloss图获得球粒的球形度约为0.8-0.9。这些球粒被标记为表7中的宽PSD-5(与两种传统16/20混合物进行比较)。表7中还给出相当粒径。

表 7

ASTM 美国标 准筛目尺寸	相当粒径	保留重量%		
		传统 16/20 轻质产品	传统 16/20 轻质产品	宽 PSD-5
12	1.7-2.0 毫米	0.0	0.0	0.0
14	1.4-1.7 毫米	0.0	0.0	2.8
16	1.18-1.4 毫米	0.4	2.0	20.6
18	1.0-1.18 毫米	29.6	30.0	31.9
20	0.85-1.0 毫米	60.0	60.0	26.8
25	0.71-0.85 毫米	9.6	8.0	16.4
30	0.60-0.71 毫米	0.4	0.0	1.5
35	0.50-0.60 毫米	0.0	0.0	0.0

宽 PSD 产品（宽 PSD-5）的比重约为 3.2 克/立方厘米，中值粒径为 1.02 毫米。

图 7 显示，宽 PSD-5 产品支撑剂堆积体的导通率与支撑剂堆积体上所施加 5 压力的关系，导通率单位是毫达西-英尺，压力单位是磅/平方英寸。与相同方法测得的传统 16/30 中级产品的值进行比较。图 8 所示为与传统 16/20 LWP 级产品的类似比较。由图 7 和 8 可知，宽 PSD-5 在压力高达 6000 磅/平方英寸时的性能优于传统 IP 产品，在更高压力条件下的性能则类似。在 2000 磅/平方英寸时的性能与传统 LWP 产品类似，在更高压力条件下的性能优于 LWP 产品。

10 图 9 所示为宽 PSD-5 产品支撑剂堆积体的导通率与支撑剂堆积体上所施加 压力的关系，导通率单位是毫达西-英尺，压力单位是磅/平方英寸。与表 7 中以相同方法测得的两种传统 16/20 轻质产品的值进行比较。在测试压力范围中，宽 PSD-5 的性能优于或类似于两种传统 LWP 样品，而成本差不多。

15 图 10 所示为宽 PSD-5 产品的压碎强度，以压碎%形式表示。在 7500 磅/平 方英寸条件下测得宽 PSD-5 产品的压碎强度是 1.7%。与传统中级 16/30 产品 2.2%的压碎强度类似，优于传统轻质 16/20 产品，后者在相同条件下测量时， 表现出 13.8-14.0%的压碎强度。

实施方式 6

20 按照与实施方式 1 相同的方法制备能替代 12/20 IP/LWP 或 12/18 LWP 的 中级宽 PSD（宽 PSD-6）。在烧结之前，用合适筛网过筛颗粒（顶层筛网为 8 或 9 目，底层筛网为 16 或 18 目），形成一定的粒径分布，烧结之后形成要求 的粒径分布。烧结之后再次过筛。用 Krumbein 和 Sloss 图获得球粒的球形 度约为 0.8-0.9。这些球粒被标记为表 8 中的宽 PSD-6（与传统 12/20 IP 和 12/18

LWP 混合物进行比较)。表 8 中还给出相当粒径。

表 8

ASTM 美国标 准筛目尺寸	相当粒径	保留重量%		
		传统 12/20 中级产品	传统 12/18 轻质产品	宽 PSD-6
10	2.0-2.36 毫米	0.0	0.0	0.0
12	1.7-2.0 毫米	0.0	1.0	0.7
14	1.4-1.7 毫米	0.0	38.0	26.7
16	1.18-1.4 毫米	16.2	46.0	24.3
18	1.0-1.18 毫米	42.4	15.0	24.6
20	0.85-1.0 毫米	36.8	0.0	16.4
25	0.71-0.85 毫米	4.6	0.0	6.8
30	0.60-0.71 毫米	0.0	0.0	0.0
35	0.50-0.60 毫米	0.0	0.0	0.0

以这些结果作图, 图 11 所示为保留重量%与 ASTM 美国标准筛目尺寸的关系。

5 宽 PSD 产品 (宽 PSD-6) 的比重约为 3.2 克/立方厘米, 中值粒径为 1.19 毫米。

实施方式 7

按照与实施方式 1 相同的方法制备能替代 12/20 IP/LWP 或 12/18 LWP 的 10 中级宽 PSD (宽 PSD-7)。在烧结之前, 用合适筛网过筛颗粒 (顶层筛网为 8 或 9 目, 底层筛网为 16 或 18 目), 形成一定的粒径分布, 烧结之后形成要求的粒径分布。烧结之后再次过筛。用 Krumbein 和 Sloss 图获得球粒的粒度约为 0.8-0.9。这些球粒被标记为表 9 中的宽 PSD-7 (与两种传统 12/18 混合物进行比较)。表 9 中还给出相当粒径。

15

表 9

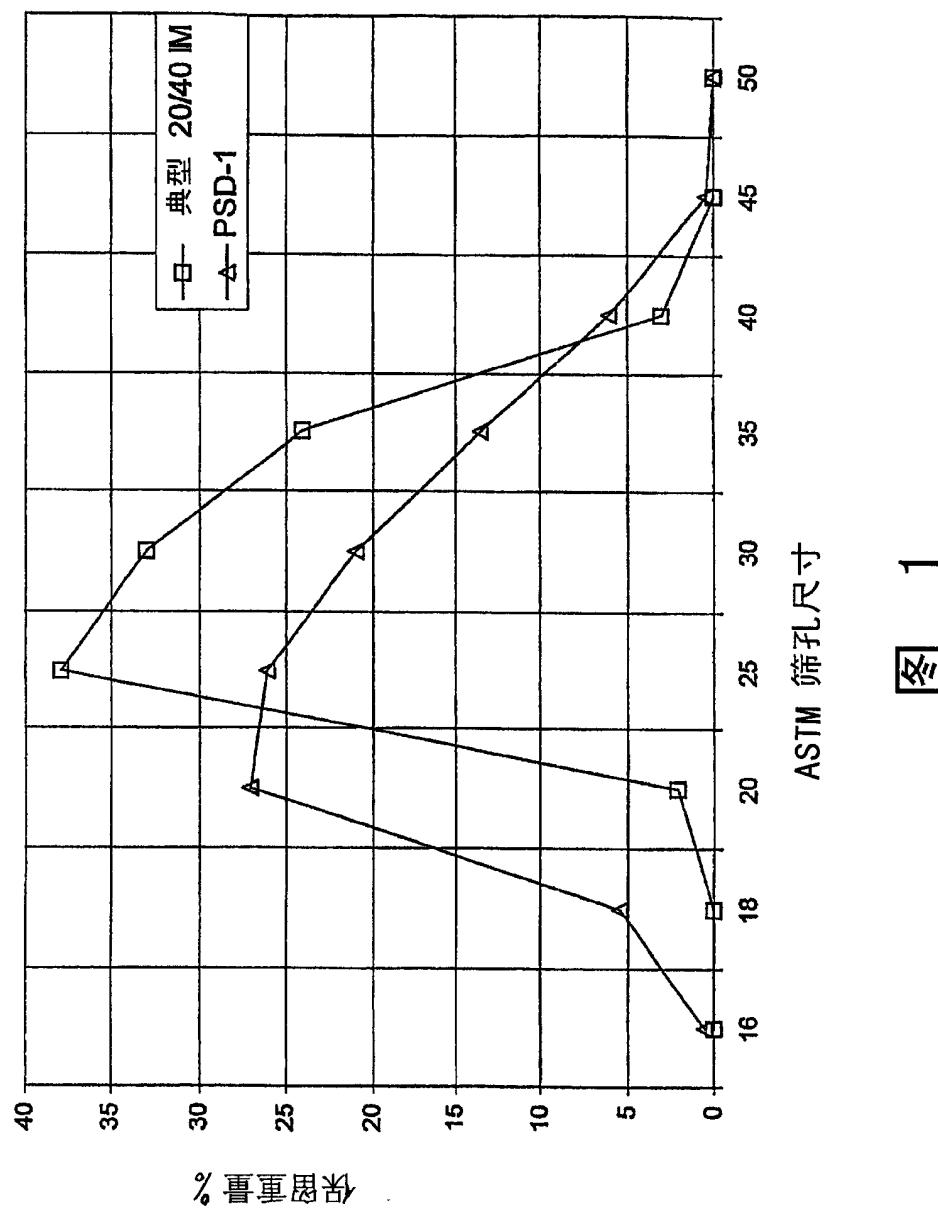
ASTM 美国标 准筛目尺寸	相当粒径	保留重量%		
		传统 12/18 轻质产品	传统 12/18 轻质产品	宽 PSD-7
10	2.0-2.36 毫米	0.0	0.0	0.6
12	1.7-2.0 毫米	2.8	1.0	5.7
14	1.4-1.7 毫米	21.0	38.0	26.6
16	1.18-1.4 毫米	57.4	46.0	25.7
18	1.0-1.18 毫米	18.6	15.0	20.0
20	0.85-1.0 毫米	0.2	0.0	14.7
25	0.71-0.85 毫米	0.0	0.0	5.9
30	0.60-0.71 毫米	0.0	0.0	0.8
35	0.50-0.60 毫米	0.0	0.0	0.0

宽 PSD 产品（宽 PSD-7）的比重约为 3.2 克/立方厘米，中值粒径为 1.23 毫米。

图 12 所示为宽 PSD-7 产品支撑剂堆积体的导通率与支撑剂堆积体上所施加压力的关系，导通率单位是毫达西-英尺，压力单位是磅/平方英寸。与同样方法测得的传统 12/20 中级产品的值进行比较。图 13 是与传统 12/18 LWP 级产品的类似比较。由图 12 和 13 可知，在测试压力范围内，宽 PSD-7 的性能优于传统 12/20 IP 产品和传统 12/18 LWP 产品。

图 14 所示为宽 PSD-7 产品支撑剂堆积体的导通率与支撑剂堆积体上所施加压力的关系，导通率单位是毫达西-英尺，压力单位是磅/平方英寸。与相同方法测得的表 9 中两个传统 12/18 轻质产品的值进行比较。在测试压力范围内，宽 PSD-7 的性能优于两种传统 LWP 样品，而成本差不多。

图 15 所示为宽 PSD-7 产品的压碎强度，以压碎%形式表示。7500 磅/平方英寸条件下测得的宽 PSD-7 产品的压碎强度为 2.5%。与传统中级 12/20 产品 3.5%的压碎强度类似，优于传统轻质 12/18 产品，后者在相同条件下测得的压碎强度为 15.1-17.6%。



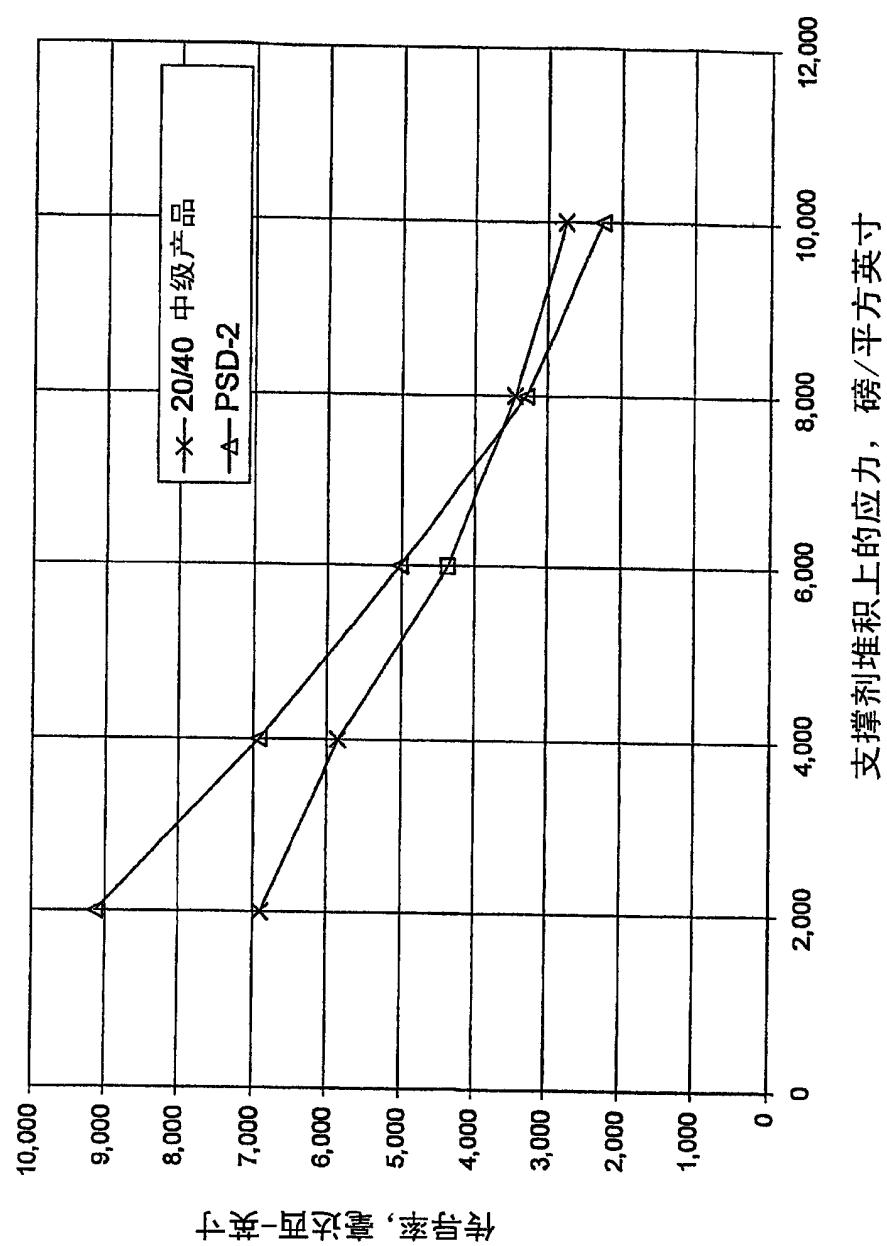


图 2

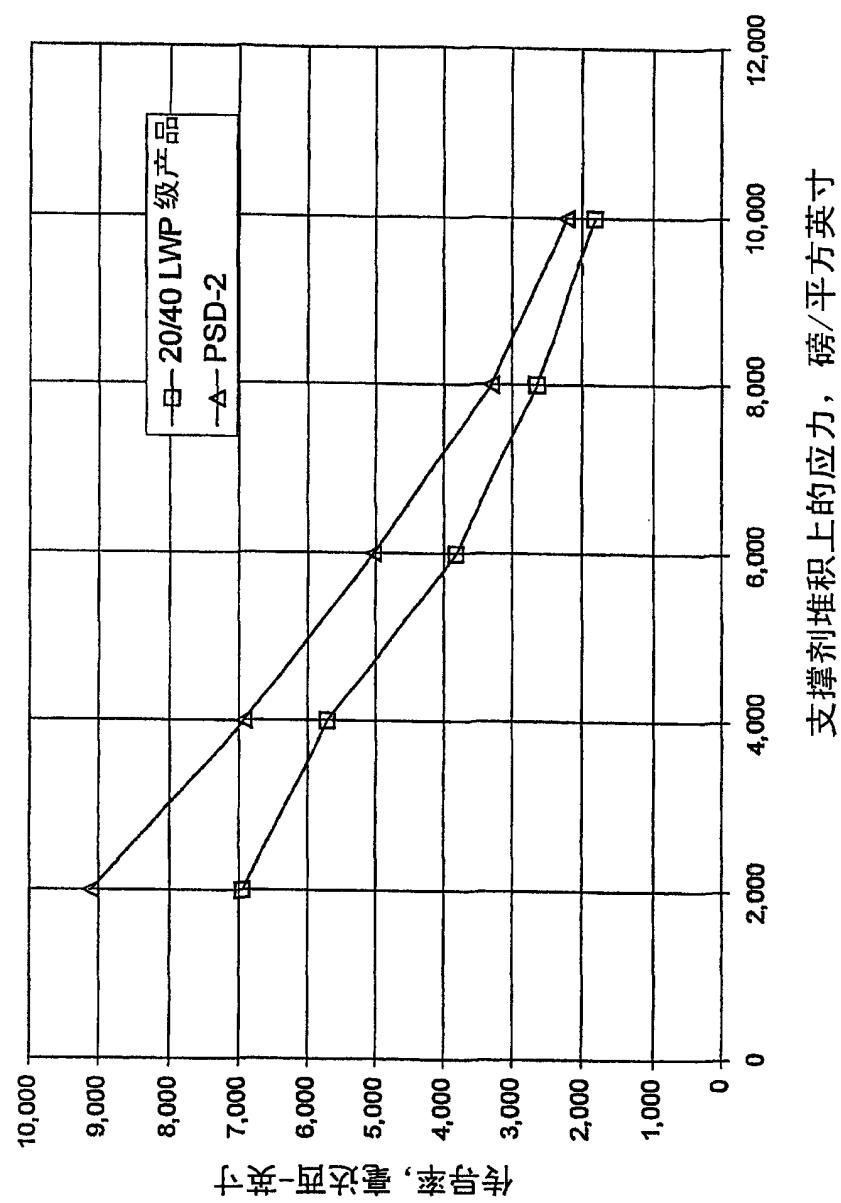
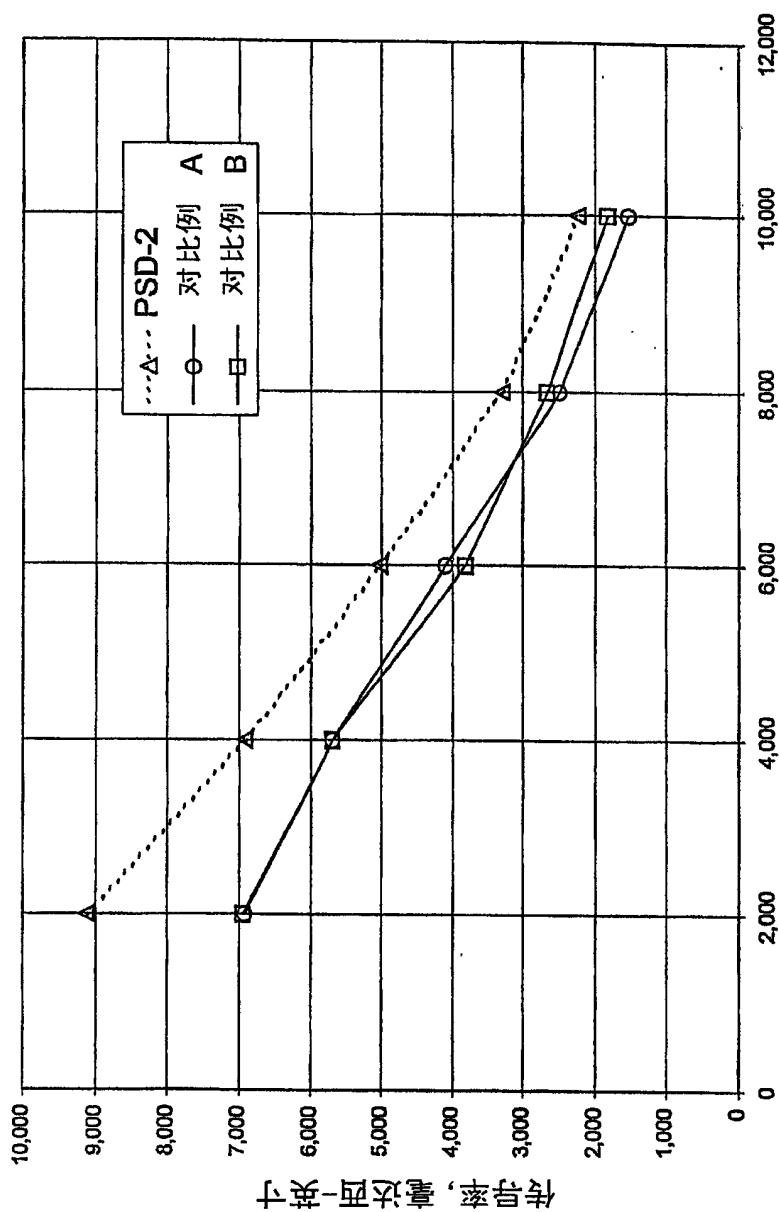


图 3



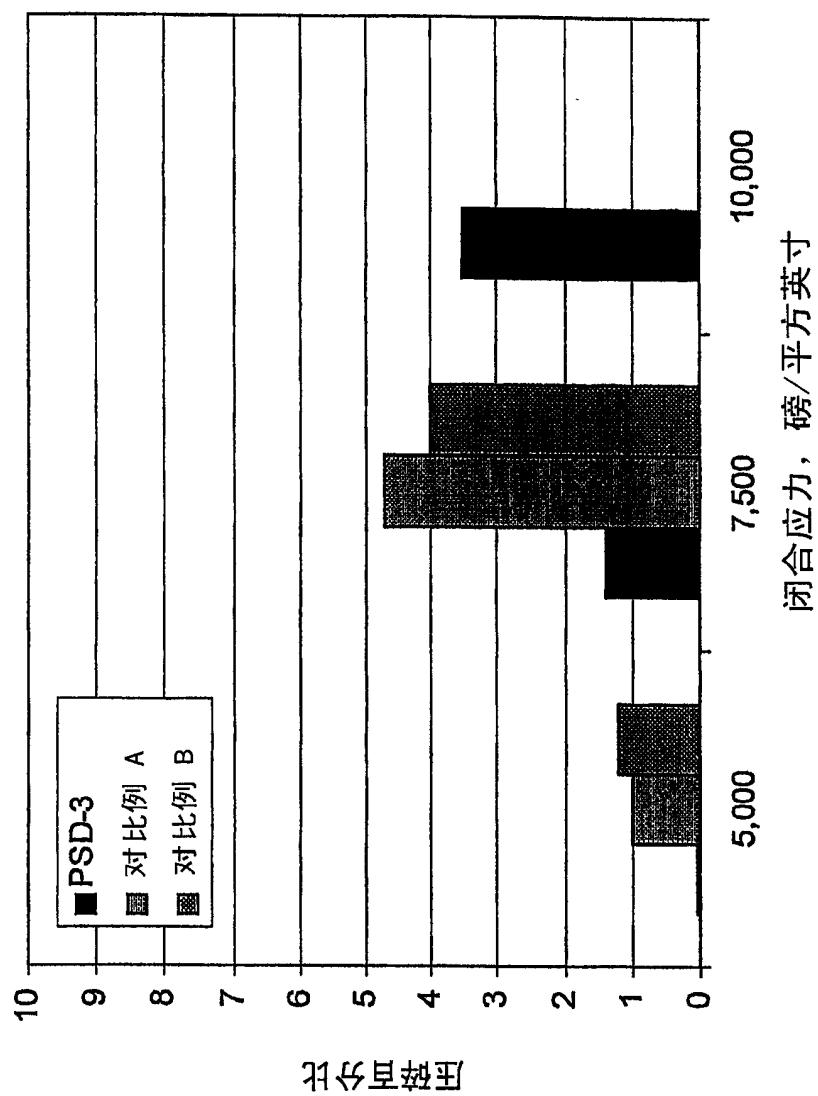
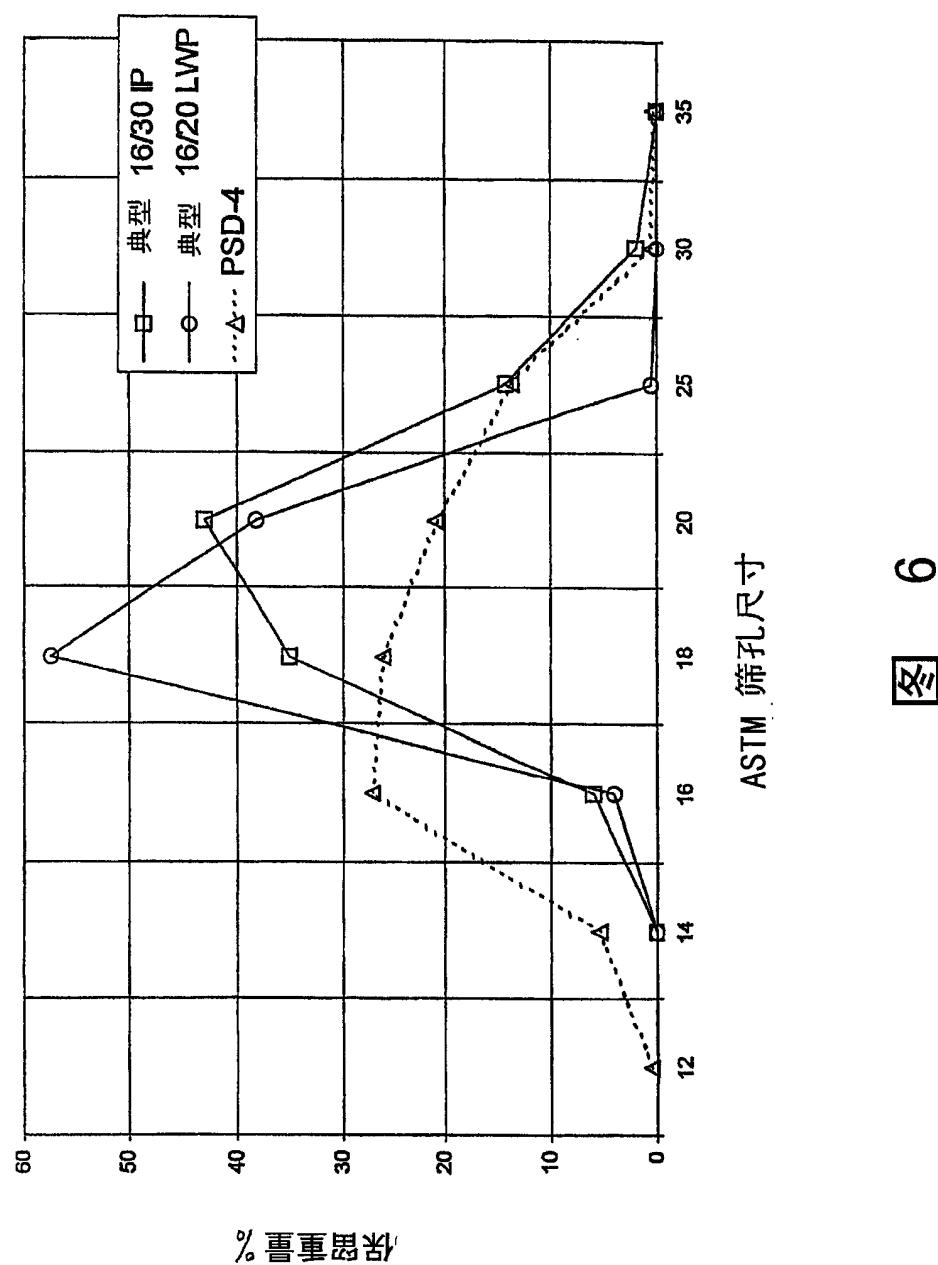


图 5



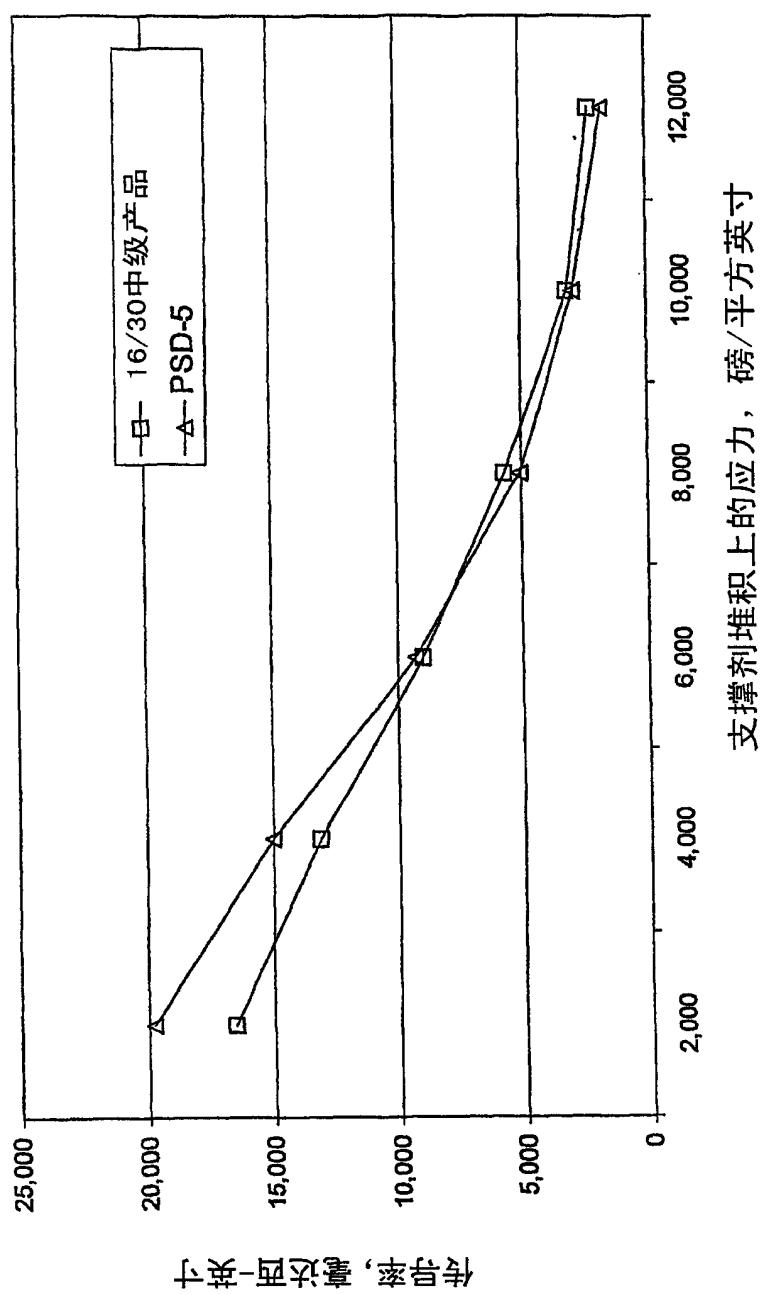


图 7

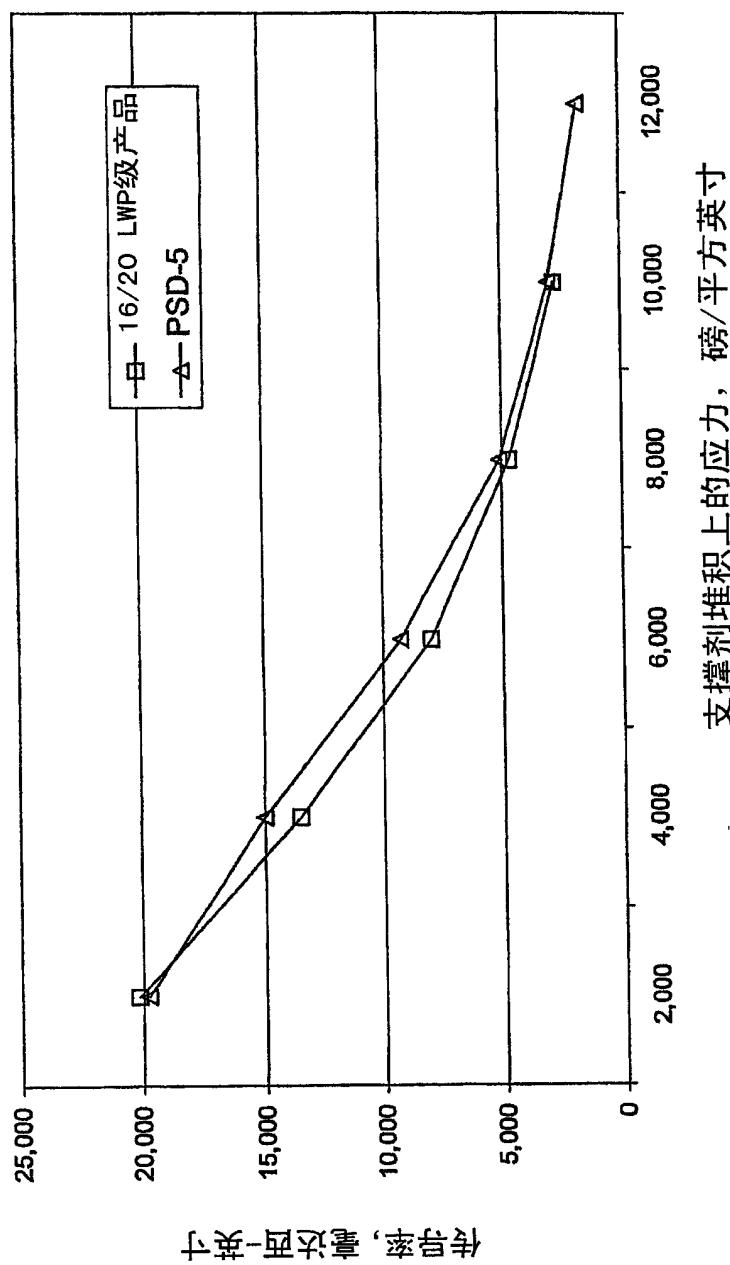


图 8

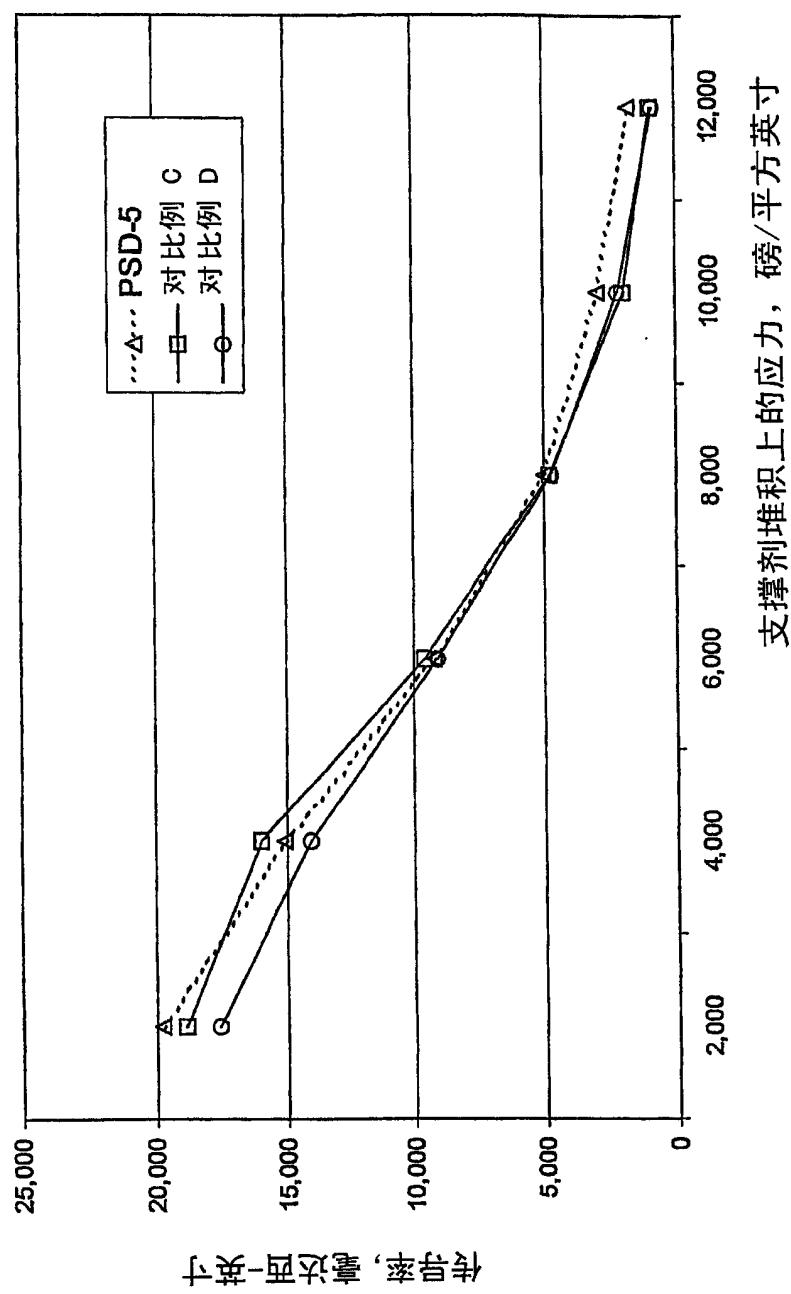
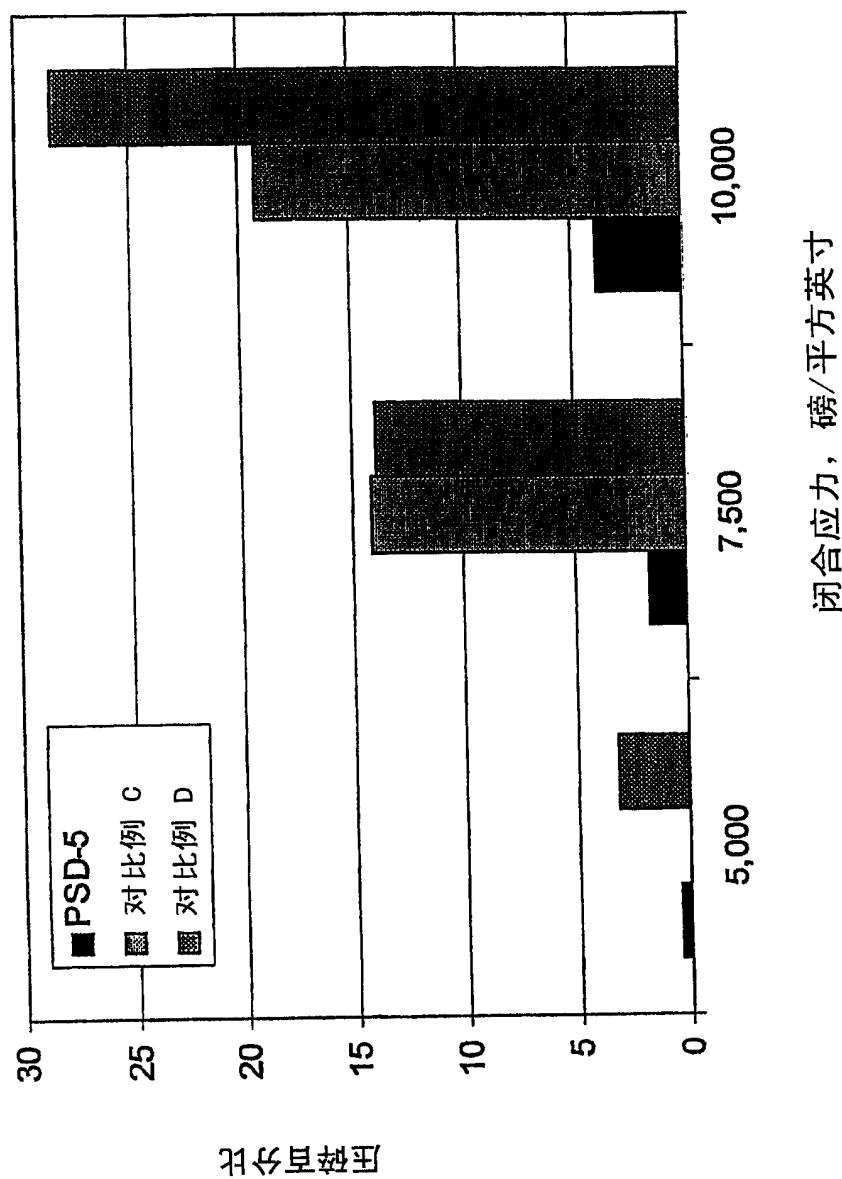


图 9



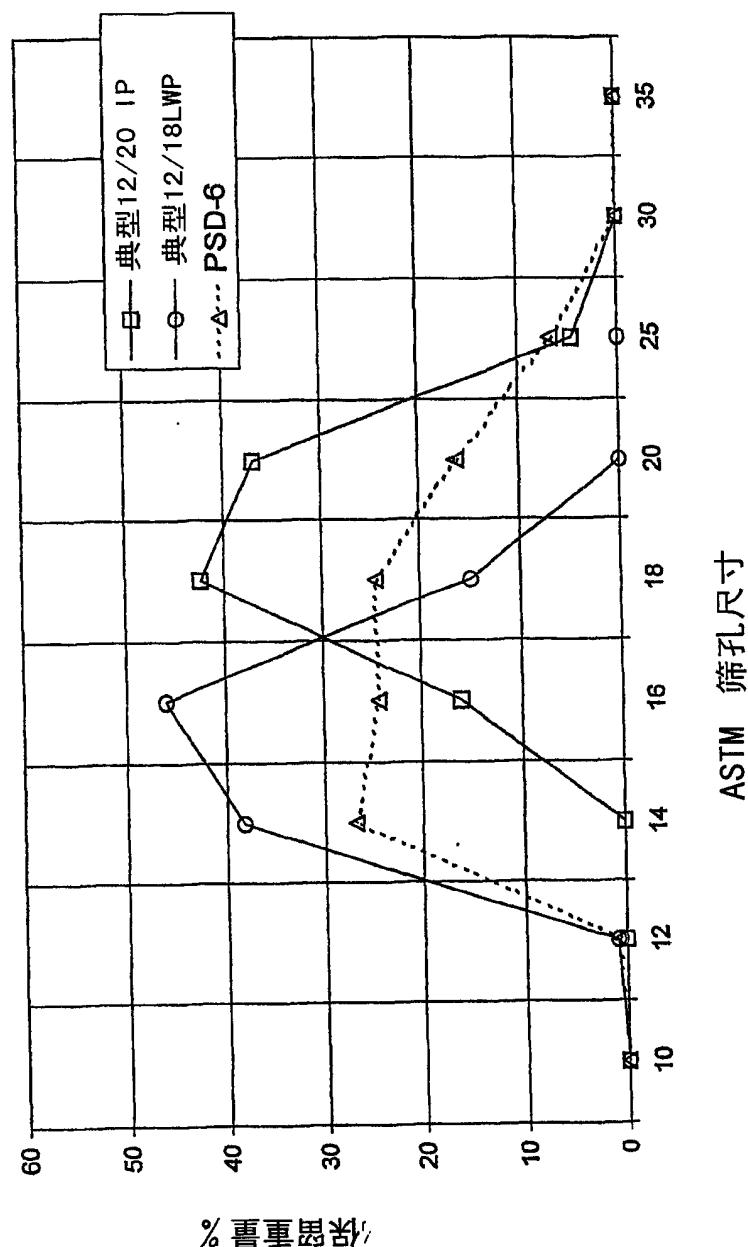


图 11

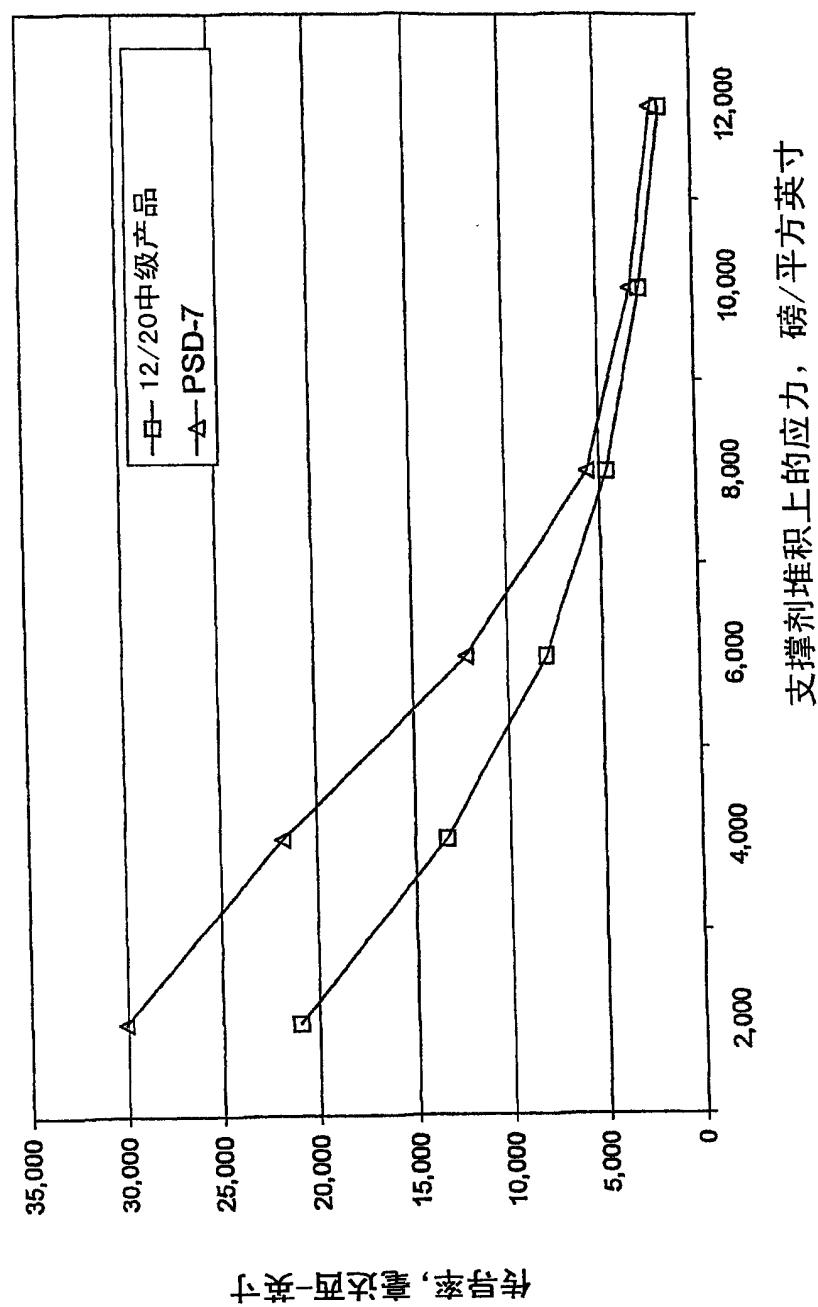
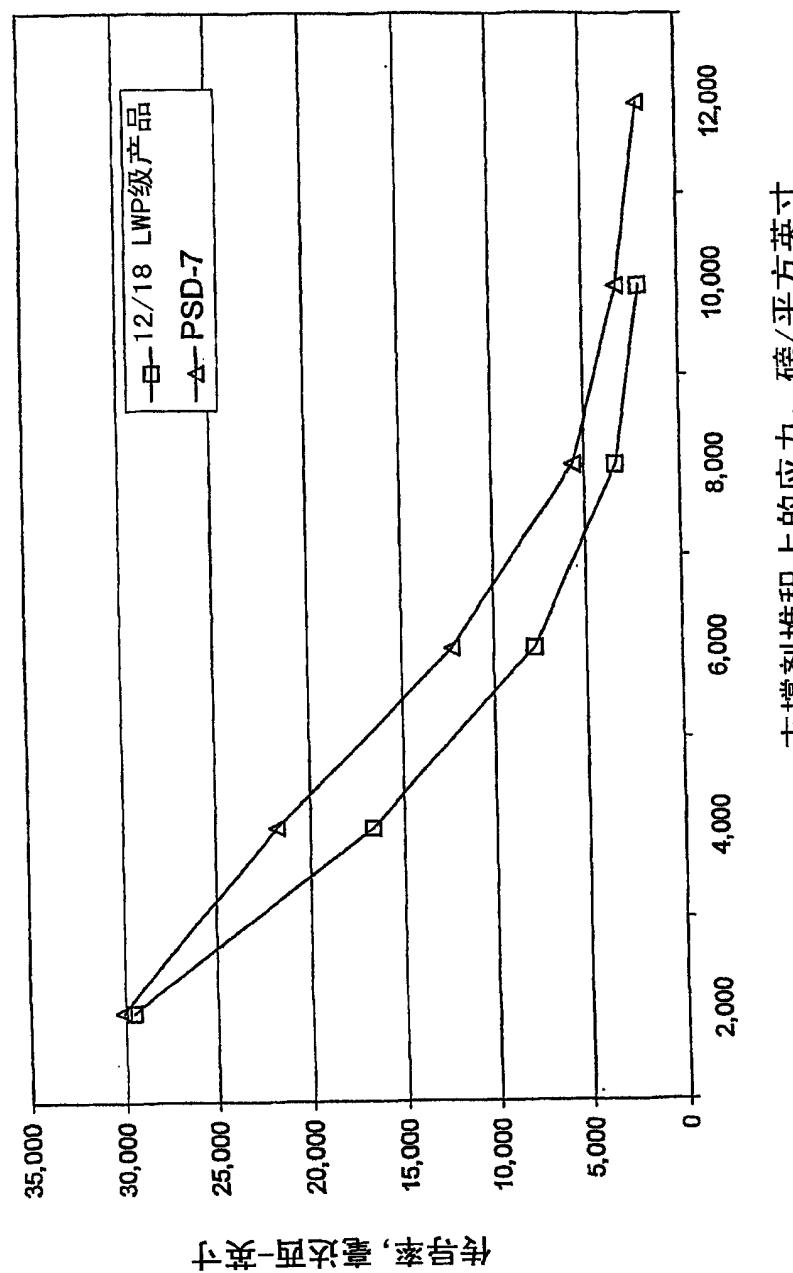
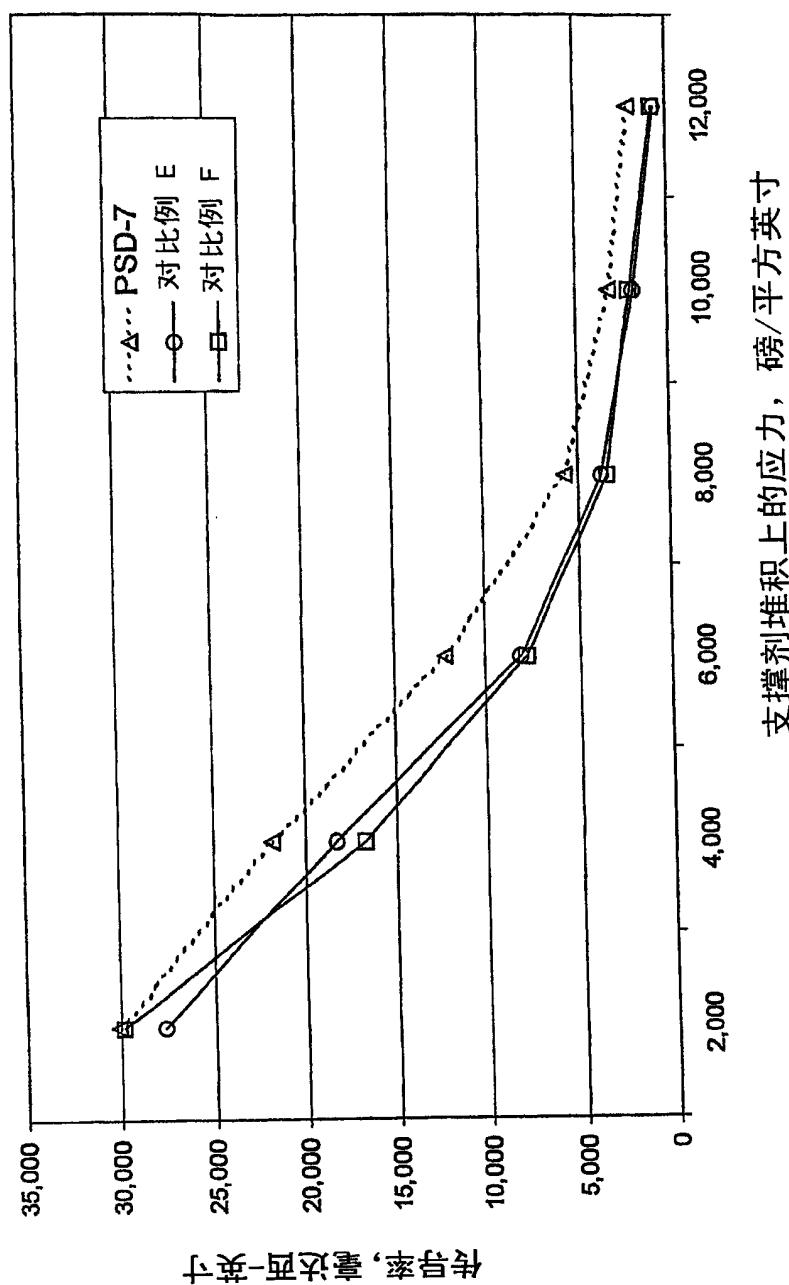


图 12
冬



支撑剂堆积上的应力，磅/平方英寸

图 13



支撑剂堆积上的应力, 磅/平方英寸

图 14

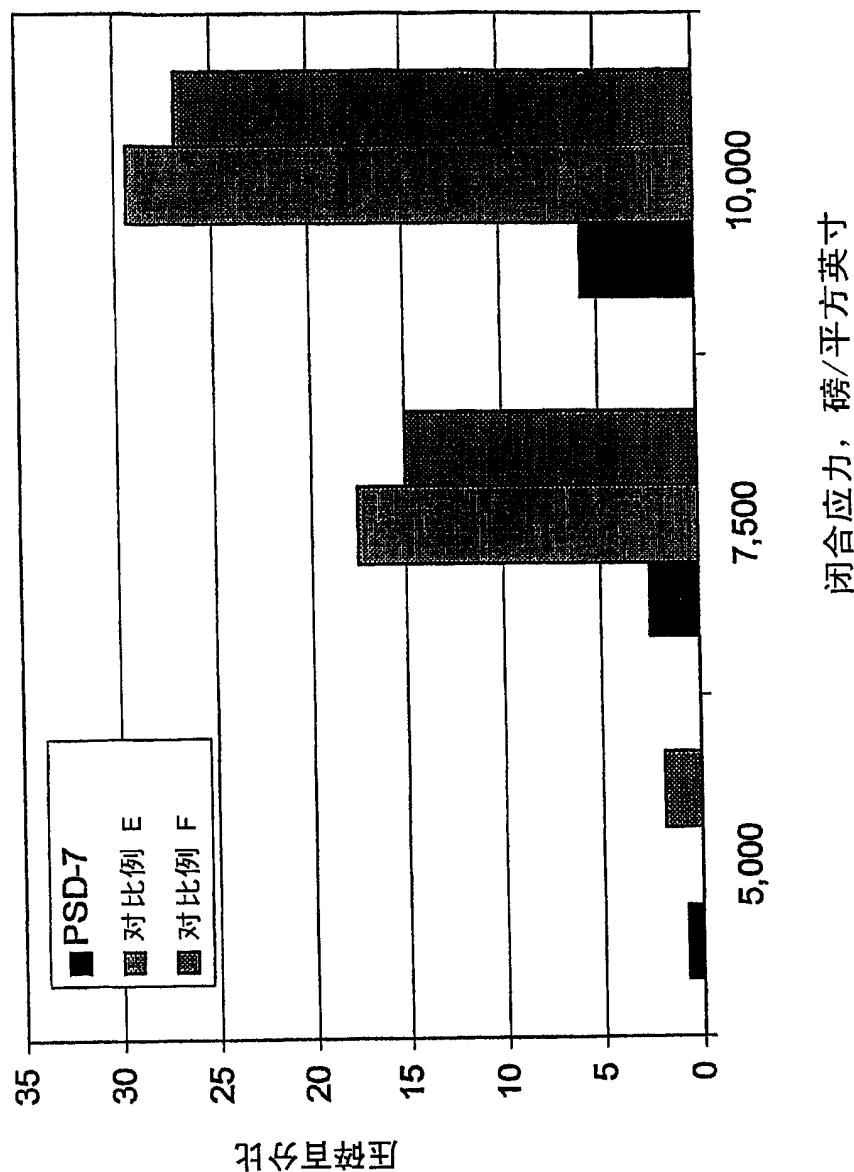


图 15

闭合应力，磅/平方英寸