

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-513553

(P2008-513553A)

(43) 公表日 平成20年5月1日(2008.5.1)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C09K 8/80	(2006.01)	C09K 8/80		4G030
C04B 35/10	(2006.01)	C04B 35/10	Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2007-531482 (P2007-531482)	(71) 出願人	506332199 カーボ、サラミクス、インク アメリカ合衆国テキサス州75039、 アーヴィング、マコーサー・ブラヴァード 6565番 スウィート1050
(86) (22) 出願日	平成17年9月14日 (2005.9.14)	(74) 代理人	100073841 弁理士 真田 雄造
(85) 翻訳文提出日	平成19年4月16日 (2007.4.16)	(74) 代理人	100104053 弁理士 尾原 静夫
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/033092	(72) 発明者	デュアンケル, ラバト アメリカ合衆国テキサス州76092、 サウスレイク、ウォータフォード・ドライブ 205番
(87) 国際公開番号	W02006/032008		
(87) 国際公開日	平成18年3月23日 (2006.3.23)		
(31) 優先権主張番号	60/609,778		
(32) 優先日	平成16年9月14日 (2004.9.14)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 焼結球状ペレット

(57) 【要約】

アルミナ微粉と、粘土およびボーキサイトのうち少なくとも1つと、任意選択で焼結助剤を含む焼結球状複合ペレットまたは粒子について、その製造プロセスとともに説明する。地下層の水圧破碎および粉碎におけるこのようなペレットの使用についても説明する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミナ微粉と、粘土およびボーキサイトのうち少なくとも1つを含む組成物から調製される複数の焼結球状ペレットを備えるガス井および油井用支持材。

【請求項 2】

前記組成物が、少なくとも1つの焼結助剤をさらに含む、請求項 1 に記載の支持材。

【請求項 3】

前記少なくとも1つの焼結助剤が、酸化鉄、酸化亜鉛、ベントナイト粘土、長石、霞石閃長岩、滑石、酸化チタン、炭酸リチウム、酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化マンガン、ホウ酸、炭化ホウ素、二ホウ化アルミニウム、窒化ホウ素およびリン化ホウ素からなる群から選択される、請求項 2 に記載の支持材。

10

【請求項 4】

前記組成物が、アルミナ微粉を約 10 から約 75 重量パーセント、粘土およびボーキサイトのうち少なくとも1つを約 20 から約 90 重量パーセント、前記少なくとも1つの焼結助剤を約 0.1 から約 15 重量パーセント含む、請求項 2 に記載の支持材。

【請求項 5】

前記組成物が、アルミナ微粉を約 40 から約 75 重量パーセント、粘土を約 20 から約 60 重量パーセント、少なくとも1つの焼結助剤を約 0.1 から約 15 重量パーセント含む、請求項 4 に記載の支持材。

20

【請求項 6】

前記組成物がカオリン粘土を含む、請求項 5 に記載の支持材。

【請求項 7】

前記組成物が焼成カオリン粘土を含む、請求項 6 に記載の支持材。

【請求項 8】

前記組成物が、アルミナ微粉を約 10 から約 75 重量パーセント、ボーキサイトを約 20 から約 90 重量パーセント、前記少なくとも1つの焼結助剤を約 0.1 から約 15 重量パーセント含む、請求項 4 に記載の支持材。

【請求項 9】

前記組成物が、アルミナ微粉を 58 重量パーセント、粘土を 42 重量パーセント含む、請求項 1 に記載の支持材。

30

【請求項 10】

前記組成物が、アルミナ微粉を 64 重量パーセント、粘土を 28 重量パーセント、前記少なくとも1つの焼結助剤を 8 重量パーセント含む、請求項 2 に記載の支持材。

【請求項 11】

前記少なくとも1つの焼結助剤が酸化鉄を含む、請求項 10 に記載の支持材。

【請求項 12】

前記組成物が、アルミナ微粉を 36 重量パーセント、ボーキサイトを 63 重量パーセント、前記少なくとも1つの焼結助剤を 1 重量パーセント含む、請求項 2 に記載の支持材。

【請求項 13】

前記少なくとも1つの焼結助剤が酸化亜鉛を含む、請求項 12 に記載の支持材。

40

【請求項 14】

前記組成物が、アルミナ微粉を 20 重量パーセント、ボーキサイトを 80 重量パーセント含む、請求項 1 に記載の支持材。

【請求項 15】

前記組成物がカオリン粘土を含む、請求項 1 に記載の支持材。

【請求項 16】

前記組成物が焼成カオリン粘土を含む、請求項 15 に記載の支持材。

【請求項 17】

前記ペレットが、約 2.70 から約 3.75 の見かけ比重を有する、請求項 1 に記載の

50

支持材。

【請求項 18】

前記ペレットが、約 1.35 から約 2.15 g / cm³ のバルク密度を有する、請求項 1 に記載の支持材。

【請求項 19】

最大約 20,000 フィート (約 6,096 m) の深さに位置する地下層を破碎する方法であって、

割れ目を開けるのに十分な速度および圧力で前記層に油圧作動油を注入すること、および

アルミナ微粉と、粘土およびボーキサイトのうち少なくとも 1 つとを含む組成物から調製される焼結球状ペレットを含む流体を前記割れ目に注入することを含む方法。

10

【請求項 20】

前記組成物が、少なくとも 1 つの焼結助剤をさらに含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記少なくとも 1 つの焼結助剤が、酸化鉄、酸化亜鉛、ベントナイト粘土、長石、霞石閃長岩、滑石、酸化チタン、炭酸リチウム、酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化マンガン、ホウ酸、炭化ホウ素、二ホウ化アルミニウム、窒化ホウ素およびリン化ホウ素からなる群から選択される、請求項 20 に記載の方法。

20

【請求項 22】

前記組成物が、アルミナ微粉を約 10 から約 75 重量パーセント、粘土およびボーキサイトのうち少なくとも 1 つを約 20 から約 90 重量パーセント、前記少なくとも 1 つの焼結助剤を約 0.1 から約 15 重量パーセント含む、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 23】

前記組成物が、アルミナ微粉を約 40 から約 75 重量パーセント、粘土を約 20 から約 60 重量パーセント、少なくとも 1 つの焼結助剤を約 0.1 から約 15 重量パーセント含む、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記組成物がカオリン粘土を含む、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

前記組成物が焼成カオリン粘土を含む、請求項 24 に記載の方法。

30

【請求項 26】

前記組成物が、アルミナ微粉を約 10 から約 75 重量パーセント、ボーキサイトを約 20 から約 90 重量パーセント、前記少なくとも 1 つの焼結助剤を約 0.1 から約 15 重量パーセント含む、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 27】

前記組成物が、アルミナ微粉を 58 重量パーセント、粘土を 42 重量パーセント含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 28】

前記組成物が、アルミナ微粉を 64 重量パーセント、粘土を 28 重量パーセント、前記少なくとも 1 つの焼結助剤を 8 重量パーセント含む、請求項 20 に記載の方法。

40

【請求項 29】

前記少なくとも 1 つの焼結助剤が酸化鉄を含む、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】

前記組成物が、アルミナ微粉を 36 重量パーセント、ボーキサイトを 63 重量パーセント、前記少なくとも 1 つの焼結助剤を 1 重量パーセント含む、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 31】

前記少なくとも 1 つの焼結助剤が酸化亜鉛を含む、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 32】

前記組成物が、アルミナ微粉を 20 重量パーセント、ボーキサイトを 80 重量パーセン

50

ト含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 33】

前記組成物がカオリン粘土を含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 34】

前記組成物が焼成カオリン粘土を含む、請求項 33 に記載の方法。

【請求項 35】

前記ペレットが、約 2.70 から約 3.75 の見かけ比重を有する、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 36】

前記ペレットが、約 1.35 から約 2.15 g / cm³ のバルク密度を有する、請求項 19 に記載の方法。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、油井およびガス井用支持材に関し、より詳細には、支持材を製造するために使用される出発原材料の 1 つがアルミナ微粉である幅広い用途で破砕抵抗が優れている支持材に関する。

【背景技術】

【0002】

石油および天然ガスは、多孔性でかつ透過性の地下層を有する井戸から産出される。層の多孔性により、層が石油およびガスを貯蔵することが可能となり、また層の透過性により、石油またはガス流体が層の中を移動することが可能となる。層の透過性は、井戸からポンプでくみ上げることができる場所へ石油およびガスが流れることを可能にするために不可欠である。ガスまたは石油を保持する層の透過性が、石油およびガスの経済的な回収には不十分な場合がある。別の場合には、井戸の作業中に、さらなる回収が不経済になる程度にまで層の透過性が低下する。このような場合には、層を破砕し、支持材材料または支持材により開放条件でその割れ目を支持することが必要である。このような破砕は通常水圧によって実現され、支持材材料または支持材は、流体によって割れ目へと運ばれる砂、ガラスビーズ、セラミックペレットなどの粒状材料である。 20

【0003】

均一な寸法の球状粒子は、最大限の透過性により最も効果的な支持材であると一般に広く認められている。このため、他の特性が同等であると仮定すれば、丸い砂粒、金属ショット、ガラスビーズ、平板状アルミナ、機械的に球状に加工された他のセラミック原材料など、球状のまたは基本的に球状の支持材が好ましい。 30

【発明を実施するための最良の形態】

【0004】

本発明によれば、出発原材料の 1 つとしてアルミナ微粉を有する球状ペレットまたは粒子が生成される。これらの球状粒子は、石油およびガスの支持材ならびに粉碎媒体として有用である。2.70 から 3.75 の見かけ比重および約 1.35 から約 2.15 g / cm³ のバルク密度を有する焼結球状ペレットの回収が可能となるのに十分な期間、焼結温度で球状粒子を焼成することができる。本実施形態の支持材は、中間強度から極めて高い強度まで様々であり、最大約 15,000 psi の閉塞圧力で有効である。したがって、本実施形態の支持材は一般に、閉塞圧力が極端なことがある適度に深い油井およびガス井から非常に深い油井およびガス井にまで適用可能である。 40

【0005】

球状ペレットは、アルミナ微粉と粘土およびボーキサイトのうち少なくとも 1 つとの組成物から作製される。加えて、焼結助剤をこの組成物に加えることができる。適切な焼結助剤には酸化鉄および酸化亜鉛がある。この組成物は、アルミナ微粉を約 10 から 75 重量パーセント、粘土およびボーキサイトのうち少なくとも 1 つを約 20 から 90 重量パーセント、任意選択で焼結助剤を約 0.1 から 15 重量パーセント含むことができる。粘土 50

およびボーキサイトのアルミナ含有量は、約35から90重量パーセントでよい。一実施形態では、組成物が、アルミナ微粉を58重量パーセント、焼成カオリンを42重量パーセント含む。別の実施形態では、組成物が、アルミナ微粉を64重量パーセント、カオリンを28重量パーセント、酸化鉄を8重量パーセント含む。さらに別の実施形態では、組成物が、アルミナ微粉を20重量パーセント、ボーキサイトを80重量パーセント含む。さらなる一実施形態では、組成物が、アルミナ微粉を36重量パーセント、ボーキサイトを63重量パーセント、酸化亜鉛を1重量パーセント含む。

【0006】

本実施形態の支持材を製造するための組成物での使用に適したアルミナ微粉材料は、パイヤー法を用いたアルミナ精製のアルミナ微粉集じん装置による副生成物である。パイヤー法によれば、ボーキサイト鉱石のアルミニウム成分を水酸化ナトリウムに溶解させ、その溶液から不純物を取り除き、アルミナ三水和物を溶液から沈殿させ、次いで焼成して酸化アルミニウムを得る。パイヤー法のプラントは、基本的に苛性ソーダ溶液の大量の再循環蒸気を加熱し冷却するための装置である。サイクル中、高温でボーキサイトを添加し、中間温度で赤泥を分離し、低温でアルミナを沈殿させる。本実施形態による支持材ペレットの調製に有用なアルミナ微粉は、この方法の副生成物である。適切なアルミナ微粉製品のアルミナ含有量は、約99重量パーセント、強熱減量は約13%から22%、平均粒径は約12ミクロンであり、粒径分布の約86%以上が45ミクロン未満である。用語「強熱減量」は、当業者には周知のプロセスであり、試料を約100で乾燥させて自由水分を追い出し、次いで約1000まで加熱して化学結合水および他の化合物を追い出す。

10

20

【0007】

また、本実施形態の支持材を製造するための組成物は、粘土およびボーキサイトのうち少なくとも1つを含む。本実施形態の支持材を製造するための組成物での使用に適した粘土材料は、カオリンである。自然界に見られるカオリンは、 SiO_2 が約52%、 Al_2O_3 が45%の組成（焼成したものを基にした重量パーセントでの化学的性質）を有する水和アルミノケイ酸塩である。適切なカオリン粘土は、ジョージア州マッキンタイアで採掘され、その強熱減量は約14%である。いくつかの実施形態によれば、当業者に周知の方法により、十分な水和水を取り除いてペレット化を容易にする温度および時間でカオリン粘土材料を焼成することができる。

30

【0008】

本実施形態の支持材を製造するための組成物での使用に適したボーキサイト材料は、Comalco社から入手可能である。自然界に見られるこのボーキサイトは、 Al_2O_3 が82%、 SiO_2 が約7%の化学組成（焼成したものを基にした重量パーセントでの化学的性質）を有する。このボーキサイトはオーストラリアで採掘、焼成され、その強熱減量は約1%未満である。いくつかの実施形態によれば、当業者に周知の方法により、十分な水和水を取り除いてペレット化を容易にする温度および時間でボーキサイト材料を焼成することができる。

40

【0009】

本実施形態の支持材を製造するための組成物で使用される粘土およびボーキサイト材料は、多種多様な支持材材料と適合し、それら支持材材料のマトリックスとして使用することができる。このようにして、多種多様な複合支持材を製造することができ、特定の条件または形成向けにカスタマイズすることができる。したがって、強度、透過率、見かけ比重、バルク密度、耐酸性など最終的な焼結複合ペレットの特性を、最初の成分混合物を変化させるにより制御することができる。

40

【0010】

さらに、これら球状ペレットを、粉砕媒体としての使用向けにカスタマイズすることができる。たとえば、出発材料、特に特定の焼結助剤の適切な選択によって、粉砕媒体の所望の色および密度を実現することができる。粉砕中の媒体の摩耗が粉砕されている製品を変色させないように、しばしば明るい色の媒体が粉砕媒体の要件となる。この場合、酸化鉄は媒体を黒くする傾向があるので、酸化鉄などの焼結助剤は使用されないはずである。

50

酸化亜鉛は明るい色の媒体をもたらすので、代わりに酸化亜鉛などの焼結助剤を使用することができる。出発材料の相対比率を調整することによって、粉碎媒体の所望の密度を実現することができる。たとえば、より多くのアルミナ微粉またはボーキサイトを含む出発原料の比率により、より高密度の媒体がもたらされることになる。より高密度の粉碎媒体により、ボールミルおよび縦型ミルにおける粉碎が改善される。耐摩耗性など粉碎媒体に適した特性は、当業者に周知である。

【0011】

本明細書で使用される用語「見かけ比重」は、単位のない数字であるが、数値的には、立方センチメートルの体積当たりのグラム重量と等しいと定義され、この体積を決定する際にポイド・スペース、すなわち開放気孔率は除かれる。本明細書で与えられている見かけ比重の値は、水置換によって決定した。

10

【0012】

本明細書で使用される用語「バルク密度」は、粒子間のポイド・スペースと考えられる体積を含めた単位体積当たりの重量を指すと定義される。

【0013】

特に断りのない限り、組成物に関する百分率、割合および値はすべて重量に換算して表されている。

【0014】

上述したように、本実施形態の支持材を製造するための組成物は、酸化鉄または酸化亜鉛などの焼結助剤を含むこともできる。この酸化鉄は、ヘマタイト酸化鉄 (Fe_2O_3) または FeO 、 Fe_3O_4 など他の形の酸化鉄として組成物に添加することができ、したがって、本明細書で使用される用語「酸化鉄」は、すべての形の酸化鉄を指し、総称して Fe_xO_y と表すことができる。適切な酸化鉄材料は、Densimix, Inc. から市販されている着色グレードの酸化鉄である。適切な酸化亜鉛は、U.S. Zinc から市販されている。

20

【0015】

本発明は、支持材を石油や水などの流体と混合し、その混合物を地下層中の割れ目に導入することによって、本実施形態の支持材を利用して最大20,000フィート(約6,096m)の深さの油井およびガス井における割れ目を支持する方法も提供する。割れ目にかかる圧密圧力は、通常最大約15,000psiである。

30

【0016】

本実施形態の方法では、アルミナ微粉と、粘土およびボーキサイトのうち少なくとも1つと、任意選択で1つまたは複数の焼結助剤とからなる組成物を、微粒子寸法の微粉に粉碎する。この微粉混合物を、Brunnerの米国特許第3690622号に記載されているような、回転可能な衝撃式インペラを備える回転可能なテーブルを有する強力なミキサに加える。基本的に球状のセラミックペレットが形成されるのに十分な水を加える。任意選択で、結合剤、たとえば、当技術分野で知られている様々な樹脂やワックス、デンプン、またはポリビニルアルコールを最初の混合物に添加して、ペレット化を改善し、かつ未焼結ペレットの未処理強度を増大させることができる。適切な結合剤は、約0から1.5重量パーセントのレベルで添加することができるデンプンである。いくつかの実施形態では、このデンプンを、約0.5から0.7重量パーセントの量添加することができる。

40

【0017】

次いで、得られたペレットを乾燥させ、適切な焼結前寸法でふるい分け、出発混合物の組成に応じて約2.70から約3.75の見かけ比重が得られるまで焼結温度で焼成する。

【0018】

この組成物は、他の従来焼結助剤、たとえば、少量のベントナイト粘土、長石、霞石閃長岩、滑石、酸化チタン、ならびに炭酸リチウム、酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化マンガン、ホウ酸、炭化ホウ素、二ホウ化アルミニウム、窒化ホウ素、リン化

50

ホウ素など、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、マンガンおよびボロンの混合物を含むこともできることが、当業者には理解されよう。最も望ましい焼結助剤の範囲を、使用されるアルミナ微粉、粘土およびボーキサイトの特定の混合物に応じて、当業者が容易に決定することができる。

【0019】

本実施形態の焼結支持材ペレットの形状は球状である。支持材ペレットの真球度は、目視比較を用いて決定した。Krumbein and Sloss, Stratigraphy and Sedimentation, second edition, 1955, W. H. Freeman & Co., San Francisco, Calif. では、真球度および真円度を目視により決定する際に使用するチャートが記載されている。このチャートを用いた目視比較は、粒子の真球度または真円度を評価する広く使用されている方法である。目視比較法を使用する際には、試験しようとする材料のランダムな20個の粒子試料を選択する。これらの粒子を倍率が10~20倍の顕微鏡または顕微鏡写真で見て、その形状をKrumbeinおよびSlossのチャートと比較する。このチャートの真球度の値は0.3から0.9の範囲である。次いで、個々の粒子に対するチャートの値を平均して真球度の値を得る。

10

【0020】

本明細書で使用される用語「球状の」および関連する形は、最小直径の最大直径に対する平均比が約0.80以上であること、すなわち、KrumbeinおよびSlossのチャートと比較して平均真球度の値が約0.8以上であることを指すと定義される。本実施形態の焼結支持材ペレットの平均真球度は、目視によりKrumbeinおよびSlossのチャートと比較した場合約0.8以上である。本実施形態のいくつかについての支持材ペレットは、約0.9の真円度および約0.9の真球度を有する。

20

【0021】

本実施形態の焼結球状ペレットを製造するための適切な手順は、次のとおりである。

【0022】

1. アルミナ微粉と、粘土およびボーキサイトのうち1つまたは両方と、任意選択で1つまたは複数の焼結助剤と、任意選択で結合剤とからなる出発原料を、約90から100%が325メッシュ未満となるよう粉碎する。いくつかの実施形態によれば、粘土およびボーキサイトのうち1つまたは両方は焼成され、存在する場合には結合剤がデンプンである。粉碎された出発原料の90重量パーセントを強力なミキサに加える。

30

【0023】

2. これらの出発原料を、水平なまたは傾いた回転可能な円形テーブルおよび回転可能な衝撃式インペラを有する適切な市販の攪拌または混合装置を用いて攪拌する。

【0024】

3. この混合物を攪拌する一方で、球状ペレットを形成し所望の寸法に成長させるのに十分な水を添加する。

【0025】

一般に、基本的に球状のペレットを形成するのに十分な水の総量は、出発原料の約17から約23重量パーセントである。全混合時間は通常約2分から約15分である。

40

【0026】

アルミナ微粉と、粘土およびボーキサイトのうち少なくとも1つと、任意選択で1種または複数種の焼結助剤と、任意選択で結合剤とからなる混合物が、所望の寸法の球状ペレットに成長した後、ミキサの速度を落とし、粉碎された出発原料の10重量パーセントをミキサに加える。

【0027】

4. 得られたペレットを乾燥させ、キルンでの焼結中に起こる収縮を補償する規定寸法でふるい分ける。ペレットは、好ましくは乾燥後に寸法でふるい分ける。拒絶された大き過ぎるペレットおよび小さ過ぎるペレット、ならびに乾燥およびふるい分けステップ後に得られる粉末材料は、再生利用することができる。

50

【 0 0 2 8 】

5 . 次いで、乾燥させたペレットを、2 . 7 0 から3 . 7 5 の見かけ比重および約 1 . 3 5 から約 2 . 1 5 g / c m ³ のバルク密度を有する焼結球状ペレットの回収が可能となるのに十分な期間、焼結温度で焼成する。採用すべき具体的な期間および時間は、出発原料に依存し、焼成後のペレットについての物理試験の結果に応じて経験的に決定される。

【 0 0 2 9 】

ペレットを、焼成後にふるい分けることもできる。完成したペレットを転がして平滑度を高めることもできる。本実施形態の支持材は通常、製品が一次の 2 0 メッシュのふるいと 4 0 メッシュのふるいとの間で 9 0 % を保持しなければならないと指定している 2 0 / 4 0 支持材に対する A P I の指定を満たす粒径分布を有する。しかしながら、1 4 0 メッシュから 6 メッシュに及ぶ他の寸法の支持材も同じ混合物で製造することができる。本実施形態に従って調製された支持材は、以下の典型的なふるい分析（重量 % が保持される）を示す。

10

【 0 0 3 0 】

【表 1】

U.S.メッシュ	ミクロン	20/40
+16	+1180	0
-16+20	-1000+850	3
-20+30	-850+600	69
-30+40	-600+425	27
-40	-425	0

20

【 0 0 3 1 】

表 I に報告されているバルク密度の値は、手順 A N S I B 7 4 . 4 を利用して既知の体積のカップを満たす試料量の重さを量ることによって決定した。

【 0 0 3 2 】

表 I に報告されている破砕値は、破砕に対する抵抗力を決定するための米国石油協会（A P I）の手順を用いて得た。この手順によれば、試験しようとする試料を、中空の円筒形セル内に約 6 m m の深さ敷き詰める。このセルにピストンを挿入する。その後、ピストンを介して試料に負荷を加える。最大負荷に達するのに 1 分かかり、次いでその最大負荷を 2 分間保持する。その後負荷を取り除き、試料をセルから取り除き、かつふるい分けて破砕された材料を分離する。結果は、出発材料よりも小さい寸法に破砕された割合が元の試料の重量百分率として報告されている（たとえば、2 0 / 4 0 材料では、- 4 0 メッシュに破砕された材料となるはずである）。

30

【 0 0 3 3 】

表 I には、表示の原材料から製造されるペレットについての本実施形態の組成がまとめられている。また、これらのペレットの試験結果も示してある。すべての試料を、本明細書に記載の手順に従って調製した。実施例 1 ~ 4 では、試験が表 I に報告されている支持材試料の調製において採用した手順に関する詳細を述べる。

【 0 0 3 4 】

混合物の化学的性質は、原材料のブレンド比と、当業者には既知の分析法である誘導結合プラズマ（I C P）によって測定した原材料の化学的性質とから計算した。

40

【 0 0 3 5 】

【表 2】

化学的性質	アルミナ微粉	アルミナカオリン (58:42)	アルミナカオリン/ 酸化鉄 (64:28:8)	アルミナ/ホーキ サイト/ZnO (36:63:1)	アルミナ/ ホーキサイト (20:80)
Al ₂ O ₃	98.77	77.18	77.96	89.8	85.6
Fe ₂ O ₃	0.03	0.43	7.95	0.7	5.4
K ₂ O	0	0.04	0.02	0.1	0.01
SiO ₂	0.08	21.31	12.57	4.9	5.7
CaO	0.04	0.1	0.09	0.2	0.02
NaO	1.07	N/A	0.74	0.4	0.2
MgO	0	0.04	0.02	0.1	0.02
P ₂ O ₅	0	0.04	0.01	0.1	0.01
TiO ₂	0	0.86	0.57	2.4	2.9
ZnO	0	0	0	1.0	0
LOI	15.6	13.4	12.4	14.9	4.2
20/40 特性					
BD		1.34	1.84	1.99	1.98
ASG		N/A	3.3	3.65	3.63
15,000 psi %破碎				7.4	2.9
10,000 psi %破碎			2.9		
4,000 psi %破碎		2.1			
真球度		> 0.8	> 0.8	> 0.8	> 0.8

10

【実施例 1】

20

【0036】

混合物の99.4%が325メッシュ未満の粒径を有するように混合物をまず粉碎することによって、アルミナ微粉と焼成カオリン粘土の比が58/42である混合物を調製した。次に、比が58/42であるこの混合物のうち約3200グラムをEirich社のR02ミキサにかけた。

【0037】

ミキサを高速ロータで動作させ、結合剤として24グラムのデンプンを含む1050グラムの水を添加した。高速ロータで4.5分間ペレット化を継続した。次に、ミキサの速度を「低速」ロータに落とし、アルミナ微粉と焼成カオリン粘土の比が58/42である同じ組成物を有する研磨微粉を200グラム添加した。これらのペレットを、低速ロータで計1.5分間研磨した。

30

【0038】

次いで、これらのペレットを乾燥させ、2850°F(約1566)から3000°F(約1649)の温度での焼成前に-16メッシュ/+30メッシュでふるい分けた。得られたペレットのバルク密度は、1.34 gm/cm³であった。

【0039】

破碎に対する抵抗力を決定するための上記APIの手順に従って、これらのペレットの破碎強度を試験した。4,000 psiの誘起圧力でペレットの破碎比率は2.1であった。研究室の炉で可能な最高温度である3000°F(約1649)の焼成温度で最高強度を得た。このデータは、このブレンドによるペレットをより高い温度で焼成することにより最適強度を有するペレットが生成されるであろうことを示している。

40

【実施例 2】

【0040】

アルミナ微粉と焼成カオリン粘土と酸化鉄の比が64/28/8であり、98.6%が粒径325メッシュ未満である混合物約3200グラムをEirich社のR02ミキサに加えた。

【0041】

ミキサを高速ロータで動作させ、Staramic 100の商品名でTate & Lyle North America社から市販されているデンプン結合剤を24グラム含む750グラムの水を添加した。テーブルおよびインペラの回転を約10.5分間継続し、続

50

いて、インペラの速度を落とし、アルミナ微粉と焼成カオリン粘土と酸化鉄の比が64 / 28 / 8である同じ組成物を有する研磨微粉200グラムを付加的に添加した。研磨を約2分間継続した。

【0042】

次いで、これらのペレットを乾燥させ、約2,750°F(約1510)での焼成前に-16メッシュ/+30メッシュでふるい分けた。得られたペレットの見かけ比重は約3.30、バルク密度は1.84 gm/cm³であり、KrumbeinおよびSlossのチャートを用いて決定される真球度は0.8より大きかった。

【0043】

10 破碎に対する抵抗力を決定するための上記APIの手順に従って、これらのペレットの破碎強度を試験した。10,000 psiの誘起圧力でペレットの破碎比率は2.9であった。この破碎比率は、この寸法の支持材では最大破碎が10%であるAPI規格を満たしている。

【実施例3】

【0044】

アルミナ微粉とボーキサイトと酸化亜鉛の比が36 / 63 / 1であり、99.9%が粒径325メッシュ未満である混合物約4.5キログラムをEirich社のR02ミキサに加えた。

【0045】

20 ミキサを高速ロータで動作させ、約1000グラムの水を添加した。テーブルおよびインペラの回転を約6分間継続し、続いて、インペラの速度を落とし、アルミナ微粉とボーキサイトと酸化亜鉛の比が36 / 63 / 1である同じ組成物を有する研磨微粉約450グラムを付加的に添加した。研磨を約1分間継続した。

【0046】

次いで、これらのペレットを乾燥させ、約2,840°F(約1560)での焼成前に-16メッシュ/+30メッシュでふるい分けた。得られたペレットの見かけ比重は約3.65、バルク密度は1.99 gm/cm³であり、KrumbeinおよびSlossのチャートを用いて決定される真球度は0.8より大きかった。

【0047】

30 破碎に対する抵抗力を決定するための上記APIの手順に従って、これらのペレットの破碎強度を試験した。15,000 psiの誘起圧力でペレットの破碎比率は7.4であった。この破碎比率は、この寸法の支持材では最大破碎が10%であるAPI規格を満たしている。

【実施例4】

【0048】

アルミナ微粉とボーキササイトの比が20 / 80であり、99.9%が粒径325メッシュ未満である混合物約3.6キログラムをEirich社のR02ミキサに加えた。

【0049】

40 ミキサを高速ロータで動作させ、約800グラムの水を添加した。テーブルおよびインペラの回転を約6分間継続し、続いて、インペラの速度を落とし、アルミナ微粉とボーキササイトの比が20 / 80である同じ組成物を有する研磨微粉約360グラムを付加的に添加した。研磨を約1分間継続した。

【0050】

次いで、これらのペレットを乾燥させ、約2,750°F(約1510)での焼成前に-16メッシュ/+30メッシュでふるい分けた。得られたペレットの見かけ比重は約3.63、バルク密度は1.98 gm/cm³であり、KrumbeinおよびSlossのチャートを用いて決定される真球度は0.8より大きかった。

【0051】

50 破碎に対する抵抗力を決定するための上記APIの手順に従って、これらのペレットの破碎強度を試験した。15,000 psiの誘起圧力でペレットの破碎比率は2.9であ

った。この破砕比率は、この寸法の支持材では最大破砕が10%であるAPI規格を満たしている。

【0052】

本発明の焼結球状ペレットは、地下層、特に、最大約15,000psiの圧密圧力を有し、通常最大約20,000フィート(約6,096m)の深さに位置する地下層を、その透過率を増大させるために破砕する方法における支持材として有用である。

【0053】

支持材として使用する際、本発明のペレットは他の支持材と同様に扱うことができる。ペレットは、破砕処理において使用される他の材料とともに、袋詰めまたはバルクの形で井戸用地に運ぶことができる。従来の設備および技術を使用して、球状ペレットを支持材として設置することができる。

10

【0054】

しばしば「パッド」と呼ばれる粘性流体を、地下層に割れ目を起こし広げる速度および圧力で井戸に注入する。この破砕流体は、油または水ベースの酸、エマルジョン、泡あるいは他の任意の流体でよい。破砕流体の注入は、支持ペレットの設置が可能となるのに十分な形状の割れ目を得るまで継続される。その後、ペレットを前もって導入し懸濁させた流体を割れ目に注入することによって、上述したようなペレットを割れ目に設置する。支持分布は通常多層パックであるが、必ずしもその必要はない。ペレットの設置に続いて、割れ目内の圧力が層へと抜けることが可能となるのに十分な期間、井戸を閉じる。これにより、割れ目が閉じることになり、割れ目のさらなる閉塞に抵抗する支持ペレットに圧力をかける。

20

【0055】

加えて、本発明の焼結球状ペレットは、粉碎媒体としても有用である。粉碎媒体として使用する際、ペレットは、色がほぼ白色または薄い黄褐色である、すなわち、鉱物粉碎または粉碎される製品の色が臨界品質パラメータである他のタイプの粉碎で使用される媒体にとって望ましい特性を有する。本発明の焼結球状ペレットは、最終的に使用中に摩耗しても、金属媒体または暗色のセラミック媒体で見られるように製品を変色させることはない。

【0056】

前述の説明および諸実施形態は、本発明を説明することを目的とするものであり、それにより本発明は限定されない。本発明の趣旨または範囲から逸脱することなく、様々な変更を本発明に加えることができることが理解されよう。

30

【手続補正書】

【提出日】平成19年1月4日(2007.1.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミナ微粉を約10から約75重量パーセント、粘土およびボーキサイトのうち少なくとも1つを約20から約90重量パーセント含む組成物から調製される複数の焼結球状ペレットを備えるガス井および油井用支持材であって、前記アルミナ微粉のアルミナ含有量が約99重量パーセントである支持材。

【請求項2】

前記組成物が、少なくとも1つの焼結助剤をさらに含む、請求項1に記載の支持材。

【請求項3】

前記少なくとも1つの焼結助剤が、酸化鉄、酸化亜鉛、ベントナイト粘土、長石、霞石、閃長岩、滑石、酸化チタン、炭酸リチウム、酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナ

トリウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化マンガン、ホウ酸、炭化ホウ素、二ホウ化アルミニウム、窒化ホウ素およびリン化ホウ素からなる群から選択される、請求項 2 に記載の支持材。

【請求項 4】

前記組成物が、前記少なくとも 1 つの焼結助剤を約 0.1 から約 1.5 重量パーセント含む、請求項 2 に記載の支持材。

【請求項 5】

前記組成物が、アルミナ微粉を約 40 から約 75 重量パーセント、粘土を約 20 から約 60 重量パーセント、前記少なくとも 1 つの焼結助剤を約 0.1 から約 1.5 重量パーセント含む、請求項 2 に記載の支持材。

【請求項 6】

前記組成物がカオリン粘土を含む、請求項 5 に記載の支持材。

【請求項 7】

前記組成物が焼成カオリン粘土を含む、請求項 6 に記載の支持材。

【請求項 8】

前記組成物が、ボーキサイトを約 20 から約 90 重量パーセント、前記少なくとも 1 つの焼結助剤を約 0.1 から約 1.5 重量パーセント含む、請求項 2 に記載の支持材。

【請求項 9】

前記組成物が、アルミナ微粉を 5.8 重量パーセント、粘土を 4.2 重量パーセント含む、請求項 1 に記載の支持材。

【請求項 10】

前記組成物が、アルミナ微粉を 6.4 重量パーセント、粘土を 2.8 重量パーセント、前記少なくとも 1 つの焼結助剤を 8 重量パーセント含む、請求項 2 に記載の支持材。

【請求項 11】

前記少なくとも 1 つの焼結助剤が酸化鉄を含む、請求項 10 に記載の支持材。

【請求項 12】

前記組成物が、アルミナ微粉を 3.6 重量パーセント、ボーキサイトを 6.3 重量パーセント、前記少なくとも 1 つの焼結助剤を 1 重量パーセント含む、請求項 2 に記載の支持材。

【請求項 13】

前記少なくとも 1 つの焼結助剤が酸化亜鉛を含む、請求項 12 に記載の支持材。

【請求項 14】

前記組成物が、アルミナ微粉を 2.0 重量パーセント、ボーキサイトを 8.0 重量パーセント含む、請求項 1 に記載の支持材。

【請求項 15】

前記組成物がカオリン粘土を含む、請求項 1 に記載の支持材。

【請求項 16】

前記組成物が焼成カオリン粘土を含む、請求項 15 に記載の支持材。

【請求項 17】

前記ペレットが、約 2.70 から約 3.75 の見かけ比重を有する、請求項 1 に記載の支持材。

【請求項 18】

前記ペレットが、約 1.35 から約 2.15 g / cm³ のバルク密度を有する、請求項 1 に記載の支持材。

【請求項 19】

最大約 20,000 フィート (約 6,096 m) の深さに位置する地下層を破碎する方法であって、

割れ目を開けるのに十分な速度および圧力で前記層に油圧作動油を注入すること、および

アルミナ微粉を約 10 から約 75 重量パーセント、粘土およびボーキサイトのうち少なくとも 1 つを約 20 から約 90 重量パーセント含む組成物であって、前記アルミナ微粉の

アルミナ含有量が約 99 重量パーセントである組成物から調製される焼結球状ペレットを含む流体を前記割れ目に注入することを含む方法。

【請求項 20】

前記組成物が、少なくとも 1 つの焼結助剤をさらに含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記少なくとも 1 つの焼結助剤が、酸化鉄、酸化亜鉛、ベントナイト粘土、長石、霞石閃長岩、滑石、酸化チタン、炭酸リチウム、酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化マンガン、ホウ酸、炭化ホウ素、二ホウ化アルミニウム、窒化ホウ素およびリン化ホウ素からなる群から選択される、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

前記組成物が、前記少なくとも 1 つの焼結助剤を約 0.1 から約 1.5 重量パーセント含む、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 23】

前記組成物が、アルミナ微粉を約 40 から約 75 重量パーセント、粘土を約 20 から約 60 重量パーセント、前記少なくとも 1 つの焼結助剤を約 0.1 から約 1.5 重量パーセント含む、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 24】

前記組成物がカオリン粘土を含む、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

前記組成物が焼成カオリン粘土を含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

前記組成物が、ボーキサイトを約 20 から約 90 重量パーセント、前記少なくとも 1 つの焼結助剤を約 0.1 から約 1.5 重量パーセント含む、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 27】

前記組成物が、アルミナ微粉を 58 重量パーセント、粘土を 42 重量パーセント含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 28】

前記組成物が、アルミナ微粉を 64 重量パーセント、粘土を 28 重量パーセント、前記少なくとも 1 つの焼結助剤を 8 重量パーセント含む、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 29】

前記少なくとも 1 つの焼結助剤が酸化鉄を含む、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】

前記組成物が、アルミナ微粉を 36 重量パーセント、ボーキサイトを 63 重量パーセント、前記少なくとも 1 つの焼結助剤を 1 重量パーセント含む、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 31】

前記少なくとも 1 つの焼結助剤が酸化亜鉛を含む、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 32】

前記組成物が、アルミナ微粉を 20 重量パーセント、ボーキサイトを 80 重量パーセント含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 33】

前記組成物がカオリン粘土を含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 34】

前記組成物が焼成カオリン粘土を含む、請求項 33 に記載の方法。

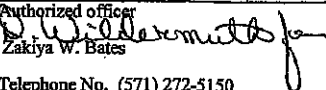
【請求項 35】

前記ペレットが、約 2.70 から約 3.75 の見かけ比重を有する、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 36】

前記ペレットが、約 1.35 から約 2.15 g / cm³ のバルク密度を有する、請求項 19 に記載の方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US05/33092
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: E21B 43/267(2006.01) USPC: 166/280.2,308.1 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 166/280.2,308.1 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) East : (proppant\$1 with (sintered with alumin\$2 with (clay bauxite)))		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4,879,181 A (FITZFIBBON) 07 November 1989 (07.11.1989), see entire document, especially the detailed description, examples, and tables.	1-36
X	US 4,921,820 A (RUMPF et al.) 01 May 1990 (01.05.1990), see entire document, especially the detailed description, examples, and tables.	1-36
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier application or patent published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 07 September 2006 (07.09.2006)		Date of mailing of the international search report 04 OCT 2006
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (571) 273-3201		Authorized officer  Zakiya W. Bates Telephone No. (571) 272-5150

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 エドマンズ, マーク

アメリカ合衆国テキサス州76092、サウスレイク、ノーマンディ・ドライブ 1107番

(72)発明者 キャノヴァ, スティーヴ

アメリカ合衆国ジョージア州31032、グレイ、ショートリーフ・レイク 116番

(72)発明者 エルドレッド, ベンジャミン

アメリカ合衆国ルイジアナ州70508、ラーフィエト、ケイリスト・サルム・ロウド 1019番 アパートメント405

(72)発明者 ウイルスン, ブレット, アリン

アメリカ合衆国ルイジアナ州70508、ラーフィエト、サンドハースト・ドライブ 122番

Fターム(参考) 4G030 AA03 AA04 AA07 AA08 AA16 AA27 AA32 AA36 AA37 AA41

BA19 CA07 GA03 GA04 GA05 GA14 GA27 HA05 HA11