

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201991963 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.01.09

(51) Int. Cl. *B07B 1/00* (2006.01)
B29B 9/00 (2006.01)
C09K 8/80 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.02.23

(54) СВЯЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПОЛУЧЕНИИ КЕРАМИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

(31) 62/463,315

(32) 2017.02.24

(33) US

(86) PCT/US2018/019386

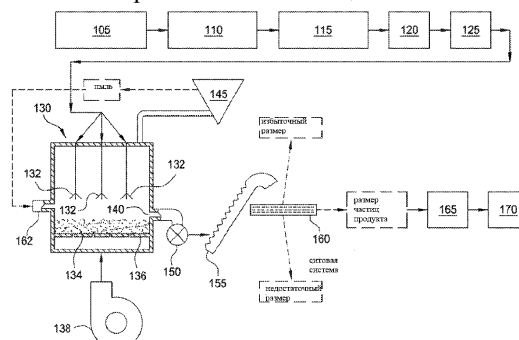
(87) WO 2018/156874 2018.08.30

(71) Заявитель:
КАРБО КЕРАМИКС ИНК. (US)

(72) Изобретатель:
Ибатуллин Ильдар, Суковатов
Вячеслав (RU)

(74) Представитель:
Гизатуллин Ш.Ф., Глухарёва А.О.,
Угрюмов В.М. (RU)

(57) Способы получения спеченных керамических частиц включают получение водной суспензии, включающей содержащий оксид алюминия исходный материал и связующее вещество, содержащее непереработанный растительный материал, превращение суспензии в необожженные гранулы и спекание необожженных гранул для получения спеченных керамических частиц.



201991963

A1

A1

201991963

СВЯЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПОЛУЧЕНИИ КЕРАМИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

ОПИСАНИЕ

[0001] Настоящая заявка испрашивает приоритет и преимущество заявки на патент США № 62/463,315, поданной 24 февраля 2017 года.

Область техники настоящего изобретения

[0002] Настоящее изобретение относится, в общем, к керамическим средам и к способам получения керамических частиц. В частности, настоящее изобретение относится к связующим материалам, используемым в получении керамических частиц.

Уровень техники настоящего изобретения

[0003] Керамические частицы, такие как керамический расклинивающий наполнитель, литейная среда, размольная среда и т. п., могут быть получены согласно любому традиционному способу, включая, без ограничения, непрерывное струйное распыление, распылительную флюидизацию, распылительное высушивание, уплотнение или капельное литье. Подходящие способы получения керамических частиц раскрыты в патентах США №№ 4,068,718, 4,427,068, 4,440,866, 4,879,181, 5,188,175 и 7,036,591.

[0004] В указанных традиционных способах часто используют связующие материалы, которые могут быть применены, чтобы удерживать друг с другом частицы необожженного керамического материала. Связующие материалы могут быть смешаны с керамическим исходным материалом на любой подходящей стадии в процессе получения. Обычные связующие материалы, такие как поливиниловый спирт и поливинилацетат, могут составлять значительную часть стоимости получения керамических частиц.

[0005] Желательно сохранять стоимость получения керамических частиц на минимальном уровне, насколько возможно, таким образом, чтобы можно было обеспечить рыночную конкурентоспособность конечного продукта (продуктов). Следовательно, существует потребность в связующих материалах, которые являются подходящими для применения в способах получения керамических частиц, и которые являются менее дорогостоящими, чем традиционные связующие материалы.

Краткое описание фигур

[0006] Настоящее изобретение можно понять наилучшим образом посредством обращения к следующему описанию и сопровождающим фигурам, которые использованы, чтобы проиллюстрировать варианты осуществления настоящего изобретения. В числе фигур:

[0007] На фиг. 1 представлена схематическая иллюстрация системы для получения керамических частиц из суспензии согласно описанию в настоящем документе.

[0008] На фиг. 2 представлена схематическая иллюстрация системы капельного литья для получения керамических частиц из суспензии согласно описанию в настоящем документе.

Подробное раскрытие настоящего изобретения

[0009] В следующем описании представлены многочисленные конкретные детали. Однако следует понимать, что варианты осуществления настоящего изобретения могут быть практически реализованы и без указанных конкретных деталей. В других случаях хорошо известные структуры и технологии не представлены подробно, чтобы не усложнять понимание настоящего описания.

[0010] В настоящем документе описаны керамические частицы, такие как керамический расклинивающий наполнитель, литейная среда, размольная среда и т. п. Керамические частицы могут быть получены любым подходящим способом, включая, без ограничения, непрерывное струйное распыление, распылительную флюидизацию, распылительное высушивание, уплотнение или капельное литье. Подходящие способы их получения раскрыты в патентах США №№ 4,068,718, 4,427,068, 4,440,866, 4,879,181, 5,188,175, 7,036,591, 8,865,631, 8,883,693 и 9,175,210.

[0011] Кроме того, в настоящем документе раскрыты связующие материалы, также называемые термином «связующие вещества», для применения в способах получения керамических частиц. Связующие материалы могут представлять собой сельскохозяйственные продукты или побочные продукты, культурные растения или другие подходящие материалы на основе биомассы. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления настоящего изобретения связующие материалы представляют собой переработанные растительные материалы, включая, без ограничения, переработанные крахмалсодержащие культурные или другие растения, которые не были подвергнуты каким-либо процессам экструзии крахмала, такие как

ячмень, рожь, пшеница, гречиха, кукуруза, рис, горох или любые другие непереработанные крахмалсодержащие культурные растения или любые их смеси. Подходящие связующие вещества могут также включать, без ограничения, шелуху, рисовую шелуху, кукурузную шелуху, пшеничную шелуху, лузгу гречихи, мякину, просо прутьевидное, сено, корма для животных или любые их смеси. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления настоящего изобретения связующие вещества могут также содержать крахмал, экструдированный из пищевых крахмалсодержащих культурных растений, таких как ячмень, рожь, пшеница, гречиха, кукуруза, рис, горох или любые другие крахмалсодержащие культурные или другие растения. Подходящие связующие вещества могут также содержать, без ограничения, поливинилацетат, поливиниловый спирт (PVA), метилцеллюлозу, декстрин и мелассы.

[0012] Керамические частицы, описанные в настоящем документе, могут быть получены из любого подходящего содержащего оксид алюминия исходного материала. Содержащий оксид алюминия исходный материал может представлять собой, без ограничения, боксит, каолин или каолинит, шлак, летучую золу, строительный песок, оплавленную породу из угольных пластов, подвергшихся природному термическому воздействию изверженной породы, отходы обожженных пород и т. п. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления содержащий оксид алюминия исходный материал может содержать диоксид кремния и/или оксид алюминия в любых подходящих количествах. Согласно нескольким примерным вариантам осуществления содержащий оксид алюминия исходный материал содержит менее чем 80 мас.%, менее чем 60 мас.%, менее чем 40 мас.%, менее чем 30 мас.%, менее чем 20 мас.%, менее чем 10 мас.% или менее чем 5 мас.% диоксида кремния по отношению к полной массе содержащего оксид алюминия исходного материала. Согласно нескольким примерным вариантам осуществления содержащий оксид алюминия исходный материал содержит от приблизительно 0,1 мас.% до приблизительно 70 мас.% диоксида кремния, от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 60 мас.% диоксида кремния, от приблизительно 2,5 мас.% до приблизительно 50 мас.% диоксида кремния, от приблизительно 5 мас.% до приблизительно 40 мас.% диоксида кремния или от приблизительно 10 мас.% до приблизительно 30 мас.% диоксида кремния. Согласно нескольким примерным вариантам осуществления содержащий оксид алюминия исходный материал содержит по меньшей мере приблизительно 30 мас.%, по меньшей мере приблизительно 50 мас.%, по меньшей мере приблизительно 60 мас.%, по меньшей мере приблизительно 70 мас.%, по меньшей мере приблизительно 80 мас.%, по меньшей мере приблизительно 90 мас.% или по меньшей мере приблизительно 95 мас.% оксида

алюминия по отношению к полной массе содержащего оксид алюминия исходного материала. Согласно нескольким примерным вариантам осуществления содержащий оксид алюминия исходный материал содержит от приблизительно 30 мас.% до приблизительно 99,9 мас.% оксида алюминия, от приблизительно 40 мас.% до приблизительно 99 мас.% оксида алюминия, от приблизительно 50 мас.% до приблизительно 97 мас.% оксида алюминия, от приблизительно 60 мас.% до приблизительно 95 мас.% оксида алюминия или от приблизительно 70 мас.% до приблизительно 90 мас.% оксида алюминия.

[0013] Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления керамические частицы могут быть получены согласно способу, который описан в патенте США № 4,879,181. Керамический исходный материал или содержащий оксид алюминия исходный материал может быть введен в обжиговую печь и подвергнут первоначальному прокаливанию в обжиговой печи известными способами предшествующего уровня техники при достаточно высоких значениях температуры и времени для удаления любого органического материала и практического удаления гидратационной воды в целях получения прокаленного керамического исходного материала.

[0014] Прокаленный керамический исходный материал может быть добавлен в заданном соотношении в размольное устройство, такое как шаровая мельница, для получения сухой гомогенной измельченной смеси. Сухая гомогенная измельченная смесь может иметь средний размер частиц, составляющий менее чем приблизительно 15 микрон, менее чем приблизительно 10 микрон, менее чем приблизительно 5 микрон или приблизительно от 3 микрон до 0,5 микрона.

[0015] Связующее вещество может быть добавлено на любой подходящей стадии способов, описанных выше. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления связующее вещество может быть введено в любой точке до, в пределах или после обжиговой печи и/или размольного устройства и до любой стадии гранулирования. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления связующий материал может быть введен в размольное устройство в сухой форме и подвергнут размолу вместе с прокаленным керамическим исходным материалом. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления связующий материал может быть смешан или перемешан с прокаленным керамическим исходным материалом перед введением в размольное устройство. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления связующий материал может быть введен непосредственно в размольное устройство.

[0016] Сухая гомогенная измельченная смесь, полученная посредством размольного устройства, может быть введена в сепаратор, который может отсеивать или удалять частицы связующего вещества, имеющие размер, составляющий приблизительно 50 микрон или более. Указанные крупные отделенные частицы связующего вещества могут быть возвращены в размольное устройство для повторного размола на частицы меньших размеров.

[0017] Оставшаяся сухая гомогенная измельченная смесь, имеющая средний размер частиц, составляющий менее чем приблизительно 15 микрон, может быть введена в смеситель-гранулятор для получения гранул, имеющих любой подходящий размер.

[0018] Подходящий смеситель представляет собой смеситель, который известен как смеситель типа Eirich от компании Eirich Machines, Inc. Смеситель этого типа может быть оборудован горизонтальным или наклонным круглым столиком, который может быть приведен во вращение со скоростью, составляющей от приблизительно 10 до приблизительно 60 оборотов в минуту (об/мин), и он может быть оборудован вращающимся ударным лопастным колесом, которое может быть приведен во вращение с окружной скоростью кромки, составляющей от приблизительно 5 до приблизительно 50 метров в секунду. Направление вращения столика может быть противоположным по отношению к направлению вращения лопастного колеса, что заставляет материал, добавляемый в смеситель, переливаться в противоточном режиме. Центральная ось ударного лопастного колеса может быть расположена внутри смесителя в эксцентричном положении относительно центральной оси вращающегося столика. Столик может находиться в горизонтальном или наклонном положении, причем угол наклона от горизонтали, если он существует, может составлять от 0 до 35 градусов.

[0019] В процессе перемешивания смеси может быть добавлено соответствующее количество воды для обеспечения получения композиционных сферических гранул из смеси керамического порошка. Полное количество воды, достаточное для получения практически сферических гранул, может составлять от приблизительно 17 до приблизительно 20% по отношению к массе прокаленного керамического исходного материала. Полная продолжительность перемешивания может составлять от приблизительно 2 до приблизительно 6 минут.

[0020] После добавления прокаленного керамического исходного материала в смеситель столик может вращаться со скоростью от приблизительно 10 до приблизительно 60 об/мин или от приблизительно 20 до приблизительно 40 об/мин, и ударное лопастное колесо может вращаться для получения окружной скорости кромки от приблизительно 25 до приблизительно 50 или от приблизительно 25 до приблизительно 35

метров в секунду, и достаточное количество воды может быть добавлено для получения практически сферических гранул желательного размера. В случае необходимости лопастное колесо может сначала вращаться с окружной скорости кромки от приблизительно 5 до приблизительно 20 метров в секунду в течение добавления половины достаточного количества воды, а затем вращаться с более высокой окружной скоростью кромки, составляющей приблизительно от 25 до 50 метров в секунду, в течение добавления остального количества воды. Скорость добавления воды не имеет решающего значения. Интенсивное воздействие при перемешивании может обеспечивать быстрое диспергирование воды в среде частиц.

[0021] Получаемые в результате гранулы могут быть высушены при температуре от приблизительно 100°C (212°F) до приблизительно 300°C (572°F) до остаточного влагосодержания гранул, составляющего менее чем 3 процента или менее чем 1 процент. Например, температура высушивания может составлять приблизительно от 175°C (347°F) до 275°C (527°F), и продолжительность высушивания может составлять от приблизительно 30 до приблизительно 60 минут.

[0022] Высушенные гранулы затем могут быть подвергнуты термической обработке при температуре спекания в течение достаточного периода времени, обеспечивающего получение керамических частиц. Конкретные используемые значения продолжительности и температуры обработки могут зависеть от исходных ингредиентов и могут быть определены эмпирически согласно результатам физических исследований керамических частиц после термической обработки. Стадия термической обработки может быть осуществлена для спекания композиционных гранул, как правило, при температуре от приблизительно 1250°C до приблизительно 1550°C в течение от приблизительно 4 до приблизительно 20 минут или при температуре от приблизительно 1400°C до приблизительно 1515°C в течение от приблизительно 4 до приблизительно 8 минут.

[0023] Далее рассмотрим фиг. 1, где проиллюстрирована примерная система для осуществления непрерывного процесса получения практически круглых и сферических спеченных частиц из суспензии. Примерная система, проиллюстрированная на фиг. 1, является аналогичной по конфигурации и работе системе, которая описана в патенте США № 4,440,866. Операции, осуществляемые примерной системой, проиллюстрированной на фиг. 1, могут быть также использованы для получения частиц в периодическом процессе, как описано ниже в примере 1

[0024] В системе, проиллюстрированной на фиг. 1, содержащий оксид алюминия исходный материал, имеющий содержание оксида алюминия от приблизительно 40% до

приблизительно 55% по массе (после прокаливания), пропускают через измельчитель 105, который разрезает и разбивает исходный материал на мелкие кусочки. Согласно некоторым вариантам осуществления, когда исходный материал в добытом или полученном состоянии (в настоящем документе этот исходный материал называется термином «необработанный») имеет такую консистенцию, в которой он может быть обработан согласно описанию в настоящем документе без измельчения, измельчитель может отсутствовать. Исходный материал, пропущенный через измельчитель, такой как измельчитель, проиллюстрированный на фиг. 1, называется термином «обработанный исходный материал».

[0025] Согласно определенным вариантам осуществления измельчитель разбивает и разрезает содержащий оксид алюминия исходный материал таким образом, чтобы производить кусочки, имеющие диаметр, составляющий менее чем приблизительно пять дюймов, хотя кусочки, имеющие меньшие и большие диаметры, могут быть также переработаны в суспензию согласно описанию в настоящем документе. Измельчители и другие многочисленные устройства для резки, рубки или измельчения содержащего оксид алюминия исходного материала, а также соответствующие товарные источники, такие как Gleason Foundry Company, хорошо известны обычным специалистам в данной области техники.

[0026] Обработанный или необработанный содержащий оксид алюминия исходный материал и воду вводят в глиносмеситель 110, имеющий вращающееся лезвие, которое прилагает усилие сдвига и дополнительно уменьшает размер частиц исходного материала для получения суспензии. В непрерывном процессе исходный материал и вода непрерывно поступают в глиносмеситель. Глиносмесители и аналогичные устройства для получения суспензий таких материалов, а также соответствующие товарные источники хорошо известны обычным специалистам в данной области техники.

[0027] Достаточное количество воды добавляют в глиносмеситель 110 для получения в результате суспензии, имеющей содержание твердых частиц в диапазоне от приблизительно 40% до приблизительно 60% по массе. Согласно определенным вариантам осуществления достаточное количество воды добавляют в суспензию таким образом, что содержание твердых частиц в суспензии составляет от приблизительно 45% до приблизительно 55% по массе. Согласно следующим вариантам осуществления достаточное количество воды добавляют в суспензию таким образом, что содержание твердых частиц в суспензии составляет приблизительно 50% по массе. Вода, добавляемая в глиносмеситель 110, может представлять собой пресную воду или деионизированную воду. В непрерывном процессе получения суспензии содержание твердых частиц в

суспензии периодически анализируют, и количество воды, поступающей в суспензию, регулируют для сохранения желательного содержания твердых частиц. Способы анализа содержания твердых частиц в суспензии и регулирования поступления воды хорошо знают и понимают обычные специалисты в данной области техники.

[0028] Согласно определенным вариантам осуществления диспергирующее вещество добавляют в суспензию в глиносмесителе 110 для регулирования вязкости суспензии в заданном диапазоне, как подробно обсуждается ниже. Согласно другим вариантам осуществления вязкость суспензии в глиносмесителе 110 регулируют в заданном диапазоне посредством добавления диспергирующего вещества и регулирующего pH реагента.

[0029] Диспергирующее вещество может быть добавлено в суспензию перед введением других добавок. Согласно определенным вариантам осуществления композиция содержит диспергирующее вещество в количестве от приблизительно 0,15% до приблизительно 0,30% по массе по отношению к сухой массе содержащего оксид алюминия исходного материала.

[0030] Примерные материалы, подходящие для применения в качестве диспергирующего вещества в композициях и способах, описанных в настоящем документе, включают, без ограничения, полиакрилат натрия, полиакрилат аммония, полиметакрилат аммония, тетразамещенный пирофосфат натрия, тетразамещенный пирофосфат калия, полифосфат, полифосфат аммония, цитрат аммония, двойной цитрат железа(III) и аммония, а также полиэлектролиты, такие как композиция полиметакрилата аммония и воды, которые поступают на продажу из разнообразных источников, таких как, Kemira Chemicals (товарное наименование C-211), Phoenix Chemicals, Bulk Chemical Systems (товарное наименование BCS 4020) и R.T. Vanderbilt Company, Inc. (товарное наименование DARVAN C). Как правило, диспергирующее вещество может представлять собой любой материал, который способен регулировать вязкость суспензии на заданном уровне, таким образом, чтобы суспензия могла быть подвергнута последующей обработке посредством одного или нескольких нагнетательных сопел флюидизатора. Согласно определенным вариантам осуществления заданная вязкость составляет менее чем 150 сантипуаз (сП) (при определении с помощью вискозиметра Брукфильда, снабженного шпинделем № 61). Согласно другим вариантам осуществления заданная вязкость составляет менее чем 100 сП.

[0031] Согласно вариантам осуществления, в которых использован регулирующий pH реагент, достаточное количество регулирующего pH реагента добавляют в суспензию, чтобы регулировать pH суспензии в диапазоне от приблизительно 8 до приблизительно

11. Согласно определенным вариантам осуществления достаточное количество регулирующего pH реагента добавляют в суспензию, чтобы регулировать pH на уровне, составляющем приблизительно 9, приблизительно 9,5, приблизительно 10 или приблизительно 10,5. Значение pH суспензии можно периодически анализировать, используя измеритель pH, и необходимое количество регулирующего pH реагента вводят в суспензию, чтобы обеспечивать сохранение желательного pH. Способы анализа pH суспензии и регулирования введения регулирующего pH реагента известны обычным специалистам в данной области техники. Примерные материалы, подходящие для применения в качестве регулирующего pH реагента в композициях и способах, описанных в настоящем документе, включают, без ограничения, аммиак и карбонат натрия.

[0032] Как правило, заданная вязкость композиции представляет собой вязкость, при которой композиция может быть обработана с применением флюидизатора, имеющего заданный тип и размер нагнетательного сопла, которое не должно закупориваться. Как правило, чем ниже вязкость суспензии, тем легче она может быть обработана посредством данного флюидизатора. Однако добавление чрезмерно большого количества диспергирующего вещества может приводить к увеличению вязкости суспензии до такого уровня, при котором ее удовлетворительная обработка посредством данного флюидизатора становится невозможной. Обычный специалист в данной области техники может определить заданную вязкость для флюидизаторов конкретных типов посредством рутинного экспериментирования.

[0033] Глиносмеситель 110 перемешивает содержащий оксид алюминия исходный материал, воду, диспергирующее вещество и регулирующий pH реагент до тех пор, пока не образуется суспензия. Продолжительность времени, требуемого для образования суспензии, зависит от таких факторов, как размер глиносмесителя, скорость эксплуатации глиносмесителя и количество материала в глиносмесителе.

[0034] Из глиносмесителя 110 суспензию вводят в резервуар 115, где суспензию непрерывно перемешивают, и связующее вещество может быть добавлено в количестве от приблизительно 0,2% до приблизительно 5,0% по массе, по отношению к полной сухой массе содержащего оксид алюминия исходного материала. Согласно определенным вариантам осуществления связующее вещество может быть добавлено в количестве от приблизительно 0,2% до приблизительно 3,0%, от приблизительно 0,5% до приблизительно 2,5% или от приблизительно 1% до приблизительно 2% по массе по отношению к полной сухой массе содержащего оксид алюминия исходного материала.

[0035] Резервуар 115 содержит суспензию, которую производит глиносмеситель 110. Однако резервуар 115 перемешивает суспензию менее интенсивно, чем

глиносмеситель, таким образом, чтобы перемешивать связующее вещество с суспензией, не вызывая чрезмерное вспенивание суспензии или увеличение вязкости суспензии в такой степени, чтобы препятствовать введению суспензии через нагнетательные сопла флюидизатора.

[0036] Согласно другому варианту осуществления связующее вещество может быть добавлено в суспензию, пока она находится в глиносмесителе. Согласно этому варианту осуществления глиносмеситель необязательно имеет переменные скорости, включая высокую скорость для достижения высокой интенсивности перемешивания для разрушения исходного материала и его превращения в суспензию и низкую скорость для перемешивания связующего вещества с суспензией без создания вышеупомянутого чрезмерного вспенивания или увеличения вязкости.

[0037] Снова рассмотрим резервуар 115, проиллюстрированный на фиг. 1, где суспензию перемешивают в резервуаре, после добавления связующего вещества, в течение достаточного времени для перемешивания связующего вещества с суспензией. Согласно определенным вариантам осуществления суспензию перемешивают в резервуаре в течение вплоть до приблизительно 30 минут после добавления связующего вещества. Согласно другим вариантам осуществления суспензию перемешивают в резервуаре 115 в течение по меньшей мере приблизительно 30 минут. Согласно следующим вариантам осуществления суспензию перемешивают в резервуаре в течение более чем приблизительно 30 минут после добавления связующего вещества.

[0038] Резервуар 115 может также представлять собой резервуарную систему, содержащую один, два, три или более резервуаров. Является достаточным любое строение или число резервуаров, которое обеспечивает тщательное перемешивание связующего вещества с суспензией. В непрерывном процессе в суспензию в резервуаре 115 можно добавлять воду и один или несколько материалов из пыли, чрезмерно крупных частиц или чрезмерно мелких частиц из последующего флюидизатора или другого устройства.

[0039] Из резервуара 115 суспензию вводят в теплообменник 120, который нагревает суспензию до температуры от приблизительно 25°C до приблизительно 90°C. Из теплообменника 120 суспензию вводят в насосную систему 125, которая направляет суспензию под давлением во флюидизатор 130.

[0040] Одну или несколько размольных и/или ситовых систем (не проиллюстрированы) можно установить в одном или нескольких местах системы, проиллюстрированной на фиг. 1 перед введением суспензии во флюидизатор для содействия дроблению любого крупноразмерного содержащего оксид алюминия исходного материала на частицы заданного размера, подходящего для введения во

флюидизатор. Согласно определенным вариантам осуществления заданный размер составляет менее чем 230 меш. Согласно другим вариантам осуществления заданный размер составляет менее чем 325 меш, менее чем 270 меш, менее чем 200 меш или менее чем 170 меш. На заданный размер влияет способность последующего флюидизатора распылять суспензию без закупоривания нагнетательного сопла определенного типа и/или размера.

[0041] Если использована размольная система, в нее загружают подходящую размольную среду, чтобы способствовать размолу исходного материала на частицы заданного размера, подходящего для последующего введения через один или несколько нагнетательных сопел флюидизатора. Если использована ситовая система, эта ситовая система предназначена для удаления из суспензии частиц крупнее заданного размера. Например, ситовая система может содержать одно или несколько сит, которые выбраны и расположены таким образом, чтобы просеивать суспензию и выделять частицы мельче заданного размера.

[0042] Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления связующее вещество может быть введено в любой точке до, в пределах или после обжиговой печи и/или размольного устройства и перед любой стадией гранулирования. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления связующий материал может быть введен в размольное устройство в сухой форме и подвергнут размолу вместе с прокаленным керамическим исходным материалом. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления связующий материал может быть смешан или перемешан с прокаленным керамическим исходным материалом перед введением в размольное устройство. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления связующий материал может быть введен непосредственно в размольное устройство.

[0043] Смесь, которую производит размольное устройство, может быть введена в ситовую систему, которая может отсеивать или удалять частицы связующего вещества, имеющие размер, составляющий приблизительно 50 микрон или более. Указанные крупные отделенные частицы связующего вещества могут быть возвращены в размольное устройство для повторного размолу на частицы меньших размеров.

[0044] Снова рассмотрим фиг. 1, где флюидизатор 130 имеет традиционную конструкцию, такую как описана, например, в патенте США № 3,533,829 и в патенте Великобритании № 1,401,303. Флюидизатор 130 содержит по меньшей мере одно распылительное сопло 132 (на фиг. 1 представлены три распылительных сопла 132), которое представляет собой нагнетательное сопло традиционной конструкции. Согласно

другим вариантам осуществления являются подходящими одно или несколько сопел для распыления двух текучих сред. Конструкция таких сопел хорошо известна, например, из книги К. Masters «Справочник по распылительной сушке», издательство John Wiley and Sons, Нью-Йорк (1979).

[0045] Флюидизатор 130 дополнительно содержит слой 134 частиц, который поддерживает плита 136, такая как перфорированная, прямая или направляющая плита. Горячий воздух протекает через плиту 136. Слой 134 частиц содержит затравочные частицы, из которых могут вырастать необожженные гранулы заданного размера. Термин «необожженные гранулы» и соответствующие формы, которые использованы в настоящем документе, означает практически круглые и сферические частицы, которые образованы из суспензии, но еще не подвергнуты спеканию. Когда использована перфорированная или прямая плита, затравочные частицы также служат для получения режима идеального вытеснения во флюидизаторе. Термин «режим идеального вытеснения» известен обычным специалистам в данной области техники и может быть, в общем, описан как режим потока, в котором происходит очень малое противоточное смешивание. Затравочные частицы мельче заданного размера для необожженных гранул, получаемых способом согласно настоящему изобретению. Согласно определенным вариантам осуществления затравочная частица составляет от приблизительно 5% до приблизительно 20% полного объема получаемой из нее необожженной гранулы. Суспензию распыляют под давлением через распылительные сопла 132, и распыляемая суспензия покрывает затравочные частицы, образуя необожженные гранулы, которые являются практически круглыми и сферическими.

[0046] Внешние затравочные частицы могут быть помещены на перфорированную плиту 136 перед тем, как флюидизатор начинает распыление суспензии. Если использованы внешние затравочные частицы, эти затравочные частицы могут быть получены в процессе суспендирования, аналогичном процессу, который проиллюстрирован на фиг. 1, где затравочные частицы просто получают из флюидизатора при заданном размере затравочных частиц. Внешние затравочные частицы могут быть также получены с применением способа высокоинтенсивного перемешивания, такого как способ, описанный в патенте США № 4,879,181.

[0047] Согласно определенным вариантам осуществления внешние затравочные частицы получены из исходного материала, имеющего по меньшей мере такое же содержание оксида алюминия, как исходный материал, используемый для получения суспензии, или из исходного материала, содержащего больше или меньше оксида алюминия, чем исходный материал, используемый для получения суспензии. Согласно

определенным вариантам осуществления суспензия имеет содержание оксида алюминия, которое составляет по меньшей мере на 10%, по меньшей мере на 20% или по меньшей мере на 30% менее чем содержание оксида алюминия в затравочных частицах. Согласно другим вариантам осуществления внешние затравочные частицы имеют меньшее содержание оксида алюминия, чем суспензия, например, по меньшей мере на 10%, по меньшей мере на 20% или по меньшей мере на 30% меньше, чем суспензия.

[0048] В качестве альтернативы, затравочные частицы для слоя частиц получают посредством распыления суспензии и в результате этого обеспечивают способ, согласно которому суспензия самостоятельно развивается, используя свои собственные затравочные частицы. Согласно одному такому варианту осуществления суспензия поступает через флюидизатор 130 при отсутствии слоя 134 затравочных частиц. Капельки суспензии, выходящие из сопел 132, затвердевают, но они первоначально являются достаточно малыми, что их можно было выносить из флюидизатора 130 потоком воздуха и захватывать как «пыль» (мелкие частицы) с помощью пылеуловителя 145, который может представлять собой, например, электростатический осадитель, циклон, рукавный фильтр, мокрый скруббер или их комбинацию. Пыль из пылеуловителя затем вводят в слой 134 частиц через пылевой впуск 162, где ее распыляют выпускающие суспензию сопла 132. Пыль можно возвращать достаточное число раз до тех пор, пока она не накапливается до такого уровня, на котором ее становится слишком много для возможного выноса потоком воздуха, и тогда она может служить в качестве затравочной частицы. Пыль можно также возвращать в другое технологическое устройство, например, в резервуар 115.

[0049] Снова рассмотрим фиг. 1, где горячий воздух вводят во флюидизатор 130 посредством вентилятора и воздухонагревателя, который схематически представлен под номером 138. Скорость горячего воздуха, проходящего через слой 134 частиц, составляет от приблизительно 0,9 метра в секунду до приблизительно 1,5 метра в секунду, и глубина слоя 134 частиц составляет от приблизительно 2 сантиметров до приблизительно 60 сантиметров. Температура горячего воздуха, который вводят во флюидизатор 130, составляет от приблизительно 250°C до приблизительно 650°C. Температура горячего воздуха, который выходит из флюидизатора 130, составляет менее чем приблизительно 250°C, и согласно некоторым вариантам осуществления она составляет менее чем приблизительно 100°C.

[0050] Расстояние между распылительными соплами 132 и плитой 136 оптимизируют, чтобы предотвратить образование пыли, которое происходит, когда сопла 132 расположены чрезмерно далеко от плиты 126, и образование крупных частиц

неправильной формы, которое происходит, когда сопла 132 расположены чрезмерно близко к плите 126. Положение сопел 132 по отношению к плите 136 регулируют на основании анализа образца порошка, отобранного из флюидизатора 130.

[0051] Необожженные гранулы, которые производит флюидизатор, накапливаются в слое 134 частиц. В непрерывном процессе необожженные гранулы, которые производит флюидизатор 130, выводят через выпуск 140 в зависимости от уровня продукта в слое 134 частиц во флюидизаторе 130, таким образом, чтобы поддерживать данную глубину в слое частиц. Поворотный клапан 150 направляет необожженные гранулы, выводимые из флюидизатора 130, на элеватор 155, который подает необожженные гранулы в ситовую систему 160, где необожженные гранулы разделяют на одну или несколько фракций, например, фракцию частиц избыточного размера, фракцию продукта и фракцию частиц недостаточного размера.

[0052] Фракция частиц избыточного размера, которая выходит из ситовой системы 160, содержит такие необожженные гранулы, которые являются крупнее, чем желательный размер частиц продукта. В непрерывном процессе необожженные гранулы избыточного размера могут быть возвращены в резервуар 115, причем по меньшей мере некоторые из необожженных гранул избыточного размера могут быть измельчены и смешаны с суспензией в резервуаре. В качестве альтернативы, необожженные гранулы избыточного размера могут быть измельчены и возвращены в слой 134 частиц во флюидизаторе 130. Фракция частиц недостаточного размера, выходящая из ситовой системы 160, содержит такие необожженные гранулы, которые являются мельче, чем желательный размер частиц продукта. В непрерывном процессе указанные необожженные гранулы могут быть возвращены во флюидизатор 130, где они могут быть введены через выпуск 162 в качестве затравочных частиц или в качестве вторичного исходного материала для флюидизатора 130.

[0053] Фракция продукта, выходящая из ситовой системы 160, содержит такие необожженные гранулы, которые имеют желательный размер частиц продукта. Указанные необожженные гранулы направляют в предварительное нагревательное устройство 165, например, обжиговую печь, где необожженные гранулы высушивают или прокаливают перед спеканием. Согласно определенным вариантам осуществления необожженные гранулы высушивают до влагосодержания, составляющего менее чем приблизительно 18% по массе, или менее чем приблизительно 15% по массе, приблизительно 12% по массе, приблизительно 10% по массе, приблизительно 5% по массе или приблизительно 1% по массе.

[0054] После высушивания и/или прокаливания необожженные гранулы вводят в спекающее устройство 170, в котором необожженные гранулы спекают в течение достаточного периода времени, который обеспечивает получение практически круглых и сферических спеченных частиц, имеющих одну или несколько характеристик, представляющих собой желательную кажущуюся плотность, насыпную плотность и прочность на раздавливание. В качестве альтернативы, предварительное нагревательное устройство 165 может быть исключено, если спекающее устройство 170 способно обеспечивать достаточные условия прокаливания и/или высушивания (т. е. величины продолжительности и температуры высушивания, при которых сухие необожженные гранулы достигают заданного влагосодержания перед спеканием), а затем достаточные условия спекания.

[0055] Конкретные значения продолжительности и температуры, которые используют для спекания, зависят от исходных ингредиентов и желательной плотности спеченных частиц. Согласно некоторым вариантам осуществления спекающее устройство 170 представляет собой вращающуюся обжиговую печь, работающую при температуре от приблизительно 1000°C до приблизительно 1600°C в течение периода времени от приблизительно 5 до приблизительно 90 минут. Согласно определенным вариантам осуществления вращающаяся обжиговая печь работает при температуре, составляющей приблизительно 1000°C, приблизительно 1200°C, приблизительно 1300°C, приблизительно 1400°C или приблизительно 1500°C. Согласно определенным вариантам осуществления необожженные гранулы имеют продолжительность выдерживания в спекающем устройстве от приблизительно 50 минут до приблизительно 70 минут, или от приблизительно 30 минут до приблизительно 45 минут. После того, как частицы выходят из спекающего устройства 170, их можно дополнительно просеивать для разделения по размерам и исследовать в целях контроля качества. Для спекания может быть использована инертная атмосфера. Способы замены обогащенной кислородом атмосферы в спекающем устройстве инертным газом, такой как аргон, азот или гелий, хорошо известны обычным специалистам в данной области техники. Например, кислород может быть вытеснен инертным газом таким образом, что в атмосфере для спекания остается не более чем 0,005% кислорода.

[0056] На фиг. 2 представлена схематическая иллюстрация системы капельного литья для получения керамических частиц из суспензии согласно описанию в настоящем документе. Как представлено на фиг. 2, керамический исходный материал пропускают через измельчитель 105 и вводят в глиносмеситель 110, где керамический исходный материал, воду, диспергирующее вещество и/или регулирующий pH реагент можно

перемешивать до тех пор, пока не образуется суспензия. Из глиносмесителя 110 суспензию вводят в резервуар 115, где суспензию непрерывно перемешивают с добавлением связующего вещества. Из резервуара 115 суспензию вводят в теплообменник 120, который нагревает суспензию до желательной температуры. Из теплообменника 120 суспензию вводят в насосную систему 125, которая вводит суспензию в питающий резервуар 702. Сопло 704 принимает суспензию из питающего резервуара 704, который содержит керамические исходные материалы, суспендированные в воде или любом другом подходящем водном растворе. Давление, которое прилагает к питающему резервуару 702 создающая давление система (не проиллюстрирована), заставляет суспензию протекать через сопло 704 при выбранной скорости для образования капелек. Под соплом 704 находится коагуляционный резервуар 706, который принимает капельки. Вибрационное устройство (не проиллюстрировано) присоединяют к соплу 704 и используют для создания импульсов давления, воздействующих на сопло или непосредственно на суспензию, втекающую в сопло 704. Получаемая в результате вибрация потока суспензии через сопло 704 заставляет поток, выходящий из сопла 704, разбиваться на капельки, имеющие одинаковый размер, когда капельки выпадают из сопла 704 в атмосферу, окружающую сопло 704. Окружающая атмосфера может содержать любую подходящую газообразную среду, такую как воздух или азот. Когда капельки падают в коагуляционный резервуар 706, поверхностное натяжение своим действием заставляет капельки принимать сферическую форму. Указанные падающие капельки или сферы затем вступают в контакт с верхней жидкой поверхностью коагуляционной жидкости, содержащейся в коагуляционном резервуаре 706. Капельки затвердевают и превращаются в необожженные гранулы в коагуляционной жидкости. Таким образом, необожженные гранулы, получаемые в коагуляционном резервуаре, образуются без необходимости золь-гелевой реакции, не содержащей газообразный реагент зоны падения, вспененного слоя жидкого реагента или направления жидкого реагента на капельки перед входом в ванну жидкого реагента.

[0057] Суспензия в питающем резервуаре 702 может иметь любое подходящий содержание твердых частиц. Содержание твердых частиц в суспензии может находиться в диапазоне от приблизительно 15%, приблизительно 20%, приблизительно 25% или приблизительно 35% до приблизительно 55%, приблизительно 65%, приблизительно 75% или приблизительно 85%. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления содержание твердых частиц может составлять от приблизительно 25% до приблизительно 75%. Вязкость суспензии может составлять от приблизительно 1, приблизительно 10, приблизительно 25, приблизительно 50, приблизительно 100 или

приблизительно 250 до приблизительно 500, приблизительно 750, приблизительно 1000, приблизительно 2500 сантипуаз (сП) или более. Регулирование вязкости суспензии может способствовать улучшению образования капелек и образования сферических частиц. Вязкость суспензии можно оптимизировать или регулировать посредством выбора типа реагента и/или концентрации реагента. Оптимизация типа и концентрации диспергирующего вещества может также уменьшать вязкость суспензии. Диспергирующие вещества может быть выбрано на основании стоимости, доступности и эффективности уменьшения вязкости выбранной суспензии. Диспергирующие вещества, которые могут быть использованы для уменьшения вязкости суспензии, включают силикат натрия, полиакрилат аммония, полиметакрилат натрия, цитрат натрия, полисульфонат натрия и гексаметафосфат.

[0058] Суспензия в питающем резервуаре 702 может также содержать любой подходящий реагент, который будет реагировать с компонентом в коагуляционной жидкости в коагуляционном резервуаре 706, образуя полутвердое или нерастворимое соединение. Этот реагент может представлять собой или содержать моносахарид, дисахарид, полисахарид, лимонную кислоту, метилцеллюлозу, поливиниловый спирт, поливинилацетат или борат в форме текучих сред или любую их комбинацию или смесь. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления реагент представляет собой полисахарид, такой как альгинат натрия. Альгинат натрия представляет собой встречающийся в природе полисахарид, который является растворимым в воде в форме натриевой соли, но сшитым с образованием геля в форме кальциевой соли.

[0059] Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления реагент может представлять собой или содержать любой подходящий полимер или сополимер с механизмом двухвалентного обмена. Реагент может представлять собой или содержать полиэтиленоксид, этиленвинилацетатные сополимеры, полимеры и сополимеры карбоновых кислот, акрилатные полимеры и сополимеры и метакрилатные полимеры и сополимеры. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления реагент может представлять собой или содержать любой подходящий двухвалентный полимер или сополимер. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления реагент может представлять собой или содержать полималеиновую кислоту (РМА), полиакриловую кислоту (РАА) или любую их комбинацию. Например, реагент может представлять собой или содержать сополимер РМА:РАА. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления

реагент может содержать по меньшей мере часть любого их связующих материалов, описанных в настоящем документе.

[0060] Суспензия может содержать реагент в любых подходящих количествах. Суспензия может содержать реагент в концентрации, составляющей от приблизительно 0,01 мас.%, приблизительно 0,05 мас.%, приблизительно 0,1 мас.%, приблизительно 0,25 мас.%, приблизительно 0,5 мас.%, приблизительно 0,8 мас.%, приблизительно 1,2 мас.% или приблизительно 1,5 мас.% до приблизительно 1,8 мас.%, приблизительно 2 мас.%, приблизительно 2,5 мас.%, приблизительно 3 мас.%, приблизительно 4 мас.%, приблизительно 5 мас.%, приблизительно 6 мас.% или приблизительно 8 мас.%. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления суспензия содержит реагент в концентрации, которая может составлять от приблизительно 0,2 мас.% до приблизительно 4 мас.%, от приблизительно 0,4 мас.% до приблизительно 2,8 мас.%, от приблизительно 0,6 мас.% до приблизительно 2,4 мас.%, от приблизительно 0,8 мас.% до приблизительно 1,8 мас.% или от приблизительно 1,2 мас.% до приблизительно 1,6 мас.%.

[0061] Реагент может быть добавлен на любой подходящей стадии в систему, проиллюстрированную на фиг. 2. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления реагент может быть введен в систему, проиллюстрированную на фиг. 2, в любой точке до, в пределах или после измельчителя 105, глиносмесителя 110, резервуара 115, теплообменника 120, насосной системы 125 и питающего резервуара 702 для получения керамических частиц. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления реагент может быть введен в систему, проиллюстрированную на фиг. 2, в любой точке до коагуляционного резервуара 706 для получения керамических частиц.

[0062] Одна или несколько размольных мельниц и/или ситовых систем (не проиллюстрированы) могут быть установлены в одной или нескольких точках системы, проиллюстрированной на фиг. 2, перед введением суспензии в питающий резервуар 702, чтобы способствовать измельчению любого крупноразмерного содержащего оксид алюминия исходного материала на частицы заданного размера, подходящие для введения в питающий резервуар 702. Согласно определенным вариантам осуществления заданный размер составляет менее чем 230 меш. Согласно другим вариантам осуществления заданный размер составляет менее чем 325 меш, менее чем 270 меш, менее чем 200 меш или менее чем 170 меш. На заданный размер влияет способность предотвращения закупоривания сопла 704 конкретного типа и/или размера.

[0063] Если использована размольная система, в нее загружают размольную среду, подходящую для содействия измельчения исходного материала на частицы заданного

размера, подходящие для последующего введения через одно или несколько нагнетательных сопел флюидизатора. Если использована ситовая система, эта ситовая система предназначена для удаления частиц крупнее заданного размера из суспензии. Например, ситовая система может содержать одно или несколько сит, которые выбраны и расположены таким образом, чтобы просеивать суспензию и получать частицы мельче заданного размера.

[0064] Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления связующее вещество может быть введено в размольное устройство для получения по меньшей мере части реагента в суспензии. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления связующий материал может быть введен в размольное устройство в сухой форме и подвергнут размолу вместе с прокаленным керамическим исходным материалом. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления связующий материал может быть смешан или перемешан с прокаленным керамическим исходным материалом перед введением в размольное устройство. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления связующий материал может быть введен непосредственно в размольное устройство.

[0065] Смесь, которую производит размольное устройство, может быть введена в ситовую систему, которая может отсеивать или удалять частицы связующего вещества имеющий размер, составляющий приблизительно 50 микрон или более. Указанные крупные отделенные частицы связующего вещества могут быть возвращены в размольное устройство для повторного размолу на частицы меньшего размера.

[0066] Коагуляционный резервуар 706 может содержать коагуляционную жидкость, которая превращает в гель химический реагент в суспензии. Другими словами, коагуляционная жидкость может содержать любое подходящее коагуляционное вещество, которое превращает в гель реагент. Коагуляционное вещество может также представлять собой или содержать любой катионный материал, подходящий для ионного обмена с реагентом. Коагуляционное вещество может представлять собой или содержать вещество, имеющее двухзарядные катионы, трехзарядные катионы или катионы с более высоким зарядом. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления коагуляционное вещество может представлять собой или содержать одну или несколько солей кальция, магния, стронция, алюминия и/или железа. Например, коагуляционное вещество может представлять собой или содержать одно или несколько веществ, представляющих собой хлорид кальция, хлорид магния и. т. д. Коагуляционная жидкость может представлять собой или содержать водный раствор, содержащий коагуляционное вещество. Коагуляционная жидкость может содержать коагуляционное вещество в

концентрации, составляющей от приблизительно 0,01 мас.%, приблизительно 0,05 мас.%, приблизительно 0,1 мас.%, приблизительно 0,5 мас.%, приблизительно 1 мас.%, приблизительно 2 мас.% или приблизительно 4 мас.% до приблизительно 6 мас.%, приблизительно 8 мас.%, приблизительно 10 мас.%, приблизительно 15 мас.% или приблизительно 20 мас.% или более. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления коагуляционная жидкость для альгината натрия представляет собой раствор хлорида кальция в концентрации на уровне от 0,5% до 10% по массе.

[0067] Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления коагуляционная жидкость в коагуляционном резервуаре 706 может содержать коагуляционное вещество и/или восстановитель. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления суспензия, описанная в настоящем документе, может также содержать восстановитель.

[0068] Диаметр сопла 704, вязкость суспензии, содержание керамических частиц в суспензии, давление поступающей суспензии на сопло, а также частоту и амплитуду вибрации, создаваемой источником вибрации, регулируют для получения капелек, имеющих желательный размер. Указанные переменные параметры предпочтительно устанавливают на постоянном уровне, когда получают сферы, которые составляют партию гранул расклинивающего материала. Могут быть получены различные партии, содержащие гранулы различных размеров. Предпочтительно каждая партия содержит частицы, имеющие одинаковый размер (т. е. содержащиеся на одном сите, например, проходящие через сито 20 меш, но остающиеся на сите 25 меш). Давление, используемое для введения суспензии в сопло, регулируют для создания ламинарного потока через сопло. Питающее давление может находиться в диапазоне от 1 до 50 фунтов на квадратный дюйм. Частоту регулируют для каждого набора параметров суспензии таким образом, что резонанс устанавливается в потоке суспензии, которая выходит из сопла и затем образует сферические капельки. Частота может находиться в диапазоне от 10 до 20000 Гц. Давление и частоту итерационно оптимизируют для получения однородных сферических форм. Амплитуду регулируют для улучшения однородной формы получаемых сферических капелек. Скорость потока суспензии через сопло представляет собой функцию диаметра сопла, давления подачи суспензии и свойств суспензии, таких как вязкость и плотность. Например, для суспензий каолина и оксида алюминия, проходящих через сопла диаметром вплоть до 500 микрон скорость потока через одно сопло может находиться в диапазоне от 0,2 до 3 кг/ч, что соответствует массовому потоку, составляющему от приблизительно 1 до приблизительно 15 кг/(мм² × ч).

[0069] Расстояние между соплом 704 и поверхностью жидкости в коагуляционном резервуаре 706 выбирают таким образом, чтобы позволить каплям принимать сферическую форму перед достижением поверхности жидкости. Расстояние может составлять от 1 до 20 см, но, как правило, оно находится в диапазоне от 1 до 5 см, таким образом, чтобы уменьшать искажение формы капли при соударении с поверхностью жидкости и в результате этого исключить необходимость в газообразном реагенте, пенном слое или тангенциально направленном жидком реагенте перед поступлением капелек в коагуляционный резервуар 706. Химический реагент в каплях суспензии реагирует с коагуляционной жидкостью в коагуляционном резервуаре 706, и на каплях образуется полутвердая поверхность, которая способствует сохранению сферической формы и предотвращает агломерацию гранул. Предпочтительно продолжительность выдерживания гранул в коагуляционном резервуаре 706 является достаточной, чтобы позволить гранулам затвердевать в достаточной степени для предотвращения искажения сферической формы после их извлечения и высушивания, т. е. в полутвердом состоянии. Согласно некоторым вариантам осуществления гранулы могут падать в раствор коагуляционной жидкости, протекающий вертикально вверх, таким образом, чтобы задерживать осаждение частиц в жидкости для получения большей продолжительности выдерживания в коагуляционном резервуаре 706.

[0070] Необожженные гранулы, полученные с применением системы капельного литья, представленной на фиг. 2, можно промывать для удаления избытка коагуляционного вещества и направлять в другие устройства, такие как предварительное нагревательное устройство 165 и/или спекающее устройство 170.

[0071] Керамические частицы, описанные в настоящем документе, могут иметь любой подходящий состав. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления керамическая частица может представлять собой или содержать диоксид кремния и/или оксид алюминия в любых подходящих количествах. Согласно нескольким примерным вариантам осуществления керамическая частица содержит менее чем 80 мас.%, менее чем 60 мас.%, менее чем 40 мас.%, менее чем 30 мас.%, менее чем 20 мас.%, менее чем 10 мас.% или менее чем 5 мас.% диоксида кремния по отношению к полной массе керамической частицы. Согласно нескольким примерным вариантам осуществления керамическая частица содержит от приблизительно 0,1 мас.% до приблизительно 70 мас.% диоксида кремния, от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 60 мас.% диоксида кремния, от приблизительно 2,5 мас.% до приблизительно 50 мас.% диоксида кремния, от приблизительно 5 мас.% до приблизительно 40 мас.% диоксида кремния или от приблизительно 10 мас.% до приблизительно 30 мас.% диоксида кремния. Согласно

нескольким примерным вариантам осуществления керамическая частица содержит по меньшей мере приблизительно 30 мас.%, по меньшей мере приблизительно 50 мас.%, по меньшей мере приблизительно 60 мас.%, по меньшей мере приблизительно 70 мас.%, по меньшей мере приблизительно 80 мас.%, по меньшей мере приблизительно 90 мас.% или по меньшей мере приблизительно 95 мас.% оксида алюминия по отношению к полной массе керамической частицы. Согласно нескольким примерным вариантам осуществления керамическая частица включает от приблизительно 30 мас.% до приблизительно 99 мас.% оксида алюминия, от приблизительно 40 мас.% до приблизительно 95 мас.% оксида алюминия, от приблизительно 50 мас.% до приблизительно 90 мас.% оксида алюминия, от приблизительно 60 мас.% до приблизительно 95 мас.% оксида алюминия или от приблизительно 70 мас.% до приблизительно 90 мас.% оксида алюминия.

[0072] Согласно нескольким примерным вариантам осуществления керамические композиции, описанные в настоящем документе, содержат керамические частицы, которые являются практически круглыми и сферическими и имеют ситовый размер приблизительно в диапазоне от 6 и 270 меш США. Например, размер керамической частицы может быть выражен как показатель зернистости (GFN) в диапазоне от приблизительно 15 до приблизительно 300, или от приблизительно 30 до приблизительно 110, или от приблизительно 40 до приблизительно 70. Согласно таким примерам образец керамических частиц может быть просеян в лаборатории для разделения по размеру, например, промежуточные размеры между 20, 30, 40, 50, 70, 100, 140, 200 и 270 меш США, чтобы определить GFN. Корреляция между номером сита и GFN может быть определена согласно процедуре 106-87-S (Справочник по исследованию форм и кернов Американского общества литейщиков), которая известна обычным специалистам в данной области техники.

[0073] Керамические частицы могут иметь любой подходящий размер. Например, керамическая частица может иметь ситовой размер, составляющий по меньшей мере приблизительно 6 меш, по меньшей мере приблизительно 10 меш, по меньшей мере приблизительно 16 меш, по меньшей мере приблизительно 20 меш, по меньшей мере приблизительно 25 меш, по меньшей мере приблизительно 30 меш, по меньшей мере приблизительно 35 меш или по меньшей мере приблизительно 40 меш. Согласно нескольким примерным вариантам осуществления керамическая частица имеет ситовый размер, составляющий от приблизительно 6 меш, приблизительно 10 меш, приблизительно 16 меш или приблизительно 20 меш до приблизительно 25 меш, приблизительно 30 меш, приблизительно 35 меш, приблизительно 40 меш, приблизительно 45 меш, приблизительно 50 меш, приблизительно 70 меш,

приблизительно 100 меш, приблизительно 140 меш, приблизительно 170 меш или приблизительно 200 меш. Согласно нескольким примерным вариантам осуществления керамическая частица имеет ситовый размер от приблизительно 4 меш до приблизительно 120 меш, от приблизительно 8 меш до приблизительно 170 меш, от приблизительно 10 меш до приблизительно 60 меш, от приблизительно 16 меш до приблизительно 20 меш, от приблизительно 20 меш до приблизительно 40 меш или от приблизительно 25 меш до приблизительно 35 меш.

[0074] Керамические частицы, описанные в настоящем документе, могут иметь любую подходящую форму. Керамические частицы могут быть практически круглыми, цилиндрическими, квадратными, прямоугольными, эллиптическими, овальными, яйцеобразными или шарообразными. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления керамические частицы являются практически круглыми и сферическими. Керамические частицы могут иметь среднее значение сферичности, составляющее приблизительно 0,5 или более, приблизительно 0,7 или более, приблизительно 0,8 или более, или приблизительно 0,9 или более согласно таблице Крумбейна-Слосса. Керамические частицы могут иметь среднее значение округлости, составляющее приблизительно 0,5 или более, приблизительно 0,7 или более, приблизительно 0,8 или более, или приблизительно 0,9 или более согласно таблице Крумбейна-Слосса.

[0075] Керамические частицы могут иметь любую подходящую плотность. Керамические частицы могут иметь плотность, составляющую по меньшей мере приблизительно $1,5 \text{ г/см}^3$, по меньшей мере приблизительно $1,7 \text{ г/см}^3$, по меньшей мере приблизительно $1,9 \text{ г/см}^3$, по меньшей мере приблизительно $2,1 \text{ г/см}^3$, по меньшей мере приблизительно $2,3 \text{ г/см}^3$, по меньшей мере приблизительно $2,5 \text{ г/см}^3$, по меньшей мере приблизительно $2,7 \text{ г/см}^3$, по меньшей мере приблизительно 3 г/см^3 , по меньшей мере приблизительно $3,3 \text{ г/см}^3$ или по меньшей мере приблизительно $3,5 \text{ г/см}^3$. Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления керамические частицы могут иметь плотность, составляющую менее чем 4 г/см^3 , менее чем $3,5 \text{ г/см}^3$, менее чем 3 г/см^3 , менее чем $2,75 \text{ г/см}^3$, менее чем $2,5 \text{ г/см}^3$ или менее чем $2,25 \text{ г/см}^3$. Например, керамические частицы могут иметь плотность, составляющую от приблизительно $1,6 \text{ г/см}^3$ до приблизительно $3,5 \text{ г/см}^3$, от приблизительно $1,8 \text{ г/см}^3$ до приблизительно $3,2 \text{ г/см}^3$, от приблизительно $2,0 \text{ г/см}^3$ до приблизительно $2,7 \text{ г/см}^3$, от приблизительно $2,1 \text{ г/см}^3$ до приблизительно $2,4 \text{ г/см}^3$ или от приблизительно $2,2 \text{ г/см}^3$ до приблизительно $2,6 \text{ г/см}^3$.

[0076] Керамические частицы могут иметь любую подходящую насыпную плотность или плотность упаковки. Согласно одному или нескольким примерным

вариантам осуществления керамические частицы имеют насыпную плотность, составляющую менее чем 3 г/см^3 , менее чем $2,5 \text{ г/см}^3$, менее чем $2,2 \text{ г/см}^3$, менее чем 2 г/см^3 , менее чем $1,8 \text{ г/см}^3$, менее чем $1,6 \text{ г/см}^3$ или менее чем $1,5 \text{ г/см}^3$. Керамические частицы могут иметь насыпную плотность, составляющую от приблизительно 1 г/см^3 , приблизительно $1,15 \text{ г/см}^3$, приблизительно $1,25 \text{ г/см}^3$, приблизительно $1,35 \text{ г/см}^3$ или приблизительно $1,45 \text{ г/см}^3$ до приблизительно $1,5 \text{ г/см}^3$, приблизительно $1,6 \text{ г/см}^3$, приблизительно $1,75 \text{ г/см}^3$, приблизительно $1,9 \text{ г/см}^3$, или приблизительно $2,1 \text{ г/см}^3$ или более. Например, керамические частицы могут иметь насыпную плотность, составляющую от приблизительно $1,3 \text{ г/см}^3$ до приблизительно $1,8 \text{ г/см}^3$, от приблизительно $1,35 \text{ г/см}^3$ до приблизительно $1,65 \text{ г/см}^3$ или от приблизительно $1,5 \text{ г/см}^3$ до приблизительно $1,9 \text{ г/см}^3$.

[0077] Керамические частицы могут иметь любую подходящую поверхностную шероховатость, измеряемую в соответствии со способом, раскрытым в патентах США №№ 8,865,631, 8,883,693 и 9,175,210. Керамические частицы могут иметь поверхностную шероховатость, составляющую менее чем 5 мкм , менее чем 4 мкм , менее чем 3 мкм , менее чем $2,5 \text{ мкм}$, менее чем 2 мкм , менее чем $1,5 \text{ мкм}$ или менее чем 1 мкм . Например, керамические частицы могут иметь поверхностную шероховатость, составляющую от приблизительно $0,1 \text{ мкм}$ до приблизительно $4,5 \text{ мкм}$, от приблизительно $0,4 \text{ мкм}$ до приблизительно $3,5 \text{ мкм}$ или от приблизительно $0,8 \text{ мкм}$ до приблизительно $2,8 \text{ мкм}$.

[0078] Попадание множества керамических частиц со скоростью увлекающего газа в плоскую мишень из низкоуглеродистой стали может приводить к эрозионному воздействию на материал мишени. Попадание увлеченных газом керамических частиц со скоростью, составляющей приблизительно $160 \text{ метров в секунду (м/с)}$, в плоскую мишень из низкоуглеродистой стали может приводить к эрозионному воздействию, составляющему потерю приблизительно $0,01 \text{ миллиграмма массы плоской мишени}$ из низкоуглеродистой стали на килограмм расклинивающего наполнителя, вступающего в контакт с мишенью (мг/кг), приблизительно $0,05 \text{ мг/кг}$, приблизительно $0,1 \text{ мг/кг}$, приблизительно $0,5 \text{ мг/кг}$, приблизительно 1 мг/кг , или приблизительно 2 мг/кг до приблизительно 5 мг/кг , приблизительно 7 мг/кг , приблизительно 10 мг/кг , приблизительно 12 мг/кг или приблизительно 15 мг/кг . Попадание увлеченных газом керамических частиц со скоростью, составляющей приблизительно 200 м/с , в плоскую мишень из низкоуглеродистой стали может приводить к эрозионное воздействие, составляющему приблизительно $0,01 \text{ мг/кг}$, приблизительно $0,05 \text{ мг/кг}$, приблизительно $0,1 \text{ мг/кг}$, приблизительно $0,5 \text{ мг/кг}$, приблизительно 1 мг/кг , или приблизительно 2 мг/кг до приблизительно 5 мг/кг , приблизительно 7 мг/кг , приблизительно 10 мг/кг ,

приблизительно 12 мг/кг или приблизительно 15 мг/кг. Попадание увлеченных газом керамических частиц со скоростью, составляющей приблизительно 260 м/с, в плоскую мишень из низкоуглеродистой стали может приводить к эрозионному воздействию, составляющему от приблизительно 1 мг/кг, приблизительно 5 мг/кг, приблизительно 10 мг/кг, приблизительно 20 мг/кг, приблизительно 40 мг/кг или приблизительно 60 мг/кг до приблизительно 65 мг/кг, приблизительно 70 мг/кг, приблизительно 80 мг/кг, приблизительно 90 мг/кг или приблизительно 100 мг/кг.

[0079] Керамические частицы могут иметь любую подходящую пористость. Керамические частицы могут иметь внутреннюю взаимосвязанную пористость от приблизительно 1%, приблизительно 2%, приблизительно 4%, приблизительно 6%, приблизительно 8%, приблизительно 10%, приблизительно 12% или приблизительно 14% до приблизительно 18%, приблизительно 20%, приблизительно 22%, приблизительно 24%, приблизительно 26%, приблизительно 28%, приблизительно 30%, приблизительно 34%, приблизительно 38%, приблизительно 45%, приблизительно 55%, приблизительно 65% или приблизительно 75% или более. Согласно нескольким примерным вариантам осуществления внутренняя взаимосвязанная пористость керамических частиц составляет от приблизительно 5% до приблизительно 75%, от приблизительно 5% до приблизительно 15%, от приблизительно 10% до приблизительно 30%, от приблизительно 15% до приблизительно 35%, от приблизительно 25% до приблизительно 45%, от приблизительно 30% до приблизительно 55% или от приблизительно 35% до приблизительно 70%.

[0080] Керамические частицы, описанные в настоящем документе, могут быть использованы в любых подходящих приложениях. В примерном способе разрыва подземного пласта гидравлическую текучую среду нагнетают в пласт при достаточных значениях скорости и давления для открытия в нем разрыва, и текучую среду, содержащую керамические частицы, получаемые одним или несколькими из способов согласно описанию в настоящем документе и имеющие одно или несколько из свойств согласно описанию в настоящем документе, нагнетают в разрыв, чтобы расклинивать разрыв и сохранять его в открытом состоянии.

[0081] Согласно примерному способу гравийной набивки ствола скважины текучую среду, содержащую керамические частицы, полученные одним или несколькими из способов согласно описанию в настоящем документе и имеющие одно или несколько из свойств согласно описанию в настоящем документе, вводят в ствол скважины, чтобы обеспечить гравийную набивку в области гравийной набивки ствола скважины.

[0082] Согласно одному или нескольким примерным вариантам осуществления керамические частицы, полученные одним или несколькими из способов согласно

описанию в настоящем документе и имеющие одно или несколько из свойства согласно описанию в настоящем документе, являются пригодными для применения в качестве литейной среды, очищающей среды и/или размольной среды.

[0083] Приведенное выше описание и варианты осуществления предназначены для иллюстрации настоящего изобретения, но не ограничивают его. Следует понимать, что настоящее изобретение может быть подвергнуто разнообразным модификациям, не выходящим за пределы его идеи или объема.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения спеченных керамических частиц, включающий:

получение водной суспензии, включающей содержащий оксид алюминия исходный материал и связующее вещество, содержащее непереработанный растительный материал;

распыление суспензии для получения капелек;

покрытие каплями затравочных частиц, содержащих оксид алюминия, для получения необожженных гранул; и

спекание по меньшей мере части необожженных гранул при температуре от 1000°C до 1650°C в течение от приблизительно 5 минут до приблизительно 90 минут для получения спеченных керамических частиц.

2. Способ по п. 1, в котором содержащий оксид алюминия исходный материал содержит от приблизительно 40 мас.% до приблизительно 99 мас.% оксида алюминия по отношению к полной массе содержащего оксид алюминия исходного материала.

3. Способ по п. 1, в котором содержащий оксид алюминия исходный материал содержит боксит, каолин, каолинит, шлак или летучую золу.

4. Способ по п. 1, в котором непереработанный растительный материал представляет собой непереработанный крахмалсодержащий растительный материал, выбранный из группы, которую составляют ячмень, рожь, пшеница, гречиха, кукуруза, рис, горох, шелуха, рисовая шелуха, кукурузная шелуха, пшеничная шелуха, лузга гречихи, мякина, просо прутьевидное, сено и любые их смеси.

5. Способ по п. 1, в котором спеченные керамические частицы имеют насыпную плотность, составляющую менее чем 3 г/см³.

6. Способ по п. 1, в котором получение водной суспензии включает:

введение содержащего оксид алюминия исходного материала и связующего вещества в измельчитель для получения обработанного исходного материала, включающего смесь содержащего оксид алюминия исходного материала и связующего вещества и имеющего уменьшенные размеры частиц; и

введение обработанного исходного материала и воды в глиносмеситель для получения водной суспензии.

7. Способ по п. 1, в котором получение водной суспензии включает:

введение содержащего оксид алюминия исходного материала, связующего вещества и воды в глиносмеситель для получения водной суспензии.

8. Способ по п. 1, в котором спеченные керамические частицы представляют собой расклинивающий наполнитель, литейную среду, очищающую среду или размольную среду.

9. Способ получения спеченных керамических частиц, включающий:

введение прокаленного содержащего оксид алюминия исходного материала в размольное устройство;

введение связующего вещества, содержащего непереработанный растительный материал, в размольное устройство;

размол прокаленного содержащего оксид алюминия исходного материала со связующим веществом для получения сухой гомогенной смеси частиц, имеющей средний размер частиц, составляющий менее чем приблизительно 15 микрон;

введение воды в размольное устройство для получения необожженных гранул; и

спекание по меньшей мере части необожженных гранул при температуре от 1250°C до 1550°C в течение от приблизительно 4 минут до приблизительно 20 минут для получения спеченных керамических частиц.

10. Способ по п. 9, в котором содержащий оксид алюминия исходный материал содержит от приблизительно 40 мас.% до приблизительно 99 мас.% оксида алюминия по отношению к полной массе содержащего оксид алюминия исходного материала.

11. Способ по п. 9, в котором содержащий оксид алюминия исходный материал содержит боксит, каолин, каолинит, шлак или летучую золу.

12. Способ по п. 9, в котором непереработанный растительный материал представляет собой непереработанный крахмалсодержащий растительный материал, выбранный из группы, которую составляют ячмень, рожь, пшеница, гречиха, кукуруза, рис, горох, шелуха, рисовая шелуха, кукурузная шелуха, пшеничная шелуха, лузга гречихи, мякина, просо прутьевидное, сено и любые их смеси.

13. Способ по п. 9, в котором спеченные керамические частицы имеют насыпную плотность, составляющую менее чем 3 г/см³.

14. Способ по п. 9, в котором спеченные керамические частицы представляют собой расклинивающий наполнитель, литейную среду, очищающую среду или размольную среду.

15. Необожженная гранула для переработки в спеченную керамическую частицу, причем необожженная гранула содержит:

воду;

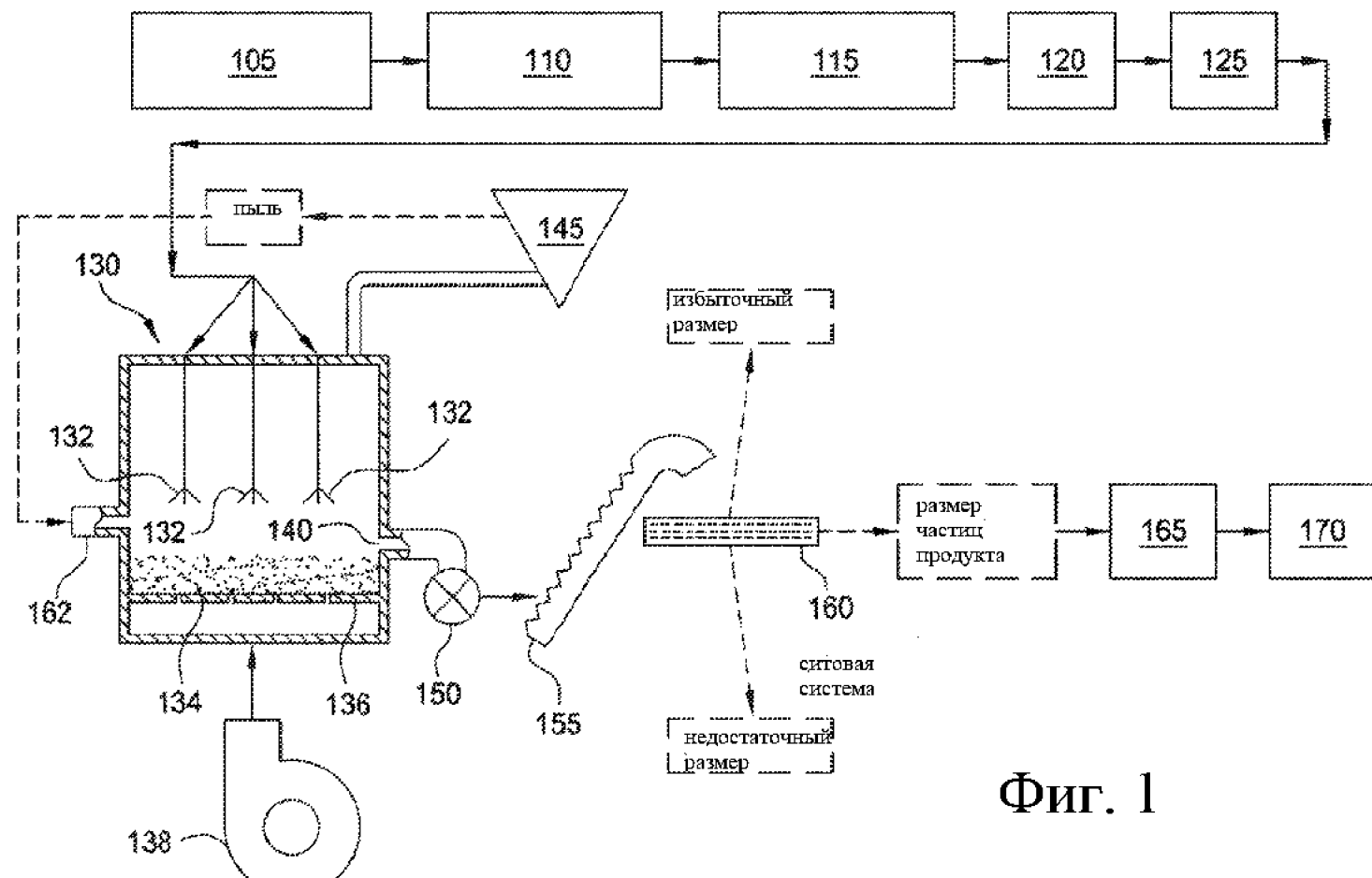
содержащий оксид алюминия исходный материал; и

непереработанный крахмалсодержащий растительный материал.

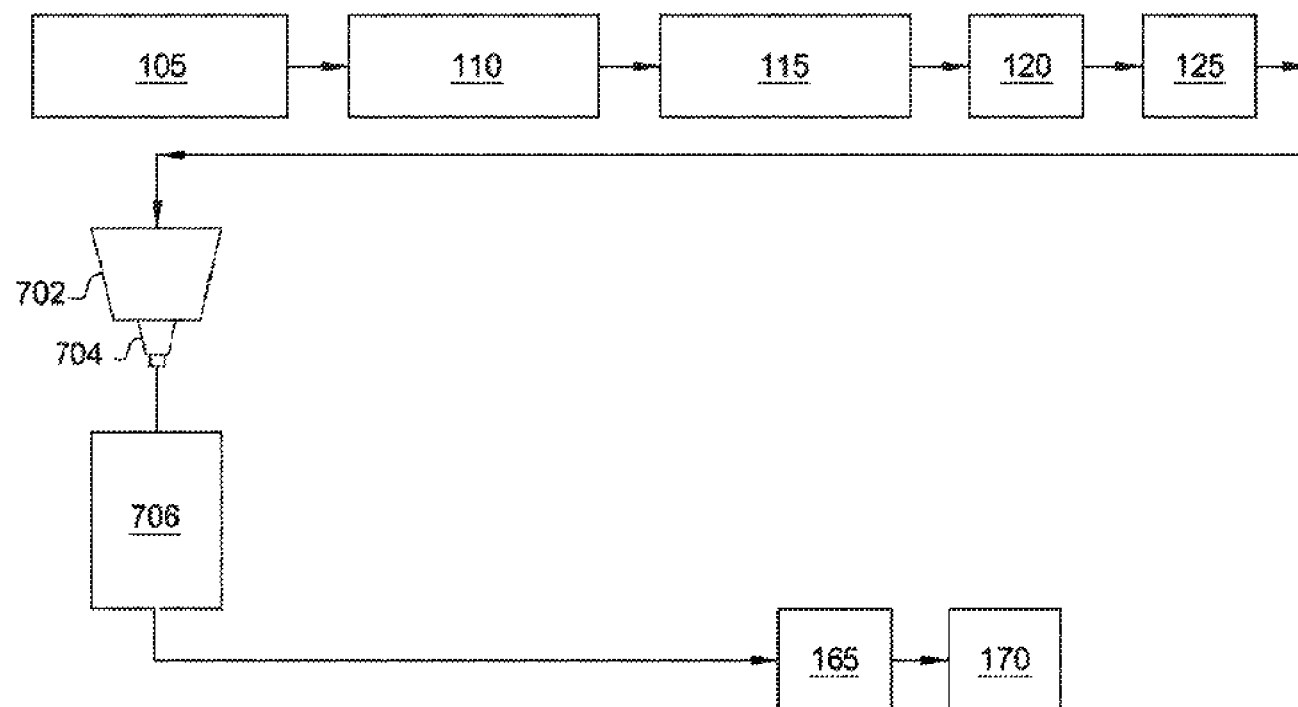
16. Необожженная гранула по п. 15, в которой содержащий оксид алюминия исходный материал содержит боксит, каолин, каолинит, шлак или летучую золу.

17. Необожженная гранула по п. 15, причем спеченная керамическая частица представляет собой расклинивающий наполнитель, литейную среду, очищающую среду, или размольную среду.

18. Необожженная гранула по п. 15, причем непереработанный крахмалсодержащий растительный материал выбран из группы, которую составляют ячмень, рожь, пшеница, гречиха, кукуруза, рис, горох, шелуха, рисовая шелуха, кукурузная шелуха, пшеничная шелуха, лузга гречихи, мякина, просо прутьевидное, сено и любые их смеси.



Фиг. 1



Фиг. 2