

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034772**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.03.18

(51) Int. Cl. **E21B 43/267 (2006.01)**

(21) Номер заявки
201790633

(22) Дата подачи заявки
2015.09.17

**(54) ПРОПИТАННЫЙ И СОДЕРЖАЩИЙ ПОКРЫТИЕ РАСКЛИНИВАЮЩИЙ
НАПОЛНИТЕЛЬ, СОДЕРЖАЩИЙ СРЕДСТВА ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ, И
СПОСОБЫ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ**

(31) **62/051,719**

(56) US-A-5964291
US-A1-20140162911
US-A1-20140262247
WO-A1-2014052459
US-A1-20120279703

(32) **2014.09.17**

(33) **US**

(43) **2017.07.31**

(86) **PCT/US2015/050759**

(87) **WO 2016/085559 2016.06.02**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КАРБО КЕРАМИКС, ИНК. (US)

(72) Изобретатель:
**Дюнкель Роберт, Коннер Марк,
Каннан Чад, Ропер Тодд, Леже
Джошуа, Лиенг Тху, Кэди Дэниэл (US),
Рид Питер А. (GB)**

(74) Представитель:
**Лыу Т.Н., Угрюмов В.М., Гизатуллина
Е.М., Глухарёва А.О., Дементьев
В.Н., Карпенко О.Ю., Клюкин В.А.,
Строкова О.В., Христофоров А.А.
(RU)**

(57) В документе раскрыты композиции расклинивающего наполнителя и способы их применения. В частности, в документе раскрыта композиция расклинивающего наполнителя для применения при гидравлическом разрыве. Композиция расклинивающего наполнителя может содержать множество частиц и по меньшей мере одну частицу из множества частиц, содержащую химическое средство для обработки. По меньшей мере одна частица характеризуется длительной проницаемостью, измеренной согласно ISO 13503-5 при 7500 фунтах/кв. дюйм, по меньшей мере около 10 Д. По меньшей мере одно химическое средство для обработки может отделяться по меньшей мере от одной частицы при нахождении внутри трещины в подземном пласте через некоторый период времени.

034772 B1

034772 B1

Область техники

Изобретение относится к расклинивающему наполнителю, содержащему химическое средство для обработки, для увеличения темпа добычи и суммарной добычи из нефтяной или газовой скважины.

Изобретение также относится к способам оценки эффективности и режимов обработки для интенсификации притока при гидравлическом разрыве пласта в нефтяных или газовых скважинах при помощи расклинивающего наполнителя, содержащего маркер (трассер).

Уровень техники

Нефть и природный газ получают из скважин, имеющих пористые и проницаемые подземные пласты. Пористость пласта обеспечивает хранение нефти и газа в пласте, а проницаемость пласта обеспечивает перемещение жидкой нефти или газа через пласт. Проницаемость пласта важна для обеспечения течения нефти и газа в место, где их можно выкачать из скважины. Иногда нефть или газ удерживаются в пласте, имеющем недостаточную проницаемость для рентабельного извлечения нефти и газа. В других случаях при работе скважины проницаемость пласта падает до такой степени, что дальнейшее извлечение становится нерентабельным. В таких случаях необходимо разрывать пласт и расклинивать разрыв в открытом состоянии посредством расклинивающего материала или расклинивающего наполнителя. Такой разрыв обычно выполняют при помощи гидравлического давления, и расклинивающий материал или расклинивающий наполнитель представляет собой материал в виде частиц, такой как песок, стеклянные шарики или керамические частицы, которые вносятся в разрыв посредством жидкости.

В ходе добычи в нефтяной и газовой скважинах часто образуются отложения и/или происходит запарафинивание, что может снижать производительность скважины.

Многие типы химических средств для обработки использовались для предотвращения образования отложений и/или запарафинивания. Одна техника доставки таких химических средств для обработки в скважину включает пропитку частиц пористого керамического расклинивающего наполнителя химическим средством для обработки. Во многих случаях химическое средство для обработки следует сначала растворять в водном, органическом или неорганическом растворителе для облегчения введения химического средства для обработки в частицы пористого керамического расклинивающего наполнителя. Однако, если химическое средство для обработки слишком вязкое, это может приводить к тому, что более низкие эффективные количества химического средства для обработки присутствуют в пропитанном расклинивающим наполнителе, чем желательно, или к неравномерной или вообще неэффективной пропитке. Растворение химического средства для обработки в растворителе также является дополнительной стадией, которая может быть капиталоемкой и времязатратной.

Маркеры (трассеры) также использовали применительно к гидравлическому разрыву для получения некоторых типов диагностической информации о расположении и ориентации трещины. Маркеры для гидравлического разрыва были связаны с различными материалами-носителями в виде частиц, из которых сам маркер выделялся после помещения в созданную гидроразрывом трещину. Эти маркерные частицы часто состоят из вещества-маркера и носителя, причем носитель состоит из крахмалистых или полимерных материалов. Носители, такие как крахмалистые или полимерные материалы, являются слабыми материалами, которые при добавлении в расклинивающий наполнитель в созданной гидроразрывом трещине могут отрицательно влиять на проводимость. Кроме того, плотности крахмалистых или полимерных материалов-носителей не равны плотности расклинивающих наполнителей, обычно используемых при гидравлическом разрыве, что приводит к расслоению по плотности, что может привести к неравномерному распределению маркерных химических веществ в созданной гидроразрывом трещине.

Таким образом, необходим способ добавления химического средства для обработки в частицы расклинивающего наполнителя без необходимости в растворителе. Также необходим носитель для маркера, который не отделяется от расклинивающего наполнителя при добавлении в подземную среду и не влияет отрицательно на проводимость.

Краткое описание чертежей

Изобретение можно лучше понять со ссылкой на следующее описание и приложенные графические материалы, которые используются для иллюстрации вариантов осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 1 представляет поперечное сечение расклинивающего наполнителя с покрытием, содержащего химическое средство для обработки, расположенное между покрытием и частицей расклинивающего наполнителя, согласно некоторым типичным вариантам осуществления, описанным в настоящем документе;

фиг. 2 - поперечное сечение расклинивающего наполнителя с покрытием, содержащего химическое средство для обработки, диспергированное в покрытии, согласно некоторым типичным вариантам осуществления, описанным в настоящем документе;

фиг. 3 - поперечное сечение инкапсулированного расклинивающего наполнителя с разлагаемой, непроницаемой оболочкой, инкапсулирующей расклинивающий наполнитель с покрытием, причем расклинивающий наполнитель с покрытием содержит химическое средство для обработки, пропитывающее частицы пористого расклинивающего наполнителя, согласно некоторым типичным вариантам осуществления, описанным в настоящем документе;

фиг. 4 - поперечное сечение инкапсулированного расклинивающего наполнителя с разлагаемой, не-

проницаемой оболочкой, инкапсулирующей расклинивающий наполнитель без покрытия, причем расклинивающий наполнитель без покрытия содержит химическое средство для обработки, пропитывающее частицы пористого расклинивающего наполнителя, согласно некоторым типичным вариантам осуществления, описанным в настоящем документе;

фиг. 5 - поперечное сечение инкапсулированного расклинивающего наполнителя с разлагаемой, непроницаемой оболочкой, инкапсулирующей расклинивающий наполнитель с покрытием, причем расклинивающий наполнитель с покрытием содержит химическое средство для обработки, расположенное между смолистым покрытием и частицей расклинивающего наполнителя, согласно некоторым типичным вариантам осуществления, описанным в настоящем документе;

фиг. 6 - графическое изображение сравнения проницаемости для легкого керамического расклинивающего наполнителя, керамического расклинивающего наполнителя средней плотности и керамического расклинивающего наполнителя высокой плотности;

фиг. 7 - графическое изображение длительной проницаемости стандартного непористого легкого керамического расклинивающего наполнителя и легкого пористого керамического расклинивающего наполнителя (при пористости 25%);

фиг. 8 изображает вид в перспективе типичной сборки гидрогеологического фильтра с гравийной набивкой, содержащей набивку из расклинивающего наполнителя, согласно некоторым типичным вариантам осуществления, описанным в настоящем документе;

фиг. 9 - поперечное сечение гидрогеологического фильтра с гравийной набивкой, взятое по линии 8-8 фиг. 8;

фиг. 10 - поперечное сечение сборки с емкостью, помещенной в трубу;

фиг. 11 - поперечное сечение с торца емкости, показанной на фиг. 10;

фиг. 12 - вид в перспективе емкости, показанной на фиг. 10 и 11;

фиг. 13 представляет график профиля элюирования для примера 1 относительно DTPMP (диэтилен-триаминпента(метиленфосфоновой кислоты)) в частях на миллион (ppm), выделяющейся в зависимости от времени, для пористого керамического расклинивающего наполнителя, пропитанного DTPMP и инкапсулированного различными покрытиями;

фиг. 14 - график профиля элюирования для примера 2 относительно частей на миллион DTPMP, выделяющейся в зависимости от времени, для пористого керамического расклинивающего наполнителя, пропитанного DTPMP и инкапсулированного различными покрытиями;

фиг. 15 - график профиля элюирования для примера 3 относительно частей на миллион DTPMP, выделяющейся в зависимости от времени, для пористого керамического расклинивающего наполнителя, пропитанного DTPMP и инкапсулированного различными покрытиями;

фиг. 16 - график профиля элюирования для примера 4 относительно частей на миллион DTPMP, выделяющейся в зависимости от времени, для пористого керамического расклинивающего наполнителя, пропитанного DTPMP и инкапсулированного с разлагаемой оболочкой различной толщины или без нее.

Подробное описание изобретения

В следующем описании изложен ряд конкретных подробностей. Однако следует понимать, что варианты осуществления настоящего изобретения можно осуществлять на практике без этих конкретных подробностей. В других случаях хорошо известные конструкции и техники не были показаны или описаны подробно, чтобы не затруднять понимание данного описания. Кроме того, при использовании в настоящем документе выражение "типично" предназначено для обозначения того, что служит в качестве иллюстрации или примера и не предназначено для указания предпочтения.

Выражение "кажущаяся плотность" при использовании в документе представляет собой массу на единицу объема (граммы на кубический сантиметр) частиц, включая внутреннюю пористость. Значения кажущейся плотности, данные в настоящем документе, были определены по закону Архимеда для вытеснения жидкостью (водой) согласно API RP60 способом, который хорошо известен специалистам в данной области техники. Для целей данного раскрытия способы тестирования характеристик расклинивающего наполнителя касательно кажущейся плотности являются стандартными тестами Американского института нефти, которые обычно проводят для образцов расклинивающего наполнителя. Кроме того, при использовании в настоящем документе выражение "типично" предназначено для обозначения того, что служит в качестве иллюстрации или примера и не предназначено для указания предпочтения.

Выражение "проводимость" при использовании в настоящем документе определено как произведение ширины созданной трещины и проницаемости расклинивающего наполнителя, который остается в трещине.

Выражение "расклинивающий наполнитель высокой плотности" при использовании в настоящем документе означает расклинивающий наполнитель с кажущейся плотностью более 3,4 г/см³.

Выражение "расклинивающий наполнитель средней плотности" при использовании в настоящем документе означает расклинивающий наполнитель с кажущейся плотностью от около 3,1 до 3,4 г/см³.

Выражение "внутренняя взаимосвязанная пористость" при использовании в настоящем документе определено как процент объема пор или пространство объема пор относительно общего объема пористой керамической частицы.

Выражение "легкий расклинивающий наполнитель" при использовании в настоящем документе означает расклинивающий наполнитель с кажущейся плотностью менее 3,0 г/см³.

Выражение "разлагаемый" при использовании в настоящем документе означает способность химического вещества или покрытия реагировать до растворения или разложения на более мелкие компоненты при одном или более скважинных условиях.

Выражение "пропитывать" при использовании в настоящем документе означает впрыск, присоединение, введение или включение иным образом материала в пористый носитель, такой как пористое керамическое вещество.

Выражение "керамический" при использовании в настоящем документе означает любой неметаллический неорганический твердый материал.

Выражение "керамический расклинивающий наполнитель" при использовании в настоящем документе означает любую искусственную или синтетическую керамическую частицу(ы).

Выражение "расклинивающий наполнитель" при использовании в настоящем документе означает материал, который содержит одну или более (например, десятки, сотни, тысячи, миллионы или более) отдельных частиц или элементов расклинивающего наполнителя.

Раскрыта частица расклинивающего наполнителя, содержащая одно или более химических средств для обработки, для применения при гидравлическом разрыве. Одно или более химических средств для обработки могут быть расположены на, присоединены к, ими может быть пропитана, они могут быть объединены или иным образом содержаться на частице расклинивающего наполнителя или в ней для получения расклинивающего наполнителя, содержащего одно или более химических средств для обработки, также называемого содержащая химические средства для обработки частица расклинивающего наполнителя. Частица расклинивающего наполнителя может также представлять собой керамическую частицу или содержать ее. Керамическая частица может включать песок, пористый керамический расклинивающий наполнитель и непористый керамический расклинивающий наполнитель. Содержащая химическое средство для обработки частица расклинивающего наполнителя может иметь покрытие из смолистого материала. Содержащая химические средства для обработки частица расклинивающего наполнителя может также не иметь покрытия.

Также в настоящем документе раскрыты инкапсулированные частицы расклинивающего наполнителя, содержащие одно или более химических средств для обработки, для применения при гидравлическом разрыве. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления инкапсулированные частицы расклинивающего наполнителя могут включать содержащие химическое средство для обработки частицы расклинивающего наполнителя, которые имеют покрытие или инкапсулированы в разлагаемом наружном покрытии, слое или оболочке. Эта разлагаемая наружная оболочка или разлагаемая оболочка может временно изолировать содержащие химическое средство для обработки частицы расклинивающего наполнителя от окружающей жидкости, например, жидкости для гидроразрыва, для предотвращения преждевременного высвобождения химического средства для обработки в жидкость для гидроразрыва, например.

Также раскрыта композиция сложного расклинивающего наполнителя для применения при гидравлическом разрыве. Сложный керамический расклинивающий наполнитель может содержать часть частиц с покрытием и часть частиц без покрытия, причем часть частиц с покрытием содержит химическое средство для обработки. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления проницаемость и проводимость композиции сложного расклинивающего наполнителя, по меньшей мере, равны проницаемости и проводимости части частиц с покрытием отдельно. Кроме того, согласно одному или более типичным вариантам осуществления проницаемость и проводимость части частиц с покрытием отдельно как минимум равны проницаемости и проводимости композиции сложного расклинивающего наполнителя. Сложный керамический расклинивающий наполнитель может также содержать часть инкапсулированных частиц расклинивающего наполнителя и часть частиц расклинивающего наполнителя, не содержащих химическое средство для обработки, причем часть инкапсулированных частиц расклинивающего наполнителя содержит химическое средство для обработки. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления проницаемость и проводимость композиции сложного расклинивающего наполнителя, по меньшей мере, равны проницаемости и проводимости части инкапсулированных частиц расклинивающего наполнителя отдельно. Кроме того, согласно одному или более типичным вариантам осуществления проницаемость и проводимость части инкапсулированных частиц расклинивающего наполнителя отдельно как минимум равны проницаемости и проводимости композиции сложного расклинивающего наполнителя.

Согласно одному или более типичным вариантам осуществления раскрыта другая композиция сложного керамического расклинивающего наполнителя для использования при гидравлическом разрыве. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления сложный керамический расклинивающий наполнитель содержит часть непористых частиц и часть пористых керамических частиц, причем пористые керамические частицы пропитаны или иным образом содержат химическое средство для обработки. Кроме того, согласно одному или более типичным вариантам осуществления проницаемость и проводимость композиции сложного керамического расклинивающего наполнителя, по меньшей мере,

равны проницаемости и проводимости части непористых частиц отдельно.

Часть в виде частиц или частицы расклинивающего наполнителя могут представлять собой керамический расклинивающий наполнитель, песок, песок со смолистым покрытием, пластмассовые шарики, стеклянные шарики и другие керамические или покрытые смолой расклинивающие наполнители. Такие частицы расклинивающего наполнителя можно получать согласно любому подходящему способу, включая, помимо прочего, непрерывное мелкодисперсное разбрызгивание, распылительное ожигание, капельное литье, распылительную сушку или прессование. Подходящие частицы расклинивающего наполнителя и способы производства раскрыты в патентах США № 4068718, 4427068, 4440866, 5188175, 7036591, 8865631 и 8883693, публикации патентной заявки США № 2012/0227968 и патентных заявках США № 14/502483 и 14/802761, полное раскрытие которых включено в настоящий документ ссылкой.

Фиг. 1 представляет поперечное сечение расклинивающего наполнителя 100 с покрытием, содержащего химическое средство 102 для обработки, расположенное между покрытием 104 и частицей 106 расклинивающего наполнителя, согласно одному или более вариантам осуществления. Слой 108 химического средства 102 для обработки можно формировать между покрытием 104 и частицей 106 расклинивающего наполнителя. Например, слой 108 химического средства 102 для обработки может окружать и/или быть осажден на наружной поверхности 107 частицы 106 расклинивающего наполнителя. Слой 108 химического средства 102 для обработки может покрывать или охватывать по меньшей мере около 10%, по меньшей мере около 30%, по меньшей мере около 50%, по меньшей мере около 70%, по меньшей мере около 90%, по меньшей мере около 95% или по меньшей мере около 99% всей площади наружной поверхности частицы 106 расклинивающего наполнителя. Например, слой 108 химического средства 102 для обработки может покрывать или охватывать около 100% всей площади наружной поверхности частицы 106 расклинивающего наполнителя. Покрытие 104 может покрывать или охватывать по меньшей мере около 10%, по меньшей мере около 30%, по меньшей мере около 50%, по меньшей мере около 70%, по меньшей мере около 90%, по меньшей мере около 95% или по меньшей мере около 99% всей площади наружной поверхности слоя 108 химического средства 102 для обработки, расположенного на частице 106 расклинивающего наполнителя. Например, покрытие 104 может покрывать или охватывать около 100% всей площади наружной поверхности частицы 106 расклинивающего наполнителя, которая покрыта или охвачена слоем 108 химического средства 102 для обработки, например слой 108 расположен между частицей 106 и покрытием 104. Покрытие 104 может содержать любой подходящий смолистый материал и/или эпоксидный смолистый материал, как раскрыто в настоящем документе. Покрытие 104 может быть разлагаемым или неразлагаемым.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления химическое средство 102 для обработки находится на частице 106 расклинивающего наполнителя в любом подходящем количестве. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления расклинивающий наполнитель 100 с покрытием содержит по меньшей мере около 0,01 мас.%, по меньшей мере около 0,1 мас.%, по меньшей мере около 0,5 мас.%, по меньшей мере около 1 мас.%, по меньшей мере около 2 мас.%, по меньшей мере около 4 мас.%, по меньшей мере около 6 мас.% или по меньшей мере около 10 мас.% химического средства 102 для обработки в пересчете на общую массу расклинивающего наполнителя 100 с покрытием. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления покрытие 104 находится на частице 106 расклинивающего наполнителя в любом подходящем количестве. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления расклинивающий наполнитель 100 с покрытием содержит от около 0,01 мас.%, около 0,2 мас.%, около 0,8 мас.%, около 1,5 мас.%, около 2,5 мас.%, около 3,5 мас.% или около 5 мас.% до около 8 мас.%, около 15 мас.%, около 30 мас.%, около 50 мас.% или около 80 мас.% смолистого материала в пересчете на общую массу расклинивающего наполнителя 100 с покрытием.

Слой 108 химического средства 102 для обработки может иметь любую подходящую толщину. Слой 108 может иметь толщину по меньшей мере около 0,1 нм, по меньшей мере около 0,5 нм, по меньшей мере около 1 нм, по меньшей мере около 2 нм, по меньшей мере около 4 нм, по меньшей мере около 8 нм, по меньшей мере около 20 нм, по меньшей мере около 60 нм, по меньшей мере около 100 нм или по меньшей мере около 200 нм. Например, слой 108 может характеризоваться толщиной от около 1 нм, около 5 нм, около 10 нм, около 25 нм, около 50 нм, около 100 нм или около 150 до около 200 нм, около 300 нм, около 500 нм или около 1000 нм или более.

Фиг. 2 представляет поперечное сечение расклинивающего наполнителя 200 с покрытием, содержащего химическое средство 102 для обработки, диспергированное в покрытии 204, согласно одному или более вариантам осуществления. Химическое средство 102 для обработки может равномерно или по существу равномерно быть диспергировано в покрытии 204. Покрытие 204 может содержать химическое средство 102 для обработки в любых подходящих количествах. Например, покрытие 204 может иметь концентрацию химического средства 102 для обработки по меньшей мере около 0,01 мас.%, по меньшей мере около 0,1 мас.%, по меньшей мере около 0,5 мас.%, по меньшей мере около 1 мас.%, по меньшей мере около 2 мас.%, по меньшей мере около 4 мас.%, по меньшей мере около 6 мас.% или по меньшей мере около 10 мас.% в пересчете на массу покрытия 104. Покрытие 204 может содержать любой подходящий смолистый материал и/или эпоксидный смолистый материал, как раскрыто в настоящем документе. Покрытие 204 может быть разлагаемым или неразлагаемым.

Согласно одному или более типичным вариантам осуществления слой 108 химического средства 102 для обработки можно формировать между покрытием 104 и частицей 106 расклинивающего наполнителя. Например, слой 108 химического средства 102 для обработки может окружать и/или может быть осажден на наружной поверхности 107 частицы 106 расклинивающего наполнителя любым подходящим способом, как раскрыто в отношении фиг. 1 выше. Расклинивающий наполнитель 200 с покрытием может содержать химическое средство 102 для обработки в любых подходящих количествах. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления расклинивающий наполнитель 200 с покрытием содержит по меньшей мере около 0,01 мас.%, по меньшей мере около 0,1 мас.%, по меньшей мере около 0,5 мас.%, по меньшей мере около 1 мас.%, по меньшей мере около 2 мас.%, по меньшей мере около 4 мас.%, по меньшей мере около 6 мас.% или по меньшей мере около 10 мас.% химического средства 102 для обработки в пересчете на общую массу расклинивающего наполнителя 200 с покрытием. Расклинивающий наполнитель 200 с покрытием может содержать смолистый материал в любых подходящих количествах. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления расклинивающий наполнитель 200 с покрытием содержит от около 0,01 мас.%, около 0,2 мас.%, около 0,8 мас.%, около 1,5 мас.%, около 2,5 мас.%, около 3,5 мас.% или около 5 мас.% до около 8 мас.%, около 15 мас.%, около 30 мас.%, около 50 мас.% или около 80 мас.% смолистого материала в пересчете на общую массу расклинивающего наполнителя 200 с покрытием.

Фиг. 3 представляет поперечное сечение инкапсулированного расклинивающего наполнителя 300 с разлагаемой, непроницаемой оболочкой 302, инкапсулирующей расклинивающий наполнитель с покрытием, причем расклинивающий наполнитель с покрытием содержит химическое средство 102 для обработки, пропитывающее частицы пористого расклинивающего наполнителя 106 и окруженное смолистым покрытием 104. Смолистое покрытие 104 может быть нанесено на частицы 106 пористого расклинивающего наполнителя. Разлагаемая оболочка 302 может быть непосредственно или косвенно нанесена на наружную поверхность 308 смолистого покрытия 104. Разлагаемая оболочка 302 может покрывать или охватывать по меньшей мере около 10%, по меньшей мере около 30%, по меньшей мере около 50%, по меньшей мере около 70%, по меньшей мере около 90%, по меньшей мере около 95% или по меньшей мере около 99% всей площади наружной поверхности расклинивающего наполнителя с покрытием. Например, разлагаемая оболочка 302 может покрывать или охватывать около 100% всей площади наружной поверхности расклинивающего наполнителя с покрытием. Разлагаемая оболочка 302 может покрывать или охватывать по меньшей мере около 10%, по меньшей мере около 30%, по меньшей мере около 50%, по меньшей мере около 70%, по меньшей мере около 90%, по меньшей мере около 95% или по меньшей мере около 99% всей площади наружной поверхности 308 смолистого покрытия 104. Например, покрытие может покрывать или охватывать около 100% всей площади наружной поверхности расклинивающего наполнителя с покрытием так, что смолистое покрытие 104 расположено между частицей 106 пористого расклинивающего наполнителя и разлагаемой оболочкой 302.

Инкапсулированный расклинивающий наполнитель 300 может содержать химическое средство 102 для обработки в любых подходящих количествах. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления инкапсулированный расклинивающий наполнитель 300 содержит по меньшей мере около 0,01 мас.%, по меньшей мере около 0,1 мас.%, по меньшей мере около 0,5 мас.%, по меньшей мере около 1 мас.%, по меньшей мере около 2 мас.%, по меньшей мере около 4 мас.%, по меньшей мере около 6 мас.% или по меньшей мере около 10 мас.% химического средства 102 для обработки в пересчете на общую массу инкапсулированного расклинивающего наполнителя 300. Инкапсулированный расклинивающий наполнитель 300 может содержать смолистое покрытие 104 в любых подходящих количествах. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления инкапсулированный расклинивающий наполнитель 300 содержит от около 0,01 мас.%, около 0,2 мас.%, около 0,8 мас.%, около 1,5 мас.%, около 2,5 мас.%, около 3,5 мас.% или около 5 мас.% до около 8 мас.%, около 15 мас.%, около 30 мас.%, около 50 мас.% или около 80 мас.% смолистого материала в пересчете на общую массу инкапсулированного расклинивающего наполнителя 300.

Разлагаемая оболочка 302 может также инкапсулировать любую подходящую конфигурацию частицы расклинивающего наполнителя. Например, фиг. 4 представляет поперечное сечение инкапсулированного расклинивающего наполнителя 400 с разлагаемой, непроницаемой оболочкой 302, инкапсулирующей расклинивающий наполнитель 404 без покрытия, причем расклинивающий наполнитель 404 без покрытия содержит химическое средство 102 для обработки, пропитывающее частицы 106 пористого расклинивающего наполнителя. Разлагаемая оболочка 302 может быть непосредственно или косвенно нанесена на наружную поверхность 107 частицы 106 пористого расклинивающего наполнителя. Разлагаемая оболочка 302 может покрывать или охватывать по меньшей мере около 10%, по меньшей мере около 30%, по меньшей мере около 50%, по меньшей мере около 70%, по меньшей мере около 90%, по меньшей мере около 95% или по меньшей мере около 99% всей площади наружной поверхности частицы 106 пористого расклинивающего наполнителя. Например, разлагаемая оболочка 302 может покрывать или охватывать около 100% всей площади наружной поверхности расклинивающего наполнителя 404 без покрытия. Инкапсулированный расклинивающий наполнитель 400 может содержать химическое средство 102 для обработки в любых подходящих количествах. Согласно некоторым типичным вариантам осу-

ществления инкапсулированный расклинивающий наполнитель 400 содержит по меньшей мере около 0,01 мас.%, по меньшей мере около 0,1 мас.%, по меньшей мере около 0,5 мас.%, по меньшей мере около 1 мас.%, по меньшей мере около 2 мас.%, по меньшей мере около 4 мас.%, по меньшей мере около 6 мас.% или по меньшей мере около 10 мас.% химического средства 102 для обработки в пересчете на общую массу инкапсулированного расклинивающего наполнителя 400.

Фиг. 5 представляет поперечное сечение инкапсулированного расклинивающего наполнителя 500 с разлагаемой, непроницаемой оболочкой 302, инкапсулирующей расклинивающий наполнитель 100 с покрытием, обсуждаемый выше. Например, разлагаемая оболочка 302 может быть непосредственно или косвенно нанесена на наружную поверхность смолистого покрытия 104 расклинивающего наполнителя 100 с покрытием. Разлагаемая оболочка 302 может покрывать или охватывать по меньшей мере около 10%, по меньшей мере около 30%, по меньшей мере около 50%, по меньшей мере около 70%, по меньшей мере около 90%, по меньшей мере около 95% или по меньшей мере около 99% всей площади наружной поверхности смолистого покрытия 104 расклинивающего наполнителя 100 с покрытием. Например, разлагаемая оболочка 302 может покрывать или охватывать около 100% всей площади наружной поверхности смолистого покрытия 104. Разлагаемая оболочка 302 может также покрывать, окружать и/или инкапсулировать расклинивающий наполнитель 200 с покрытием.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления разлагаемая оболочка 302 находится в инкапсулированном расклинивающем наполнителе 300, 400, 500 в любом подходящем количестве. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления инкапсулированный расклинивающий наполнитель 300, 400, 500 содержит по меньшей мере около 0,01 мас.%, по меньшей мере около 0,1 мас.%, по меньшей мере около 0,5 мас.%, по меньшей мере около 1 мас.%, по меньшей мере около 2 мас.%, по меньшей мере около 4 мас.%, по меньшей мере около 6 мас.% или по меньшей мере около 10 мас.% разлагаемой оболочки 302 в пересчете на общую массу инкапсулированного расклинивающего наполнителя 300, 400, 500. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления инкапсулированный расклинивающий наполнитель 300, 400, 500 содержит от около 0,01 мас.%, около 0,2 мас.%, около 0,8 мас.%, около 1,5 мас.%, около 2,5 мас.%, около 3,5 мас.% или около 5 мас.% до около 8 мас.%, около 15 мас.%, около 30 мас.%, около 50 мас.% или около 80 мас.% разлагаемой оболочки 302 в пересчете на общую массу инкапсулированного расклинивающего наполнителя 300, 400, 500.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления химическое средство 102 для обработки находится в инкапсулированном расклинивающем наполнителе 300, 400, 500 в любом подходящем количестве. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления инкапсулированный расклинивающий наполнитель 300, 400, 500 содержит по меньшей мере около 0,01 мас.%, по меньшей мере около 0,1 мас.%, по меньшей мере около 0,5 мас.%, по меньшей мере около 1 мас.%, по меньшей мере около 2 мас.%, по меньшей мере около 4 мас.%, по меньшей мере около 6 мас.% или по меньшей мере около 10 мас.% химического средства 102 для обработки в пересчете на общую массу инкапсулированного расклинивающего наполнителя 300, 400, 500. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления инкапсулированный расклинивающий наполнитель 300, 400, 500 содержит от около 0,01 мас.%, около 0,2 мас.%, около 0,8 мас.%, около 1,5 мас.%, около 2,5 мас.% или около 3,5 мас.% до около 5 мас.%, около 8 мас.%, около 12 мас.% или около 20 мас.% химического средства 102 для обработки в пересчете на общую массу расклинивающего наполнителя 300, 400, 500 с покрытием.

Разлагаемая оболочка 302 инкапсулированного расклинивающего наполнителя 300, 400, 500 может иметь любую подходящую толщину. Разлагаемая оболочка 302 может характеризоваться толщиной по меньшей мере около 0,1 нм, по меньшей мере около 0,5 нм, по меньшей мере около 1 нм, по меньшей мере около 4 нм, по меньшей мере около 8 нм, по меньшей мере около 15 нм, по меньшей мере около 30 нм, по меньшей мере около 60 нм, по меньшей мере около 100 нм, по меньшей мере около 200 нм или по меньшей мере около 500 нм. Например, разлагаемая оболочка 302 может характеризоваться толщиной от около 1 нм, около 10 нм, около 20 нм, около 50 нм, около 100 нм, около 150 нм или около 200 до около 300 нм, около 500 нм, около 750 нм или около 1000 нм или более.

Согласно одному или более типичным вариантам осуществления частица 106 расклинивающего наполнителя может представлять собой или содержать природный песок. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления частица 106 расклинивающего наполнителя может представлять собой или содержать керамический расклинивающий наполнитель. Керамический расклинивающий наполнитель может представлять собой или содержать пористый керамический расклинивающий наполнитель и непористый керамический расклинивающий наполнитель.

Частицы 106 расклинивающего наполнителя могут представлять собой или содержать диоксид кремния и/или оксид алюминия в любых подходящих количествах. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления частицы 106 расклинивающего наполнителя содержат менее 80 мас.%, менее 60 мас.%, менее 40 мас.%, менее 30 мас.%, менее 20 мас.%, менее 10 мас.% или менее 5 мас.% диоксида кремния в пересчете на общую массу частиц 106, 206 расклинивающего наполнителя. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления частицы 106 расклинивающего наполнителя содержат от около 0,1 мас.% до около 70 мас.% диоксида кремния, от около 1 мас.% до около 60 мас.% диоксида кремния, от около 2,5 мас.% до около 50 мас.% диоксида кремния, от около 5 мас.% до около 40 мас.% диоксида

кремния или от около 10 мас.% до около 30 мас.% диоксида кремния. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления частицы 106 расклинивающего наполнителя содержат по меньшей мере около 30 мас.%, по меньшей мере около 50 мас.%, по меньшей мере около 60 мас.%, по меньшей мере около 70 мас.%, по меньшей мере около 80 мас.%, по меньшей мере около 90 мас.% или по меньшей мере около 95 мас.% оксида алюминия в пересчете на общую массу частиц 106 расклинивающего наполнителя. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления частица расклинивающего наполнителя содержат от около 30 мас.% до около 99,9 мас.% оксида алюминия, от около 40 мас.% до около 99 мас.% оксида алюминия, от около 50 мас.% до около 97 мас.% оксида алюминия, от около 60 мас.% до около 95 мас.% оксида алюминия или от около 70 мас.% до около 90 мас.% оксида алюминия.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления композиции расклинивающего наполнителя, раскрытые в настоящем документе, содержат частицы 106 расклинивающего наполнителя, имеющие по существу круглую или сферическую форму с размером в диапазоне от около 6 до 270 меш США. Например, размер частиц 106 можно выражать как показатель зернистости (GFN) в диапазоне от около 15 до около 300, или от около 30 до около 110, или от около 40 до около 70. Согласно таким примерам образец обожженных частиц можно классифицировать в лаборатории для разделения по размеру, например, промежуточным размерам 20, 30, 40, 50, 70, 100, 140, 200 и 270 размерам сит США, для определения GFN. Корреляцию между размером сита и GFN можно определить согласно процедуре 106-87-S из American Foundry Society Mold and Core Test Handbook, которая известна специалистам в данной области техники.

Композиции расклинивающего наполнителя, раскрытые в настоящем документе, включают частицы расклинивающего наполнителя с любым подходящим размером. Например, частицы 106 расклинивающего наполнителя могут иметь номер сита по меньшей мере около 6 меш, по меньшей мере около 10 меш, по меньшей мере около 16 меш, по меньшей мере около 20 меш, по меньшей мере около 25 меш, по меньшей мере около 30 меш, по меньшей мере около 35 меш или по меньшей мере около 40 меш. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления частицы 106 расклинивающего наполнителя имеют размер сита от около 6 меш, около 10 меш, около 16 меш или около 20 меш до около 25 меш, около 30 меш, около 35 меш, около 40 меш, около 45 меш, около 50 меш, около 70 меш или около 100 меш. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления частицы 106 расклинивающего наполнителя имеют размер сита от около 4 меш до около 120 меш, от около 10 меш до около 60 меш, от около 16 меш до около 20 меш, от около 20 меш до около 40 меш или от около 25 меш до около 35 меш.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления композиции расклинивающего наполнителя, раскрытые в настоящем документе, содержат пористые и/или непористые частицы расклинивающего наполнителя с любой подходящей проницаемостью и проводимостью согласно ISO 13503-5: "Процедуры измерения длительной проводимости расклинивающих наполнителей", и они выражены в единицах Дарси (Д). Набивка из частиц 106 расклинивающего наполнителя с диапазоном размеров 20/40 меш может характеризоваться длительной проницаемостью при 7500 фунтов/кв. дюйм по меньшей мере около 1 Д, по меньшей мере около 2 Д, по меньшей мере около 5 Д, по меньшей мере около 10 Д, по меньшей мере около 20 Д, по меньшей мере около 40 Д, по меньшей мере около 80 Д, по меньшей мере около 120 Д, по меньшей мере около 150 Д, по меньшей мере около 200 Д или по меньшей мере около 250 Д. Набивка из частиц 106 расклинивающего наполнителя с диапазоном размеров 20/40 меш может характеризоваться длительной проницаемостью при 12000 фунтов/кв. дюйм по меньшей мере около 1 Д, по меньшей мере около 2 Д, по меньшей мере около 3 Д, по меньшей мере около 4 Д, по меньшей мере около 5 Д, по меньшей мере около 10 Д, по меньшей мере около 25 Д, по меньшей мере около 50 Д, по меньшей мере около 100 Д, по меньшей мере около 150 Д или по меньшей мере около 200 Д. Набивка из частиц 106 расклинивающего наполнителя с диапазоном размеров 20/40 меш может характеризоваться длительной проницаемостью при 15000 фунтов/кв. дюйм по меньшей мере около 1 Д, по меньшей мере около 2 Д, по меньшей мере около 3 Д, по меньшей мере около 4 Д, по меньшей мере около 5 Д, по меньшей мере около 25 Д, по меньшей мере около 50 Д, по меньшей мере около 75 Д, по меньшей мере около 100 Д или по меньшей мере около 150 Д. Набивка из частиц 106 расклинивающего наполнителя с диапазоном размеров 20/40 меш может характеризоваться длительной проницаемостью при 20000 фунтов/кв. дюйм по меньшей мере около 1 Д, по меньшей мере около 2 Д, по меньшей мере около 3 Д, по меньшей мере около 4 Д, по меньшей мере около 5 Д, по меньшей мере около 10 Д, по меньшей мере около 25 Д, по меньшей мере около 50 Д, по меньшей мере около 75 Д или по меньшей мере около 100 Д.

Набивка из частиц 106 расклинивающего наполнителя может иметь длительную проводимость при 7500 фунтов/кв. дюйм по меньшей мере около 100 миллидарси-фут (мД-фут), по меньшей мере около 200 мД-фут, по меньшей мере около 300 мД-фут, по меньшей мере около 500 мД-фут, по меньшей мере около 1000 мД-фут, по меньшей мере около 1500 мД-фут, по меньшей мере около 2000 мД-фут или по меньшей мере около 2,500 мД-фут. Например, набивка из частиц 106 расклинивающего наполнителя может иметь длительную проводимость при 12000 фунтов/кв. дюйм по меньшей мере около 50 мД-фут, по меньшей мере около 100 мД-фут, по меньшей мере около 200 мД-фут, по меньшей мере около 300 мД-фут, по меньшей мере около 500 мД-фут, по меньшей мере около 1000 мД-фут или по меньшей мере около 1500 мД-фут.

Композиции расклинивающего наполнителя, раскрытые в настоящем документе, включают частицы 106 расклинивающего наполнителя с любой подходящей формой. Частицы 106 расклинивающего наполнителя могут быть, по существу, круглыми, цилиндрическими, квадратными, прямоугольными, эллиптическими, овальными, яйцевидными или пилюлеобразными. Как показано, частицы 106 расклинивающего наполнителя могут быть, по существу, круглыми и сферическими. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления частицы 106 расклинивающего наполнителя композиций расклинивающего наполнителя, раскрытых в настоящем документе, имеют кажущуюся плотность менее $3,1 \text{ г/см}^3$, менее $3,0 \text{ г/см}^3$, менее $2,8 \text{ г/см}^3$ или менее $2,5 \text{ г/см}^3$. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления частицы 106 расклинивающего наполнителя характеризуются кажущейся плотностью от около $3,1$ до $3,4 \text{ г/см}^3$, от около $1,5$ до около $2,2 \text{ г/см}^3$, от около $1,9$ до около $2,5 \text{ г/см}^3$ или от около $2,6$ до около $3,2 \text{ г/см}^3$. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления частицы 106 расклинивающего наполнителя имеют кажущуюся плотность более $3,4 \text{ г/см}^3$, более $3,6 \text{ г/см}^3$, более $4,0 \text{ г/см}^3$ или более $4,5 \text{ г/см}^3$.

Частица 106 расклинивающего наполнителя может иметь любую подходящую удельную массу. Частицы 106 расклинивающего наполнителя могут характеризоваться удельной массой по меньшей мере около $2,5$, по меньшей мере около $2,7$, по меньшей мере около 3 , по меньшей мере около $3,3$ или по меньшей мере около $3,5$. Например, частица 106 расклинивающего наполнителя может характеризоваться удельной массой от около $2,5$ до около $4,0$, от около $2,7$ до около $3,8$, от около $3,5$ до около $4,2$, от около $3,8$ до около $4,4$ или от около $3,0$ до около $3,5$. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления частица 106 расклинивающего наполнителя может характеризоваться удельной массой менее 4 г/см^3 , менее $3,5 \text{ г/см}^3$, менее 3 г/см^3 , менее $2,75 \text{ г/см}^3$, менее $2,5 \text{ г/см}^3$, менее $2,25 \text{ г/см}^3$, менее 2 г/см^3 , менее $1,75 \text{ г/см}^3$ или менее $1,5 \text{ г/см}^3$. Например, частица 106 расклинивающего наполнителя может характеризоваться удельной массой от около $1,3$ до около $3,5 \text{ г/см}^3$, от около $1,5$ до около $3,2 \text{ г/см}^3$, от около $1,7$ до около $2,7 \text{ г/см}^3$, от около $1,8$ до около $2,4 \text{ г/см}^3$ или от около $2,0$ до около $2,3 \text{ г/см}^3$.

Частицы 106 расклинивающего наполнителя могут иметь любую подходящую насыпную плотность. В одном или более типичных вариантах осуществления частицы 106 расклинивающего наполнителя характеризуются насыпной плотностью менее 3 г/см^3 , менее $2,5 \text{ г/см}^3$, менее $2,2 \text{ г/см}^3$, менее 2 г/см^3 , менее $1,8 \text{ г/см}^3$, менее $1,6 \text{ г/см}^3$ или менее $1,5 \text{ г/см}^3$. Частицы 106 расклинивающего наполнителя могут характеризоваться насыпной плотностью от около 1 г/см^3 , около $1,15 \text{ г/см}^3$, около $1,25 \text{ г/см}^3$, около $1,35 \text{ г/см}^3$ или от около $1,45$ до около $1,5 \text{ г/см}^3$, около $1,6 \text{ г/см}^3$, около $1,75 \text{ г/см}^3$, около $1,9 \text{ г/см}^3$ или около $2,1 \text{ г/см}^3$ или более. Например, частицы 106 расклинивающего наполнителя могут характеризоваться насыпной плотностью от около $1,3$ до около $1,8 \text{ г/см}^3$, от около $1,35$ до около $1,65 \text{ г/см}^3$ или от около $1,5$ до около $1,9 \text{ г/см}^3$.

Частицы 106 расклинивающего наполнителя могут иметь любую подходящую шероховатость поверхности. Частицы 106 расклинивающего наполнителя могут характеризоваться шероховатостью поверхности менее 5 мкм , менее 4 мкм , менее 3 мкм , менее $2,5 \text{ мкм}$, менее 2 мкм , менее $1,5 \text{ мкм}$ или менее 1 мкм . Например, частица 106 расклинивающего наполнителя может характеризоваться шероховатостью поверхности от около $0,1$ до около $4,5 \text{ мкм}$, от около $0,4$ до около $3,5 \text{ мкм}$ или от около $0,8$ до около $2,8 \text{ мкм}$.

Частицы 106 расклинивающего наполнителя могут иметь любое подходящее распределение пор по размерам. Например, частица 106 расклинивающего наполнителя может иметь стандартное отклонение размера пор менее 6 мкм , менее 4 мкм , менее 3 мкм , менее $2,5 \text{ мкм}$, менее 2 мкм , менее $1,5 \text{ мкм}$ или менее 1 мкм . Частица 106 расклинивающего наполнителя может иметь любой подходящий средний максимальный или наибольший размер пор. Например, частица 106 расклинивающего наполнителя может иметь средний наибольший размер пор менее чем около 25 мкм , менее чем около 20 мкм , менее чем около 18 мкм , менее чем около 16 мкм , менее чем около 14 мкм или менее чем около 12 мкм . Частицы 106 расклинивающего наполнителя могут иметь любое подходящее содержание пор. Например, частицы 106 расклинивающего наполнителя характеризуются менее 5000 , менее 4500 , менее 4000 , менее 3500 , менее 3000 , менее 2500 или менее 2200 видимыми порами при увеличении $500\times$ на квадратный миллиметр частиц 106 расклинивающего наполнителя.

Частица 106 расклинивающего наполнителя может иметь любую подходящую пористость. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления частица 106 расклинивающего наполнителя может представлять собой или содержать пористый керамический расклинивающий наполнитель с любой подходящей пористостью. Пористый керамический расклинивающий наполнитель может характеризоваться внутренней взаимосвязанной пористостью от около 1% , около 2% , около 4% , около 6% , около 8% , около 10% , около 12% или около 14% до около 18% , около 20% , около 22% , около 24% , около 26% , около 28% , около 30% , около 34% , около 38% , около 45% , около 55% , около 65% или около 75% или более. В некоторых типичных вариантах осуществления внутренняя взаимосвязанная пористость пористого керамического расклинивающего наполнителя составляет от около 5% до около 75% , от около 5% до около 15% , от около 10% до около 30% , от около 15% до около 35% , от около 25% до около 45% , от около 30% до около 55% или от около 35% до около 70% . Согласно некоторым типичным вариантам осуществления пористый керамический расклинивающий наполнитель может иметь любой подходящий средний размер пор. Например, пористый керамический расклинивающий наполнитель может характеризоваться наибольшим средним размером пор от около 2 нм , около 10 нм , около 15 нм , около 55 нм , около 110 нм ,

около 520 нм или около 1100 до около 2200 нм, около 5500 нм, около 11000 нм, около 17000 нм или около 25000 нм или более. Например, пористый керамический расклинивающий наполнитель может характеризоваться наибольшим средним размером пор от около 3 нм до около 30000 нм, от около 30 нм до около 18000 нм, от около 200 нм до около 9000, от около 350 нм до около 4500 нм или от около 850 нм до около 1800 нм.

Как обсуждается в настоящем документе, частицы 106 расклинивающего наполнителя могут содержать химические средства 102 для обработки любым подходящим образом. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления частицы 106 расклинивающего наполнителя пропитаны, покрыты и/или инкапсулированы в одном или более химических средствах 102 для обработки. Подходящие химические средства 102 для обработки могут представлять собой или включать любое одно или более из маркеров (трассеров), ингибиторов образования отложений, ингибиторов образования гидратов, поглощающих сероводород материалов, ингибиторов коррозии, ингибиторов образования парафинов или восков, включая сополимеры этиленвинилацетата, ингибиторов образования асфальтена, ингибиторов органических отложений, биоцидов, деэмульгаторов, противовспенивателей, реагентов для разрушения гелей, ингибиторов солеобразования, поглотителей кислорода, поглотителей сульфида железа, поглотителей железа, стабилизаторов неустойчивых глин, ферментов, биологических средств, флокулянтов, ингибиторов образования нафтенатов, ингибиторов образования карбоксилатов, дисперсий наночастиц, поверхностно-активных веществ, их комбинаций или любых других нефтепромысловых химических веществ, которые могут быть полезными в процессе гидравлического разрыва. В одном или более типичных вариантах осуществления ингибитор образования отложений может ингибировать образование отложений солей кальция, бария, магния и подобного, включая отложения сульфата бария, сульфата кальция и карбоната кальция. Композиты могут также иметь применение при обработке других неорганических отложений, таких как сульфид цинка, сульфид железа и пр. В одном или более типичных вариантах осуществления ингибиторы образования отложений представляют собой анионные ингибиторы образования отложений. Ингибиторы образования отложений могут включать сильные кислоты, такие как фосфоновая кислота, фосфорная кислота, ортофосфорная кислота, фосфатные сложные эфиры, фосфонаты/фосфоновые кислоты, аминополикарбоновые кислоты, хелатообразующие средства и полимерные ингибиторы и их соли. Ингибиторы образования отложений могут также включать органофосфонаты, органофосфаты и фосфатные сложные эфиры, а также соответствующие кислоты и их соли. Ингибиторы образования отложений могут также включать полимерные ингибиторы образования отложений, такие как полиакриламиды, соли сополимера акриламидометилпропансульфоната/акриловой кислоты (AMPS/AA), фосфинированный малеиновый сополимер (PHOS/MA) или натриевую соль терполимеров полималеиновой кислоты/акриловой кислоты/акриламидометилпропансульфоната (PMA/AMPS). В одном или более типичных вариантах осуществления ингибиторы образования отложений могут включать DTPA (также известную как диэтилентриаминпентауксусная кислота; диэтилентриамин-N,N,N',N',N'-пентауксусная кислота; pentetic acid; N,N-бис(2-(бис-(карбоксиметил)амино)этил)глицин; диэтилентриаминпентауксусная кислота, [[(карбоксиметил)имино]бис(этиленнитрило)]тетра-уксусная кислота); EDTA: (также известная как эдетовая кислота; этилендинитрилтетрауксусная кислота; свободное основание EDTA; свободная кислота EDTA; этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота; гампен; версен; N,N'-1,2-этандиилбис-(N-(карбоксиметил)глицин); этилендиаминтетрауксусная кислота); NTA (также известная как N,N-бис(карбоксиметил); триглицольаминовая кислота; трилон А; α,α',α'' -триметиламин-трикарбоновая кислота; три(карбоксиметил)амин; аминотриуксусная кислота; Гэмпшир NTA кислота; нитрило-2,2',2''-триуксусная кислота; титриплекс i; нитрилотриуксусная кислота); APCA (аминополикарбоновые кислоты); фосфоновые кислоты; EDTMP (этилендиаминтетраметилен-фосфоновая кислота); DTPMP (диэтилентриаминпентаметиленфосфоновая кислота); NTMP (нитрилотриметиленфосфоновая кислота); поликарбоновые кислоты, глюконаты, цитраты, полиакрилаты и полиаспартаты или любая их комбинация. Ингибиторы образования отложений могут также включать любой из ингибиторов образования отложений ACCENT™, коммерчески доступных от Dow Chemical Company. Ингибиторы образования отложений могут также включать калиевые соли сополимеров малеиновой кислоты. В одном или более типичных вариантах осуществления химическое средство 102 для обработки представляет собой DTPMP.

В одном или более типичных вариантах осуществления химическое средство 102 для обработки может представлять собой или включать любой один или более ингибиторов солеобразования. В одном или более типичных вариантах осуществления ингибитор солеобразования может включать любой подходящий ингибитор солеобразования, включая, помимо прочего, Na-Minus®, Na-Minus®-55 и WFT 9725, все коммерчески доступны от компании Weatherford International Ltd., ингибитор солеобразования Desalt Liquid, коммерчески доступный от компании JACAM Chemicals, LLC, и феррицианид калия и любую их комбинацию.

В одном или более типичных вариантах осуществления химическое средство 102 для обработки может представлять собой или включать любой один или более деэмульгаторов. Деэмульгаторы могут включать, помимо прочего, конденсационные полимеры алкиленоксидов и гликолей, такие как этиле-

ноксидные и пропиленоксидные конденсационные полимеры дипропиленгликоля, а также триметилпропан; и алкилзамещенные фенолформальдегидные смолы, бис-фенилдиэпоксиды и их сложные эфиры и диэфиры. Деэмульгаторы могут также включать оксиалкилированные фенолформальдегидные смолы, оксиалкилированные амины и полиамины, диэпоксидированные оксиалкилированные полиэфиры, четвертичный метилхлорид политриэтанолamina, коллоид меламина и кислоты и аминотетилированные полиакриламид.

В одном или более типичных вариантах осуществления химическое средство 102 для обработки может представлять собой или включать любой один или более ингибиторов коррозии. Подходящие ингибиторы коррозии могут включать, помимо прочего, жирные имидазолины, алкилпиридины, четвертичные алкилпиридины, четвертичные жирные амины и фосфатные соли жирных имидазолинов. В одном или более типичных вариантах осуществления химическое средство 102 для обработки может представлять собой или включать любое одно или более подходящих вспенивающих средств. Подходящие вспенивающие средства могут включать, помимо прочего, оксиалкилированные сульфаты или этоксилированные сульфаты спиртов или их смеси. В одном или более типичных вариантах осуществления химическое средство 102 для обработки может представлять собой или включать любой один или более подходящих поглотителей кислорода. Подходящие поглотители кислорода могут включать триазины, малеинимиды, формальдегиды, амины, карбоксамиды, алкилкарбоксил-азосоединения, кумин-пероксидные соединения, морфолино- и аминопроизводные морфолина и производные пиперазина, аминоксиды, алканоамины, алифатические и ароматические полиамины.

В одном или более типичных вариантах осуществления химическое средство 102 для обработки может представлять собой или включать любой один или более ингибиторов образования парафина. Подходящие ингибиторы образования парафина могут включать, помимо прочего, сополимеры этилена/винилацетата, акрилаты (такие как сложные эфиры полиакрилата и сложные эфиры метакрилата жирных спиртов) и олефин/сложные эфиры малеиновой кислоты. В одном или более типичных вариантах осуществления химическое средство 102 для обработки может представлять собой или включать любой один или более ингибиторов образования асфальтена. Подходящие ингибиторы образования асфальтена могут включать, помимо прочего, химические вещества для обработки асфальтена, такие как помимо прочего гомополимеры и сополимеры сложных эфиров жирных кислот (такие как полимеры и сополимеры жирных сложных эфиров акриловой и метакриловой кислот) и сорбитан моноолеат.

Согласно одному или более типичным вариантам осуществления химическое средство 102 для обработки может представлять собой или содержать поглощающий тепловые нейтроны материал. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления поглощающий тепловые нейтроны материал представляет собой бор, кадмий, гадолиний, иридий, самарий или их смеси. Поглощающий тепловые нейтроны материал может выщелачиваться, элюировать, диффундировать, вытекать, выделяться, десорбироваться, растворяться, сбрасываться, просачиваться и утекать из любого из расклинивающих наполнителей 100, 200, 300, 400, 500 и в трещину, пласт и/или ствол скважины. Скважинный прибор, излучающий тепловые нейтроны, может детектировать присутствие поглощающего тепловые нейтроны материала для детектирования размещения расклинивающего наполнителя, дающих продукт и не дающих продукт зон и размера, формы и размещения трещин.

В одном или более типичных вариантах осуществления химическое средство 102 для обработки может представлять собой или включать любой подходящий радиоактивный материал. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления радиоактивный материал может включать радиоактивные изотопы, или излучающие гамма-лучи изотопы золота, йода, иридия, скандия, сурьмы, серебра, гафния, циркония, рубидия, хрома, железа, стронция, кобальта, цинка или их смеси. Радиоактивный материал может выщелачиваться, элюировать, диффундировать, вытекать, выделяться, десорбироваться, растворяться, сбрасываться, просачиваться и утекать из любого из расклинивающих наполнителей 100, 200, 300, 400, 500 и в трещину, пласт и/или ствол скважины. Скважинный прибор может детектировать присутствие радиоактивного материала для детектирования размещения расклинивающего наполнителя, дающих продукт и не дающих продукт зон и размера, формы и размещения трещин.

В одном или более типичных вариантах осуществления химическое средство 102 для обработки может представлять собой или включать любое одно или более поверхностно-активных веществ. Одно или более подходящих поверхностно-активных веществ можно выбирать на основании необходимого регулирования смачивающих характеристик расклинивающего наполнителя для желаемого повышения нефтеотдачи пласта. Например, подходящие поверхностно-активные вещества можно найти в публикации патентной заявки США № 2005/0244641, включенной ссылкой в настоящий документ во всей ее полноте. Поверхностно-активные вещества можно также выбирать из любого ряда поверхностно-активных веществ, известных специалисту в данной области техники, включая, например, анионные, катионные, неионные и амфотерные поверхностно-активные вещества или их комбинации. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления подходящие поверхностно-активные вещества включают, помимо прочего, насыщенные или ненасыщенные длинноцепочечные жирные кислоты или соли кислот, длинноцепочечные спирты, многоатомные спирты, диметилполисилоксан и полиэтилгидросилоксан. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления подходящие поверхностно-активные ве-

щества включают, помимо прочего, линейные и разветвленные карбоновые кислоты и соли кислот, имеющие от около 4 до около 30 атомов углерода, линейные и разветвленные алкилсульфоновые кислоты и соли кислот, имеющие от около 4 до около 30 атомов углерода, линейный алкилбензолсульфонат, причем линейная алкильная цепь содержит от около 4 до около 30 атомов углерода, сульфосукцинаты, фосфаты, фосфонаты, фосфолипиды, этоксилированные соединения, карбоксилаты, сульфонаты и сульфаты, полиглицколевые эфиры, амины, соли акриловой кислоты, пирофосфат и их смеси. Катионные поверхностно-активные вещества могут включать содержащие фрагмент четвертичного аммония (такой как линейный четвертичный амин, четвертичный амин бензила или галогенид четвертичного аммония), фрагмент четвертичного сульфония или фрагмент четвертичного фосфония или их смеси. Подходящие поверхностно-активные вещества, содержащие четвертичную группу, могут включать галогенид четвертичного аммония или четвертичный амин, такой как хлорид четвертичного аммония или бромид четвертичного аммония. Амфотерные поверхностно-активные вещества могут включать глицинаты, амфоацетаты, пропионаты, бетаины и их смеси. Анионные поверхностно-активные вещества могут включать сульфонаты (такие как ксилосульфонат натрия и нафталинсульфонат натрия), фосфонаты, этоксисульфаты и их смеси. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления подходящие поверхностно-активные вещества включают, помимо прочего, стеарат натрия, октадекановую кислоту, гексадецилсульфонат, лаурилсульфат, олеат натрия, этоксилированный нонилфенол, додецилсульфат натрия, додецилбензолсульфонат натрия, гидрохлорид лауриламида, хлорид триметилдодециламмония, хлорид цетилтриметиламмония, полиоксиэтиленовый спирт, алкилфенолэтоксилат, полисорбат 80, модифицированный пропиленоксидом полидиметилсилоксан, додецилбетаин, лаурамидопропилбетаин, кокамидо-2-гидроксипропилсульфобетаин, алкиларилсульфонат, фторзамещенные поверхностно-активные вещества и перфторполимеры и терполимеры, аддукты касторового масла и их комбинации. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления поверхностно-активное вещество представляет собой додецилбензолсульфонат натрия или додецилсульфат натрия. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления поверхностно-активные вещества используют в концентрации ниже критической концентрации мицелл (СМК) в водных и углеводородных жидкостях-носителях. Кроме того, поверхностно-активные вещества в качестве добавок для повышения нефтеотдачи пласта коммерчески доступны от компании CESI Chemical, Inc., как SG-400N, SG-401N и LST-36.

Согласно одному или более типичным вариантам осуществления химическое средство 102 для обработки может представлять собой или включать любую подходящую дисперсию наночастиц. Дисперсия наночастиц может быть нанесена на расклинивающий наполнитель, и/или она может быть введена в частицы 106 расклинивающего наполнителя так, что частицы 106 расклинивающего наполнителя могут выступать в качестве носителя для дисперсии наночастиц при операции гидравлического разрыва. Включение дисперсии наночастиц в покрытие 104, 204 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или под него или во внутреннюю пористость пористого керамического расклинивающего наполнителя, а не просто впрыск или закачивание дисперсии наночастиц в скважину в жидком виде, не только улучшает смачивающие характеристики поверхностей пласта, но также и самого расклинивающего наполнителя. Дисперсия наночастиц взаимодействует с поверхностью расклинивающего наполнителя для изменения его смачивающих характеристик. Кроме того, когда жидкость протекает через набивку из расклинивающего наполнителя в пласте, некоторая часть дисперсии наночастиц может высвобождаться в разрыв и прилипать и улучшать смачиваемость или аффинность к жидкости поверхностей пласта. Таким образом, использование дисперсий наночастиц, которые нанесены на расклинивающий наполнитель и/или которыми пропитан расклинивающий наполнитель, предлагает преимущества, аналогичные получаемым при закачивании дисперсии наночастиц в пласт в жидком виде, но увеличение взаимодействия дисперсии наночастиц с расклинивающим наполнителем предлагает дополнительное преимущество, заключающееся в улучшенной смачиваемости расклинивающего наполнителя.

Дисперсии наночастиц могут включать ряд различных материалов в виде наночастиц, известных специалисту в данной области техники, включая полимеры, диоксид кремния, металлы, оксиды металлов и другие неорганические материалы, которые суспендированы в водном или неводном растворителе. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления подходящие материалы включают, помимо прочего, наночастицы, такие как диоксид кремния, диоксид циркония, диоксид сурьмы, оксид цинка, диоксид титана, диоксид алюминия, частицы, полученные из природных минералов, синтетические частицы и их комбинации. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления одно или более из диоксида кремния, диоксида циркония и диоксида сурьмы добавляют в виде частиц с диаметром около 65 нм или менее (в некоторых типичных вариантах осуществления 1-10 нм), и они имеют полидисперсность менее чем около 20%.

Выбор конкретной дисперсии наночастиц или поверхностно-активного вещества для нанесения покрытия на частицы 106 расклинивающего наполнителя и/или пропитки частиц 106 расклинивающего наполнителя зависит от необходимого регулирования смачивающих характеристик расклинивающего наполнителя для желаемого повышения нефтеотдачи пласта. Подходящие дисперсии наночастиц или поверхностно-активные вещества можно выбирать из любого ряда коммерчески доступных продуктов. Например, производственные дисперсии наночастиц коммерчески доступны от компании FTS Interna-

tional® как NPD 2000® и NPD 3000®. Дисперсии наночастиц также коммерчески доступны от компании CESI Chemical, Inc., дочерней компании Flotek Industries, Inc., как MA-844W, MA-845, StimOil® FBA M, StimOil® FBA Plus и StimOil® FBA Plus Enviro.

В одном или более типичных вариантах осуществления химическое средство 102 для обработки может представлять собой или включать любой один или более подходящих реагентов для разрушения гелей. Подходящие реагенты для разрушения гелей могут представлять собой или включать окислители, такие как белизна, гипохлориты, перкарбонаты, пербораты, перманганаты, пероксиды и галогены. В одном или более типичных вариантах осуществления химическое средство 102 для обработки может представлять собой или включать любое один или более биоцидов. Подходящие биоциды могут представлять собой или включать бронепоп, дазомет, глутаральдегид, четвертичные соли аммония и белизну.

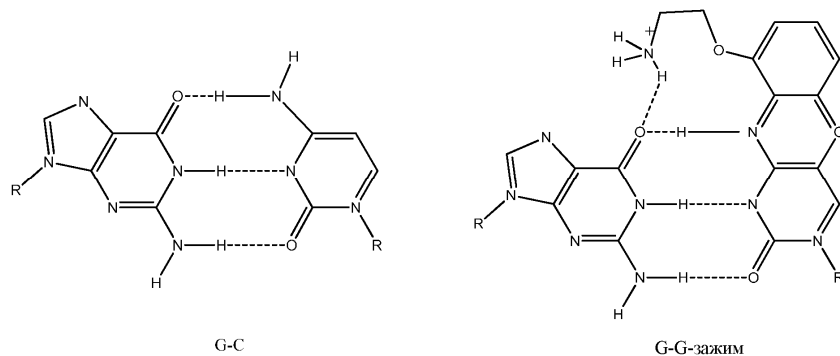
В одном или более типичных вариантах осуществления химическое средство 102 для обработки может представлять собой или включать любой подходящий маркер, такой как один или более металлических или неметаллических элементов, одна или более наночастиц и/или один или более биологических маркеров. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления биологический маркер представляет собой ДНК. ДНК или дезоксирибонуклеиновая кислота иногда представляет собой двухцепочечную спиральную молекулу, которая кодирует генетическую информацию фактически всех живых систем. Каждая молекула ДНК может быть уникальной из-за конкретной последовательности азотсодержащих оснований - аденина ("A"), тимина ("T"), цитозина ("C") и гуанина ("G") - содержащихся в молекуле. Структура в виде двойной спирали образуется и поддерживается соединением азотсодержащего основания на одной цепи носителя скелета из фосфата и сахара с азотсодержащим основанием на другой цепи носителя скелета из фосфата и сахара посредством водородной связи. В частности, адениновое основание будет соединяться с тиминным основанием (пара оснований "AT"), а цитозиновое основание будет соединяться с гуаниновым основанием (пара оснований "GC"). Вероятность можно рассчитать для частоты заданной последовательности оснований, и поскольку используется достаточно большая молекула ДНК, "уникальность" конкретной молекулы ДНК можно узнать с достаточной точностью. Молекула ДНК может быть существующей в природе или полученной (синтетической) ДНК и может иметь две нити или одну нить. Синтетическая ДНК коммерчески доступна и может быть получена некоторыми специализированными производителями ДНК, такими как GenScript, Synthetic Genomics, DNA 2.0, Genewiz, Inc., Life Technologies и Cambrian Genomics. Кроме того, ДНК может быть "инкапсулирована" для повышения ее устойчивости при условиях в скважине и для изменения иным образом ее взаимодействия с пластовыми флюидами. Кроме того, конкретные последовательности ДНК можно выбирать для использования на основании совместимости с температурными условиями среды конкретной скважины.

Отдельно ДНК можно использовать в качестве биологического маркера. ДНК обычно растворима в воде и может быть внедрена в, нанесена на и/или смешана с покрытием 104, 204 на частице 106 расклинивающего наполнителя без какой-либо модификации для работы в качестве растворимого в воде биологического маркера. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления ДНК можно составлять таким образом, что она растворима в углеводородах и будет также разлагаться в углеводородных жидкостях. Например, растворимость ДНК в воде обусловлена отрицательными зарядами, связанными с фосфодиэфирными группами ДНК. Отрицательные заряды фосфодиэфирных структур можно удалять метилированием. Метилирование этой части молекулы ДНК будет обеспечивать то, что эта часть молекулы станет гидрофобной, т.е. растворимой в углеводородах, при этом обеспечивая растворимость молекулы ДНК в углеводородной фазе. Другие процедуры составления растворимой в углеводородах ДНК можно найти в патенте США № 5665538, полное раскрытие которого включено в настоящий документ ссылкой.

Хотя сама ДНК может использоваться в качестве биологического маркера, пластовые условия, в которые ДНК помещается, могут быть неоптимальными для длительной стабильности ДНК. Эти условия включают температуры пласта превышающие 200°F и иногда до 400°F, а также сильно минерализованные пластовые воды. Однако ряд техник инкапсуляции ДНК хорошо известен специалистам в данной области техники, и при инкапсуляции ДНК ее стойкость к жестким условиям значительно повышается. Разложение ДНК или в углеводородной, или водной фазе можно приспособить путем выбора инкапсулирующего материала. В частности, смачиваемость или аффинность к жидкостям инкапсулирующего материала можно адаптировать для воды или углеводородов.

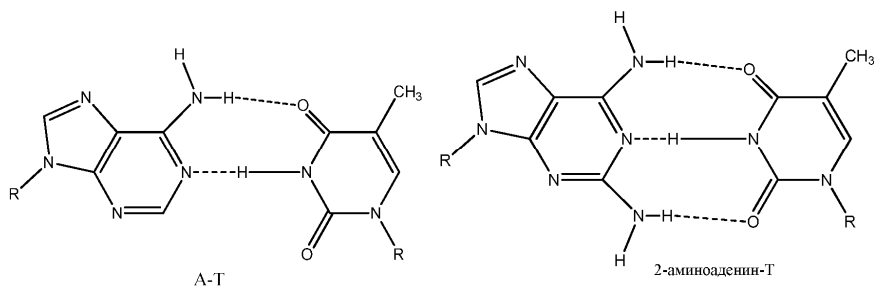
Кроме того, молекулы, содержащие конкретные последовательности нуклеотидов, можно селективно использовать для повышения совместимости с высокими температурами и давлениями скважины и пласта на основании улучшенной термической стабильности, проявляемой молекулами ДНК с большими концентрациями некоторых пар оснований. В частности, молекулы ДНК с наибольшей теплоустойчивостью представляют такие, которые содержат высокие уровни пар оснований GC и низкие уровни пар оснований AT. Например, последовательность GCAT (с соответствующей последовательностью пар оснований CGTA) характеризуется теплоустойчивостью при температурах от около 186 до 221°F. Последовательность GCGC (с соответствующей последовательностью пар оснований CGCG) теплоустойчива при температурах от около 269 до 292°F. Наоборот, включение более высоких уровней пар оснований AT снижает теплоустойчивость. Например, некоторое количество тимина в комбинации снижает устой-

чивость, так что последовательность ATCG (с соответствующей последовательностью пар оснований TAGC) сохраняется только при температурах от около 222 до 250°F, тогда как последовательность ТАТА (с соответствующей последовательностью пар оснований АТАТ) теплоустойчива при температурах только от около 129 до 175°F. Кроме того, если молекулы ДНК, которые содержат последовательность ATCG (с соответствующей последовательностью пар оснований TAGC), изменяют для включения модификации, известной как G-зажим, теплоустойчивость повышается на дополнительные 32°F или от температур около 254 до 282°F. Как показано ниже, модификация G-зажим включает добавление трициклического аналога цитозина, придавая двойной паре оснований (G-C) дополнительную водородную связь



При увеличении числа водородных связей двойной пары оснований с 3 до 4 теплоустойчивость увеличивается на дополнительные 32°F.

ДНК может иметь или одну нить, или две нити. Природная ориентация ДНК в варианте с двумя нитями представляет собой соединение Уотсона-Крика. Синтетическая ДНК, однако, не соединена таким образом как природная ДНК. Однако индикатор теплоустойчивости представляет собой термодинамическую переориентацию нитей и состоит главным образом из нитей, разделенных на две отдельные нити. Это явление известно как плавление и происходит в узком диапазоне температур. Наблюдали, что ДНК некоторых организмов выдерживает это температурное разрушение, примерами являются некоторые термофильные организмы. Анализ их геномов дает непосредственную корреляцию между уровнями G-C ДНК в последовательностях. Теплоустойчивость непосредственно или косвенно связана с числом водородных связей между основаниями в двойных парах. Однако упаковка (соединение двух нитей) также является фактором. Определили, что важный признак теплоустойчивости в природной ДНК прочно связан с мольным отношением связей G-C, поскольку это дает наибольшую плотность водородных связей. Теплоустойчивость в конечном итоге зависит от так называемой точки плавления, в которой нити двухнитевой ДНК разделяются. Это не имеет значения для одонитевой синтетической ДНК, однако, которая уже разделена. Разделение нитей двухнитевой ДНК, которое происходит в точке плавления, в некоторой степени обратимо. Нити могут повторно соединяться, как только температура достаточно упадет. Теплоустойчивость зависит от термического сопротивления пар оснований или двойных элементов, а также стэкинг-взаимодействий, которые соединяют нити двухнитевой ДНК. Как указано выше, теплоустойчивость можно также улучшить путем модификации молекулярного расположения в конкретной паре оснований. Например, в дополнение к модификации G-G-зажима, указанной выше, теплоустойчивость пары оснований А-Т можно улучшить, как показано ниже, путем модификации пары оснований аденин-тимин для включения комплекса 2-аминоаденин-Т, который увеличивает количество водородных связей в комплексе с 2 до 3 и увеличивает его теплоустойчивость около на 5°F



Теплоустойчивость конкретных пар оснований можно использовать для получения термодинамической оценки потенциала. Как указано выше, целесообразные химические модификации могут увеличить этот диапазон температур и сохранить существенные признаки ДНК для целей измерения. Химическая природа ДНК подразумевает, что она подвержена гидролизу, и степень гидролиза увеличивается с повышением температуры. Гидролиз представляет другой путь разложения ДНК в дополнение к разложению из-за его характеристик плавления, как указано выше. При этом известно, что ряд организмов выдерживает экстремальные температуры, что означает, что их генетический материал должен иметь некоторую врожденную теплоустойчивость. Этот ответ непосредственно согласовывался с мольной долей

пар оснований G-C, независимо от того, присутствовали ли такие пары оснований в виде одной или двух нитей. Природная ДНК, однако, является хромосомной и поэтому должна быть двухнитевой.

Также было показано, что повторение пары G-C, по-видимому, придает большую стабильность, поскольку она имеет непосредственное влияние на термическое сопротивление ДНК. Это показывает, как различные организмы справляются с высокой температурой путем включения большей мольной доли G-C в свой геном. Судя по всему, мольная доля G-C является ключевой, а не любая слабая связь, которая может быть включена в последовательность. Обрывающие цепь средства, по-видимому, имеют небольшое общее влияние на теплоустойчивость ДНК. По существу, это означает, что мольную долю некоторых пар оснований в последовательности ДНК можно изменять согласно требуемому диапазону температур. Получение подробностей реакций разложения последовательности ДНК будет зависеть от среды, действию которой конкретная последовательность ДНК будет подвергаться, и воздействие реакций гидролиза является интересующей проблемой. Однако модификации пар оснований, обсуждаемые выше, которые можно вводить, в то же время все еще сохраняя характерные признаки, которые делают ДНК идеальным маркером, предлагают явные пути для специальных маркеров для использования на месторождениях нефти.

Селективное использование конкретной молекулы ДНК в качестве биологического маркера на основании ее свойств теплоустойчивости предусматривает использование ДНК в качестве биологического маркера в значительно более широком диапазоне условий, чем возможно на данный момент. Кроме того, устойчивость молекул ДНК при высоких температурах предусматривает точное детектирование даже при очень низких уровнях ДНК, находящихся в пласте, путем предотвращения разложения ДНК. Кроме того, большой ряд уникальных молекул ДНК значительно увеличивает ряд уникальных маркеров, которые можно использовать на месторождении нефти, при этом значительно увеличивая как диапазон, так и многообразие операций на месторождениях нефти, в которых биологические маркеры можно использовать, и значительно увеличивает знания и понимание все более сложных скважин и их поведение. Это знание будет приводить к улучшенным операциям завершения и стимуляции скважин, обеспечивая экономии средств и улучшение работы скважины.

В некоторых типичных вариантах осуществления молекула ДНК, характеризующаяся конкретными свойствами теплоустойчивости на основании ее конкретного состава азотсодержащих оснований, которые соответствуют тепловой среде конкретной скважины, можно селективно вводить и/или наносить на частицы 106 расклинивающего наполнителя, который следует использовать при эксплуатации скважины согласно способам и вариантам осуществления, описанным в настоящем документе. Например, для скважин, характеризующихся температурами от около 269 до 292°F, молекулу ДНК, содержащую последовательность GCGC, можно синтезировать и вводить и/или наносить на частицы 106 расклинивающего наполнителя, который следует закачивать в скважину в пласте. Эта молекула ДНК будет лучше выдерживать тепловые условия скважины, при этом обеспечивая более эффективное использование в качестве биологического маркера, который переносит информацию об образовании и производительности скважины.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления химическое средство 102 для обработки, такое как биологический маркер, выделяется из частиц 106 расклинивающего наполнителя непрерывно в течение периода около один год, до около пяти лет или до около десяти лет после помещения расклинивающего наполнителя в гидравлически созданный разрыв. Системы, техники и композиции, обеспечиваемые для замедленного высвобождения ДНК, хорошо известны специалистам в данной области техники. Например, в европейском патенте № 1510224, полное раскрытие которого включено в настоящий документ ссылкой, раскрыты несколько способов обеспечения замедленного высвобождения ДНК в течение периода времени. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления ДНК инкапсулирована в полимере, или материал, пропитанный ДНК, покрыт проницаемым неразлагающимся покрытием. В некоторых типичных вариантах осуществления инкапсулирующий полимер включает один или более из тугоплавких акрилатных, метакрилатных или стирольных полимеров, блок-сополимеров полимолочной-полигликолевой кислоты, полигликолей, полилактидов, полимолочной кислоты, желатина, водорастворимых полимеров, сшитых водорастворимых полимеров, липидов, гелей, диоксидов кремния или других подходящих инкапсулирующих материалов. Кроме того, инкапсулирующий полимер может включать инкапсулирующий материал, который содержит линейный полимер, содержащий разлагаемые сомомеры, или сшитый полимер, содержащий разлагаемые сшиватели.

Согласно одному или более типичным вариантам осуществления внутреннюю взаимосвязанную пористость пористого керамического расклинивающего наполнителя можно пропитывать химическим средством 102 для обработки, таким как биологический маркер, так, что пористый керамический расклинивающий наполнитель выступает в качестве носителя для биологического маркера при операции гидравлического разрыва. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления биологический маркер представляет собой ДНК. ДНК или дезоксирибонуклеиновая кислота иногда представляет собой двухцепочечную спиральную молекулу, которая кодирует генетическую информацию фактически всех живых систем. Каждая молекула ДНК может быть уникальной из-за конкретной последовательности азотсодержащих оснований - аденина ("A"), тимина ("T"), цитозина ("C") и гуанина ("G") - содержащихся в молекуле. Структура в виде двойной спирали образуется и поддерживается соединением азотсодержащего

основания на одной цепи носителя скелета из фосфата и сахара с азотсодержащим основанием на другой цепи носителя скелета из фосфата и сахара посредством водородной связи. В частности, адениновое основание будет соединяться с тиминным основанием (пара оснований "АТ"), а цитозинное основание будет соединяться с гуаниновым основанием (пара оснований "ГС"). Вероятность можно рассчитать для частоты заданной последовательности оснований, и поскольку используется достаточно большая молекула ДНК, "уникальность" конкретной молекулы ДНК можно узнать с достаточной точностью. Молекула ДНК может быть существующей в природе или полученной (синтетической) ДНК и может иметь две нити или одну нить. Синтетическая ДНК коммерчески доступна и может быть получена некоторыми специализированными производителями ДНК, такими как GenScript, Synthetic Genomics, DNA 2.0, Genewiz, Inc., Life Technologies и Cambrian Genomics. Кроме того, ДНК может быть "инкапсулирована" для повышения ее устойчивости при условиях в скважине и для изменения иным образом ее взаимодействия с пластовыми флюидами. Кроме того, конкретные последовательности ДНК можно выбирать для использования на основании совместимости с температурными условиями среды конкретной скважины.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления покрытие 104, 204 может представлять собой или содержать смолистый материал и/или эпоксидный смолистый материал. Покрытие 104, 204 может содержать любой подходящий смолистый материал и/или эпоксидный смолистый материал. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления смолистый материал содержит любую подходящую смолу. Например, смолистый материал может содержать фенольную смолу, такую как фенолоформальдегидная смола. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления фенолоформальдегидная смола имеет мольное отношение формальдегида к фенолу (F:P) от около 0,6:1, около 0,9:1 или около 1,2:1 до около 1,9:1, около 2,1:1, около 2,3:1 или около 2,8:1. Например, фенолоформальдегидная смола может иметь мольное отношение формальдегида к фенолу от около 0,7:1 до около 2,7:1, от около 0,8:1 до около 2,5:1, от около 1:1 до около 2,4:1, от около 1,1:1 до около 2,6:1 или от около 1,3:1 до около 2:1. Фенолоформальдегидная смола может также иметь мольное отношение формальдегида к фенолу от около 0,8:1 до около 0,9:1, от около 0,9:1 до около 1:1, от около 1:1 до около 1,1:1, от около 1,1:1 до около 1,2:1, от около 1,2:1 до около 1,3:1 или от около 1,3:1 до около 1,4:1.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления фенолоформальдегидная смола имеет мольное отношение менее 1:1, менее 0,9:1, менее 0,8:1, менее 0,7:1, менее 0,6:1 или менее 0,5:1. Например, фенолоформальдегидная смола может быть или содержать новолачную фенолоформальдегидную смолу. Новолачные фенолоформальдегидные смолы хорошо известны специалисту в данной области техники, например, см. патент США № 2675335, выданный Rankin, патент США № 4179429, выданный Hanaue, патент США № 5218038, выданный Johnson, и патент США № 8399597, выданный Pullichola, полные раскрытия которых включены в настоящий документ ссылкой. Подходящие примеры коммерчески доступных новолачных смол включают новолачные смолы, доступные от Plenco™, смолы Durite®, доступные от Momentive, и новолачные смолы, доступные от S.I. Group.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления фенолоформальдегидная смола имеет среднемассовую молекулярную массу от около 200, около 300 или около 400 до около 1000, около 2000 или около 6000. Например, фенолоформальдегидная смола может иметь среднемассовую молекулярную массу от около 250 до около 450, от около 450 до около 550, от около 550 до около 950, от около 950 до около 1500, от около 1500 до около 3500 или от около 3500 до около 6000. Фенолоформальдегидная смола может также иметь среднемассовую молекулярную массу от около 175 до около 800, от около 700 до около 3330, от около 1100 до около 4200, от около 230 до около 550, от около 425 до около 875 или от около 2750 до около 4500.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления фенолоформальдегидная смола имеет среднечисленную молекулярную массу от около 200, около 300 или около 400 до около 1000, около 2000 или около 6000. Например, фенолоформальдегидная смола может иметь среднечисленную молекулярную массу от около 250 до около 450, от около 450 до около 550, от около 550 до около 950, от около 950 до около 1500, от около 1500 до около 3500 или от около 3500 до около 6000. Фенолоформальдегидная смола может также иметь среднечисленную молекулярную массу от около 175 до около 800, от около 700 до около 3000, от около 1100 до около 2200, от около 230 до около 550, от около 425 до около 875 или от около 2000 до около 2750.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления фенолоформальдегидная смола имеет z-среднюю молекулярную массу от около 200, около 300 или около 400 до около 1000, около 2000 или около 9000. Например, фенолоформальдегидная смола может иметь z-среднюю молекулярную массу от около 250 до около 450, от около 450 до около 550, от около 550 до около 950, от около 950 до около 1500, от около 1500 до около 3500, от около 3500 до около 6500 или от около 6500 до около 9000. Фенолоформальдегидная смола может также иметь z-среднюю молекулярную массу от около 175 до около 800, от около 700 до около 3330, от около 1100 до около 4200, от около 230 до около 550, от около 425 до около 875 или от около 4750 до около 8500.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления фенолоформальдегидная смола имеет любую подходящую вязкость. Фенолоформальдегидная смола может быть твердой или жидкой при 25°C. Например, вязкость фенолоформальдегидной смолы может составлять от около 1 сантипуаз (сП),

около 100 сП, около 250 сП, около 500 сП или около 700 сП до около 1000 сП, около 1250 сП, около 1500 сП, около 2000 сП или около 2200 сП при температуре около 25°C. В другом примере фенолоформальдегидная смола может иметь вязкость от около 1 сП до около 125 сП, от около 125 сП до около 275 сП, от около 275 сП до около 525 сП, от около 525 сП до около 725 сП, от около 725 сП до около 1100 сП, от около 1100 сП до около 1600 сП, от около 1600 сП до около 1900 сП или от около 1900 сП до около 2200 сП при температуре около 25°C. В другом примере фенолоформальдегидная смола может иметь вязкость от около 1 сП до около 45 сП, от около 45 сП до около 125, от около 125 сП до около 550 сП, от около 550 сП до около 825 сП, от около 825 сП до около 1100 сП, от около 1100 сП до около 1600 сП или от около 1600 сП до около 2200 сП при температуре около 25°C. Вязкость фенолоформальдегидной смолы может также составлять от около 500 сП, около 1000 сП, около 2500 сП, около 5000 сП или около 7500 сП до около 10000 сП, около 15000 сП, около 20000 сП, около 30000 сП или около 75000 сП при температуре около 150°C. Например, фенолоформальдегидная смола может иметь вязкость от около 750 сП до около 60000 сП, от около 1000 сП до около 35000 сП, от около 4000 сП до около 25000 сП, от около 8000 сП до около 16000 сП или от около 10000 сП до около 12000 сП при температуре около 150°C. Вязкость фенолоформальдегидной смолы можно определить при помощи вискозиметра Брукфилда.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления фенолоформальдегидная смола может иметь pH от около 1, около 2, около 3, около 4, около 5, около 6, около 7 до около 8, около 9, около 10, около 11, около 12 или около 13. Например, фенолоформальдегидная смола может иметь pH от около 1 до около 2,5, от около 2,5 до около 3,5, от около 3,5 до около 4,5, от около 4,5 до около 5,5, от около 5,5 до около 6,5, от около 6,5 до около 7,5, от около 7,5 до около 8,5, от около 8,5 до около 9,5, от около 9,5 до около 10,5, от около 10,5 до около 11,5, от около 11,5 до около 12,5 или от около 12,5 до около 13.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления настоящего изобретения покрытие 104, 204, нанесенное на частицы 106 расклинивающего наполнителя, представляет собой эпоксидную смолу. Согласно таким вариантам осуществления покрытие 104, 204 может представлять собой или содержать любую подходящую эпоксидную смолу. Например, эпоксидная смола может содержать бисфенол А, бисфенол F, алифатические или глицидиламинные эпоксидные смолы и их любые смеси или комбинации. Примером коммерчески доступной эпоксидной смолы является эпоксидная смола BE188, доступная от Chang Chun Plastics Co., Ltd.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления эпоксидная смола может иметь любую подходящую вязкость. Эпоксидная смола может быть твердой или жидкой при 25°C. Например, вязкость эпоксидная смола может составлять от около 1 сП, около 100 сП, около 250 сП, около 500 сП или около 700 сП до около 1000 сП, около 1250 сП, около 1500 сП, около 2000 сП или около 2200 сП при температуре около 25°C. В другом примере эпоксидная смола может иметь вязкость от около 1 сП до около 125 сП, от около 125 сП до около 275 сП, от около 275 сП до около 525 сП, от около 525 сП до около 725 сП, от около 725 сП до около 1100 сП, от около 1100 сП до около 1600 сП, от около 1600 сП до около 1900 сП или от около 1900 сП до около 2200 сП при температуре около 25°C. В другом примере эпоксидная смола может иметь вязкость от около 1 сП до около 45 сП, от около 45 сП до около 125 сП, от около 125 сП до около 550 сП, от около 550 сП до около 825 сП, от около 825 сП до около 1100 сП, от около 1100 сП до около 1600 сП или от около 1600 сП до около 2200 сП при температуре около 25°C. Вязкость эпоксидной смолы может также составлять от около 500 сП, около 1000 сП, около 2500 сП, около 5000 сП или около 7000 сП до около 10000 сП, около 12500 сП, около 15000 сП, около 17000 сП, около 20000 сП при температуре около 150°C. В другом примере эпоксидная смола может иметь вязкость от около 1000 сП до около 12000 сП, от около 2000 сП до около 11000 сП, от около 4000 сП до около 10500 сП или от около 7500 сП до около 9500 сП при температуре около 25°C. Вязкость эпоксидной смолы может также составлять от около 500 сП, около 1000 сП, около 2500 сП, около 5000 сП или около 7500 сП до около 10000 сП, около 15000 сП, около 20000 сП, около 30000 сП или около 75000 сП при температуре около 150°C. Например, эпоксидная смола может иметь вязкость от около 750 сП до около 60000 сП, от около 1000 сП до около 35000 сП, от около 4000 сП до около 25000 сП, от около 8000 сП до около 16000 сП или от около 10000 сП до около 12000 сП при температуре около 150°C.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления эпоксидная смола может иметь pH от около 1, около 2, около 3, около 4, около 5, около 6, около 7 до около 8, около 9, около 10, около 11, около 12 или около 13. Например, эпоксидная смола может иметь pH от около 1 до около 2,5, от около 2,5 до около 3,5, от около 3,5 до около 4,5, от около 4,5 до около 5,5, от около 5,5 до около 6,5, от около 6,5 до около 7,5, от около 7,5 до около 8,5, от около 8,5 до около 9,5, от около 9,5 до около 10,5, от около 10,5 до около 11,5, от около 11,5 до около 12,5 или от около 12,5 до около 13.

Способы нанесения покрытий из смол и/или эпоксидных смол на частицы расклинивающего наполнителя хорошо известны специалистам в данной области техники, например, смотрите патент США № 2378817, выданный Wrightsman, патент США № 4873145, выданный Okada, и патент США № 4888240, выданный Graham, полные раскрытия которых включены в настоящий документ ссылкой.

Согласно одному или более типичным вариантам осуществления химическое средство 102 для обработки смешивают со смолистым покрытием 104, 204 или иным образом добавляют в него перед покрытием частиц 106 расклинивающего наполнителя смолистым покрытием 104, 204. Например, химиче-

ское средство 102 для обработки можно однородно смешивать с покрытием 104, 204 перед нанесением покрытия 104, 204 на частицы 106 расклинивающего наполнителя.

Согласно одному или более типичным вариантам осуществления частицы 106 расклинивающего наполнителя представляют собой пористые керамические частицы, пропитанные одним или более химическими средствами 102 для обработки. Способы пропитки пористых керамических частиц химическими средствами для обработки хорошо известны специалистам в данной области техники, например, раскрытые в патенте США № 5964291 и патенте США № 7598209, полные раскрытия которых включены в настоящий документ ссылкой. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления пористые керамические частицы 106 выступают в качестве носителя для химического средства 102 для обработки при операции гидравлического разрыва.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления покрытие 104, 204 может представлять собой или содержать разлагаемое покрытие. В частности, когда покрытие разлагается, химическое средство 102 для обработки, смешанное с покрытием 104, 204, расположенное между покрытием 104, 204 и частицей 106 расклинивающего наполнителя и/или внедренное в частицу 106 расклинивающего наполнителя, может высвобождаться в трещину. Количество и молекулярная масса разлагающегося покрытия 104, 204 могут изменяться для обеспечения более длительного или более короткого времени разложения и регулируемого высвобождения химического средства 102 для обработки.

Согласно некоторым вариантам осуществления разлагающееся покрытие 104, 204 может содержать один или более растворимых в воде полимеров и сшиваемых растворимых в воде полимеров. Подходящие растворимые в воде полимеры и сшиваемые растворимые в воде полимеры раскрыты в патенте США № 6279656, полное раскрытие которого включено в настоящий документ ссылкой. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления, в которых разлагающееся покрытие 104, 204 содержит один или более растворимых в воде полимеров и сшиваемых растворимых в воде полимеров, параметры растворимости таких полимеров можно контролировать для регулирования времени растворения или разложения покрытия 104, 204. Такие параметры могут включать молекулярную массу, гидрофильный/липофильный баланс полимеров и степень сшивания полимеров. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления разлагающееся покрытие 104, 204 содержит разлагающийся полимер, такой как полимолочная кислота, ацетат целлюлозы, метилцеллюлоза или их комбинации, которые могут разлагаться внутри образованной гидравлическим разрывом трещины для обеспечения высвобождения внешнего химического средства 102 для обработки с различными интервалами времени.

Согласно одному или более типичным вариантам осуществления разлагаемое покрытие 104, 204 может разлагаться любым подходящим образом. Например, разлагаемое покрытие 204 может разлагаться снаружи внутрь так, что сначала разлагается наружная поверхность покрытия 204, что приводит к регулируемому высвобождению химического средства 102 для обработки, смешанного с покрытием 204. Эти разлагаемые покрытия 204 могут содержать самополирующиеся покрытия. Самополирующиеся покрытия могут содержать самополирующиеся сополимеры с химическими связями, которые постепенно гидролизуются водой, такой как пластовая вода, морская вода и/или соленая вода. Самополирующееся покрытие может высвобождать химические средства 102 для обработки постепенно с течением времени из-за природы разложения покрытия 204 с его наружной поверхности в направлении его внутренней поверхности, причем разложение вызывается тем, что покрытие постепенно гидролизуются водой.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления частицы 106 расклинивающего наполнителя можно покрывать полимерным материалом, который образует полупроницаемое полимерное покрытие 104, 204, которое, по существу, не разлагается в присутствии скважинных жидкостей, но допускает выщелачивание, элюирование, диффузию, вытекание, выделение, десорбцию, растворение, сброс, просачивание и утечку химического средства для обработки через полимерное покрытие так, чтобы высвободить химическое средство 102 для обработки в зону трещины или скважины. Количество и молекулярная масса полупроницаемого, по существу не разлагающегося полимерного покрытия 104, 204 может изменяться для обеспечения более длительного или более короткого времени высвобождения для регулирования высвобождения химических средств 102 для обработки. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления частицы 106 расклинивающего наполнителя покрывают полупроницаемым, по существу не разлагающимся полимером, таким как фенолформальдегид, полиуретан, сложный эфир целлюлозы, полиамиды, виниловые сложные эфиры, эпоксиды или их комбинации.

Разлагаемая оболочка 302 может представлять собой или содержать любой материал, подходящий для предотвращения или исключения отделения или высвобождения химического средства (средств) 106 для обработки из инкапсулированного расклинивающего наполнителя 300, 400, 500, пока разлагаемая оболочка 302 не разложится или не разрушится. Например, разлагаемая оболочка 102 может быть непроницаемой или по существу непроницаемой для жидкостей для гидроразрыва, пластовых жидкостей или подобного, пока разлагаемая оболочка 302 не разложится до точки, когда она станет проницаемой для окружающей жидкости(ей). Как только разлагаемая оболочка 302 становится проницаемой для жидкостей, химическое средство(средства) 106 для обработки могут выделяться или элюировать из инкапсулированного расклинивающего наполнителя 300, 400, 500.

Разлагаемая оболочка 302 может представлять собой или содержать любой растворимый в воде

и/или растворимый в углеводородах материал. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления разлагаемая оболочка 302 может представлять собой или содержать инкапсулирующие материалы и/или композиции замедленного высвобождения, описанные в любой из публикаций заявок США № 2003/0147821, 2005/0002996 и 2005/0129759, каждая включена ссылкой в настоящий документ во всей своей полноте. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления разлагаемая оболочка 302 может представлять собой или содержать жирные спирты, которые включают, помимо прочего, бегениловый спирт, каприловый спирт, цетиловый спирт, цетарилловый спирт, дециловый спирт, лауриловый спирт, изоцетиловый спирт, миристиловый спирт, олеиловый спирт, стеариловый спирт, талловый спирт, стеарет-2, цетет-1, цетеарет-3 и лаурет-2. Разлагаемая оболочка 302 может также представлять собой или содержать C_8 - C_{20} жирные кислоты, которые включают, помимо прочего, стеариновую кислоту, каприновую кислоту, бегеновую кислоту, каприловую кислоту, лауриновую кислоту, миристиновую кислоту, талловую кислоту, масляную кислоту, пальмитиновую кислоту и изостеариловую кислоту. Разлагаемая оболочка 302 может также представлять собой или содержать производные сорбитана, которые включают, помимо прочего, PEG-10 сорбитан лаурат, PEG-20 сорбитан изостеарат, PEG-3 сорбитан олеат, полисорбат 40, сорбитан стеарат и сорбитан пальмитат. Разлагаемая оболочка 302 может также представлять собой или содержать один или более восков, которые включают, помимо прочего, норковый воск, монтан-воск, карнаубский воск и канделильский воск, и синтетические воски, такие как силиконовые воски. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления разлагаемую оболочку 302 можно выбирать из полиоксиметиленмочевины (PMU), метоксиметилметилолмеламина (МММ), полисахаридов, коллагенов, желатинов, альгинатов, гуара, гуаровой камеди, аравийской камеди и агара и любой их комбинации или смеси. Разлагаемая оболочка 302 может также представлять собой или содержать любой подходящий термопластичный материал. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления разлагаемую оболочку 302 можно выбирать из поливинилового спирта, поли(акрилатов и метакрилатов), полимолочной кислоты, полиамидов, полиэтилена, полипропилена, полистирола, растворимых в воде полимеров и сшитых растворимых в воде полимеров и любой их комбинации.

Согласно одному или более типичным вариантам осуществления разлагаемая оболочка 302 может представлять собой термопластичный материал, который разлагается с любое подходящее время и при любой подходящей температуре. Например, термопластичный материал может разлагаться при температурах по меньшей мере около 5°C, по меньшей мере около 10°C, по меньшей мере около 20°C, по меньшей мере около 30°C, по меньшей мере около 50°C, по меньшей мере около 70°C или по меньшей мере около 90°C. Термопластичный материал может также разлагаться при температурах менее 100°C, менее 95°C, менее 90°C, менее 80°C или менее 70°C. Термопластичный материал может также разлагаться при температурах от около 1°C, около 4°C, около 8°C, около 12°C, около 16°C, около 25°C, около 35°C, около 45°C или около 55°C до около 75°C, около 85°C, около 95°C, около 105°C, около 120°C, около 150°C или около 200°C или более. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления термопластичный материал может разлагаться при температурах от около 1°C, около 4°C, около 8°C, около 12°C, около 16°C, около 25°C, около 35°C, около 45°C или около 55°C до около 75°C, около 85°C, около 95°C, около 105°C, около 120°C, около 150°C или около 200°C или более в течение периода времени в диапазоне от около 10 с, около 30 с, около 1 мин, около 2 мин, около 5 мин, около 10 мин, около 30 мин, около 1 ч или около 2 ч до около 5 ч, около 10 ч, около 25 ч, около 50 ч, около 100 ч, около 500 ч или около 1000 ч или более.

Согласно одному или более типичным вариантам осуществления разлагаемая оболочка 302 может разлагаться любым подходящим образом. Например, разлагаемая оболочка 302 может разлагаться снаружи внутрь так, что сначала разлагается наружная поверхность разлагаемой оболочки 302, что приводит к регулируемому высвобождению химического средства 106 для обработки. Разлагаемая оболочка 302 может также представлять собой самополирующееся покрытие, как раскрыто в настоящем документе.

Разлагаемая оболочка 302 может предотвращать выщелачивание, элюирование, диффузию, вытекание, выделение, сброс, просачивание или утечку химического средства 106 для обработки из неразлагаемого инкапсулированного расклинивающего наполнителя или инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления химические средства 106 для обработки могут выщелачиваться, элюироваться, диффундировать, вытекать, выделяться, десорбироваться, растворяться, сбрасываться, просачиваться и утекать из инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя со скоростью менее 10 частей на миллион/(г·день), менее 5 частей на миллион/(г·день), менее 2 частей на миллион/(г·день), менее 1 части на миллион/(г·день), менее 0,5 части на миллион/(г·день), менее 0,1 части на миллион/(г·день) или менее 0,05 части на миллион/(г·день) в течение по меньшей мере около 1 ч, по меньшей мере около 2 ч, по меньшей мере около 6 ч, по меньшей мере около 12 ч, по меньшей мере около 1 дня или по меньшей мере около 2 дней после смешивания с жидкостью для гидроразрыва. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления химическое средство 106 для обработки может выщелачиваться, элюироваться, диффундировать, вытекать, выделяться, десорбироваться, растворяться, сбрасываться, просачиваться и утекать из инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя со скоро-

стью менее 10 частей на миллион/(г·день), менее 5 частей на миллион/(г·день), менее 2 частей на миллион/(г·день), менее 1 части на миллион/(г·день), менее 0,5 части на миллион/(г·день), менее 0,1 части на миллион/(г·день) или менее 0,05 части на миллион/(г·день) в течение по меньшей мере около 1 ч, по меньшей мере около 2 ч, по меньшей мере около 6 ч, по меньшей мере около 12 ч, по меньшей мере около 1 дня или по меньшей мере около 2 дней после контакта с подземным пластом. Например, разлагаемая оболочка 302 может ограничивать величину выщелачивания, элюирования, диффузии, вытекания, выделения, сброса, просачивания или утечки химического средства 106 для обработки из инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя до менее 10 частей на миллион/г, менее 5 частей на миллион/г, менее 1 части на миллион/г, менее 0,5 части на миллион/г, менее 0,1 части на миллион/г или менее 10 частей на миллиард/г в течение около 10 с, около 30 с, около 1 мин, около 2 мин, около 5 мин, около 10 мин, около 30 мин, около 1 ч или около 2 ч до около 5 ч, около 10 ч, около 25 ч, около 50 ч, около 100 ч, около 500 ч или около 1000 ч или более после смешивания с жидкостью для гидравлического разрыва и/или жидкостью гравийного фильтра. Например, разлагаемая оболочка 302 может ограничивать величину выщелачивания, элюирования, диффузии, вытекания, выделения, сброса, просачивания или утечки химического средства 106 для обработки из инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя до менее 10 частей на миллион/г, менее 5 частей на миллион/г, менее 1 части на миллион/г, менее 0,5 части на миллион/г, менее 0,1 части на миллион/г или менее 10 частей на миллиард/г в течение около 10 с, около 30 с, около 1 мин, около 2 мин, около 5 мин, около 10 мин, около 30 мин, около 1 ч или около 2 ч до около 5 ч, около 10 ч, около 25 ч, около 50 ч, около 100 ч, около 500 ч или около 1000 ч или более после контакта с подземным пластом. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления разлагаемая оболочка 302 может предотвращать любое выщелачивание, элюирование, диффузию, вытекание, выделение, сброс, просачивание или утечку химического средства 106 для обработки из инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя после смешивания с жидкостью для гидравлического разрыва и/или перед контактом с подземным пластом.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления химическое средство 102 для обработки высвобождается из частиц 106 расклинивающего наполнителя в течение периода до около одного года, до около пяти лет или до около десяти лет после того, как частицы 106 расклинивающего наполнителя поместили в трещину в подземном пласте.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления частицы 106 расклинивающего наполнителя можно покрывать или инкапсулировать одним или более растворимыми в воде химическими средствами 102 для обработки, такими как ингибиторы образования отложений, ингибиторы солеобразования или их комбинации или смеси, а затем дополнительно покрывать или инкапсулировать одним или более растворимыми в углеводородах химическими средствами 102 для обработки, такими как ингибитор образования парафинов или ингибитор образования асфальтена, для получения частиц 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя. Покрытие из растворимых в углеводородах химических средств 102 для обработки можно смешивать с покрытием из растворимых в воде химических средств для обработки или распределять или насаивать на него. Согласно таким вариантам осуществления частицы 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированные частицы 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя помещают в трещину в подземном пласте, и, как только начинается добыча углеводородов, наличие углеводородов вызывает выщелачивание, элюирование, диффузию, вытекание, выделение, сброс, просачивание или утечку растворимого в углеводородах химического средства 102 для обработки из частиц 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя. Через некоторый период времени, когда начинается добыча воды, тогда растворимое в воде химическое средство 102 для обработки начинает выщелачиваться, элюировать, диффундировать, вытекать, выделяться, сбрасываться, просачиваться или утекать из частиц 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления частицы 106 расклинивающего наполнителя можно покрывать или инкапсулировать одним или более растворимыми в углеводородах химическими средствами 102 для обработки, такими как ингибитор образования парафинов или ингибитор образования асфальтена, а затем дополнительно покрывать или инкапсулировать одним или более растворимыми в воде химическими средствами 102 для обработки, такими как ингибитор образования отложений, ингибитор солеобразования или их комбинации или смеси, для получения частиц 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя. Покрытие из растворимых в воде химических средств 102 для обработки можно смешивать с покрытием из растворимых в углеводородах химических средств для обработки или распределять или насаивать на него. Согласно таким вариантам осуществления частицы 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированные частицы 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя помещают в трещину в подземном пласте, и, как только начинается добыча воды, наличие воды вызывает выщелачивание, элюирование, диффузию, вытекание, выделение, сброс, просачивание или утечку

растворимого в воде химического средства 102 для обработки из частиц 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя. Через некоторый период времени, когда начинается добыча углеводородов, тогда растворимое в углеводородах химическое средство 102 для обработки начинает выщелачиваться, элюировать, диффундировать, вытекать, выделяться, сбрасываться, просачиваться или утекать из частиц 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления частицы 106 расклинивающего наполнителя представляют собой частицы пористого керамического расклинивающего наполнителя, которые могут быть пропитаны одним или более растворимыми в воде химическими средствами 102 для обработки, такими как ингибиторы образования отложений, ингибиторы солеобразования или их комбинации или смеси, а затем покрыты или инкапсулированы одним или более растворимыми в углеводородах химическими средствами 102 для обработки, такими как ингибитор образования парафинов или ингибитор образования асфальтена, для получения частиц 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя. Согласно таким вариантам осуществления частицы 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированные частицы 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя помещают в трещину в подземном пласте, и, как только начинается добыча углеводородов, наличие углеводородов вызывает выщелачивание, элюирование, диффузию, вытекание, выделение, сброс, просачивание или утечку растворимого в углеводородах химического средства 102 для обработки из частиц 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя. Через некоторый период времени, когда начинается добыча воды, тогда растворимое в воде химическое средство 102 для обработки начинает выщелачиваться, элюировать, диффундировать, вытекать, выделяться, сбрасываться, просачиваться или утекать из частиц 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления частицы 106 расклинивающего наполнителя представляют собой частицы пористого керамического расклинивающего наполнителя, которые можно пропитывать одним или более растворимыми в углеводородах химическими средствами 102 для обработки, такими как ингибитор образования парафинов или ингибитор образования асфальтена, а затем покрывать или инкапсулировать одним или более растворимыми в воде химическими средствами 102 для обработки, такими как ингибитор образования отложений, ингибитор солеобразования или их комбинации или смеси, для получения частиц 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя. Согласно таким вариантам осуществления частицы 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированные частицы 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя помещают в трещину в подземном пласте, и, как только начинается добыча воды, наличие воды вызывает выщелачивание, элюирование, диффузию, вытекание, выделение, сброс, просачивание или утечку растворимого в воде химического средства 102 для обработки из частиц 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя. Через некоторый период времени, когда начинается добыча углеводородов, тогда растворимое в углеводородах химическое средство 102 для обработки начинает выщелачиваться, элюировать, диффундировать, вытекать, выделяться, сбрасываться, просачиваться или утекать из частиц 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя.

Химические средства 102 для обработки могут выщелачиваться, элюировать, диффундировать, вытекать, выделяться, десорбироваться, растворяться, сбрасываться, просачиваться или утекать из частиц 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием с любой подходящей скоростью. Химические средства 102 для обработки могут также выщелачиваться, элюировать, диффундировать, вытекать, выделяться, десорбироваться, растворяться, сбрасываться, просачиваться или утекать из инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя с любой подходящей скоростью, как только разлагаемая оболочка 302 становится проницаемой для жидкости. Например, химические средства 102 для обработки могут выщелачиваться, элюировать, диффундировать, вытекать, выделяться, десорбироваться, растворяться, сбрасываться, просачиваться или утекать из частиц 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя со скоростью по меньшей мере около 0,1 части на миллион/(г·день), по меньшей мере около 0,3 части на миллион/(г·день), по меньшей мере около 0,7 части на миллион/(г·день), по меньшей мере около 1,25 части на миллион/(г·день), по меньшей мере около 2 части на миллион/(г·день), по меньшей мере около 3 части на миллион/(г·день), по меньшей мере около 5 части на миллион/(г·день), по меньшей мере около 10 частей на миллион/(г·день), по меньшей мере около 20 частей на миллион/(г·день), по меньшей мере около 40 частей на миллион/(г·день), по меньшей мере около 75 частей на миллион/(г·день) или по меньшей мере около 100 частей на миллион/(г·день) в течение по меньшей мере около 2 недель, по меньшей мере около 1 месяца, по меньшей мере около 2 месяцев, по меньшей мере около 6 месяцев, по меньшей мере около 9

он/(г·день), около 75 частей на миллион/(г·день) или около 150 частей на миллион/(г·день) в течение по меньшей мере около 2 недель, по меньшей мере около 1 месяца, по меньшей мере около 2 месяцев, по меньшей мере около 6 месяцев, по меньшей мере около 9 месяцев, по меньшей мере около 1 года или по меньшей мере около 2 лет.

Частицы 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированные частицы 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя можно также покрывать и/или пропитывать поверхностно-активным веществом и/или дисперсией наночастиц, как раскрыто в настоящем документе, так что частицы 106 расклинивающего наполнителя выступают в качестве носителя для поверхностно-активного вещества и/или дисперсии наночастиц при операции гидравлического разрыва. Использование поверхностно-активного вещества и/или дисперсии наночастиц, которые нанесены на сам расклинивающий наполнитель, а не просто закачиваются в пласт, как обсуждается выше, предлагают улучшенные характеристики смачивания. Выбор конкретной дисперсии наночастиц или поверхностно-активного вещества для нанесения покрытия на частицы 106 расклинивающего наполнителя и/или введения в частицы 106 расклинивающего наполнителя зависит от необходимого регулирования смачивающих характеристик расклинивающего наполнителя для желаемого повышения нефтеотдачи пласта. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления дисперсии наночастиц или поверхностно-активных веществ могут высвободиться из частиц 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя, когда разлагаемое покрытие 104 и/или разлагаемая оболочка 302 растворяется в водных или углеводородных жидкостях. Согласно таким вариантам осуществления при разложении покрытия 104 и/или оболочки 302 некоторая часть дисперсий наночастиц или поверхностно-активных веществ высвобождается при воздействии проходящих жидкостей и, таким образом, улучшает смачиваемость поверхностей пласта. Часть дисперсий наночастиц или поверхностно-активных веществ, остающаяся в расклинивающем наполнителе, будет улучшать смачиваемость самого расклинивающего наполнителя.

Модификация смачиваемости расклинивающего наполнителя может также снижать потерю проводимости, вызванную жидкостями для гидроразрыва, регулирование относительной проницаемости для потока жидкостей, которые могут находиться в пласте, для "смазки" расклинивающего наполнителя для обеспечения более эффективного распределения расклинивающего наполнителя при закрытии трещины и для снижения возможного накопления отложений на расклинивающем наполнителе. Модификация смачиваемости расклинивающего наполнителя может также обеспечивать значительные выгоды для потока при многофазовом потоке, о чем свидетельствует насыщенность защемленным газом, измененное поверхностное натяжение/краевые углы смачивания и электростатические заряды на расклинивающем наполнителе. Частицы 106 расклинивающего наполнителя, измененные так, чтобы иметь "смоченную нефтью" поверхность, могут быть идеальными для газовой скважины, дающей воду, тогда как частицы 106 расклинивающего наполнителя с различной смачиваемостью могут давать предпочтительный поток для нефти и снижать содержание воды в пластовой жидкости.

Поверхностно-активное вещество и/или дисперсия наночастиц может также выщелачиваться, элюировать, диффундировать, вытекать, выделяться, десорбироваться, растворяться, сбрасываться, просачиваться или утекать из частиц 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя с любой подходящей скоростью. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления поверхностно-активное вещество и/или дисперсия наночастиц может выщелачиваться, элюировать, диффундировать, вытекать, выделяться, десорбироваться, растворяться, сбрасываться, просачиваться или утекать из частиц 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя со скоростью по меньшей мере около 0,1 части на миллион/(г·день), по меньшей мере около 0,3 части на миллион/(г·день), по меньшей мере около 0,7 части на миллион/(г·день), по меньшей мере около 1,25 части на миллион/(г·день), по меньшей мере около 2 части на миллион/(г·день), по меньшей мере около 3 части на миллион/(г·день), по меньшей мере около 5 частей на миллион/(г·день), по меньшей мере около 10 частей на миллион/(г·день), по меньшей мере около 20 частей на миллион/(г·день), по меньшей мере около 40 частей на миллион/(г·день), по меньшей мере около 75 частей на миллион/(г·день) или по меньшей мере около 100 частей на миллион/(г·день) в течение по меньшей мере около 2 недель, меньшей мере около 1 месяца, меньшей мере около 2 месяцев, по меньшей мере около 6 месяцев, по меньшей мере около 9 месяцев, по меньшей мере около 1 года или по меньшей мере около 2 лет. Например, поверхностно-активное вещество и/или дисперсия наночастиц могут элюировать из частиц 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя со скоростью от около 0,01 части на миллион/(г·день), около 0,05 части на миллион/(г·день), около 0,1 части на миллион/(г·день), около 0,5 части на миллион/(г·день), около 1 часть на миллион/(г·день), около 1,5 части на миллион/(г·день), около 2 части на миллион/(г·день) или около 3 части на миллион/(г·день) до около 4 части на миллион/(г·день), около 4,5 части на миллион/(г·день), около 5 частей на миллион/(г·день), около 6 частей на миллион/(г·день), около 7 частей на миллион/(г·день), около 8 частей на миллион/(г·день), около 10 частей на миллион/(г·день), около 15 частей на миллион/(г·день),

около 30 частей на миллион/(г·день), около 75 частей на миллион/(г·день) или около 150 частей на миллион/(г·день) в течение по меньшей мере около 2 недель, по меньшей мере около 1 месяца, по меньшей мере около 2 месяцев, по меньшей мере около 6 месяцев, по меньшей мере около 9 месяцев, по меньшей мере около 1 года или по меньшей мере около 2 лет.

В типичном способе разрыва подземного пласта жидкость для гидроразрыва закачивают в пласт со скоростью и под давлением, достаточными для открытия в нем разрыва, и жидкость, содержащую композицию расклинивающего наполнителя, содержащую одну или более частиц 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя, содержащих одно или более химических средств 102 для обработки, как описано в настоящем документе и с одним или более свойствами, описанными в настоящем документе, закачивают в трещину для поддержания трещины в открытом состоянии.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления обеспечивается способ диагностической оценки операции гидравлического разрыва, причем способ предусматривает: 1) закачивание жидкости для гидроразрыва в подземный пласт со скоростью и под давлением, достаточными для открытия в нем трещины, и 2) закачивание композиции расклинивающего наполнителя в подземный пласт, причем композиция расклинивающего наполнителя содержит частицы 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированных частицы 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя, 3) причем химическое средство 102 для обработки отделяется от частицы 106 расклинивающего наполнителя в течение длительного периода времени, 4) причем химическое средство 102 для обработки возвращается на поверхность с добываемыми жидкостями, и 5) причем химическое средство 102 для обработки извлекают и идентифицируют. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления химическое средство 102 для обработки представляет собой биологический маркер или биологическую метку.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления для добавления пористого, пропитанного химическими средствами керамического расклинивающего наполнителя в стандартный непористый керамический расклинивающий наполнитель в гидравлический разрыв таким способом, который не влияет на проницаемость или проводимость самого стандартного непористого керамического расклинивающего наполнителя, требует использования комбинации различных типов керамических расклинивающих наполнителей для стандартных непористых и пористых частей всей массы керамического расклинивающего наполнителя, используемого при операции разрыва. Например, согласно некоторым типичным вариантам осуществления настоящего изобретения, если выбранные стандартные непористые частицы представляют собой легкий керамический расклинивающий наполнитель, пористые керамические частицы могут быть или керамическим расклинивающим наполнителем средней плотности, или керамическим расклинивающим наполнителем высокой плотности. Также согласно некоторым типичным вариантам осуществления настоящего изобретения, если выбранные стандартные непористые частицы представляют собой расклинивающий наполнитель средней плотности, то пористые керамические частицы могут быть керамическим расклинивающим наполнителем высокой плотности.

Например, фракция пористого керамического расклинивающего наполнителя средней плотности, которую следует добавлять к стандартному непористому легкому керамическому расклинивающему наполнителю, будет указывать максимальную пористость, которую пористый керамический материал средней плотности может иметь и при этом отрицательно не влиять на проницаемость. В этом примере, если 10% фракцию пористого расклинивающего наполнителя средней плотности следует добавлять к стандартному легкому керамическому расклинивающему наполнителю, тогда максимальная пористость пористого расклинивающего наполнителя средней плотности может быть 12% для того, чтобы не снижать проницаемость расклинивающего наполнителя по сравнению с проницаемостью стандартного легкого керамического расклинивающего наполнителя отдельно, поскольку добавление 10% фракции пористого расклинивающего наполнителя средней плотности с 20% пористостью может быть вредным для проницаемости расклинивающего наполнителя.

На фиг. 4 представлено графическое сравнение проницаемости легкого керамического расклинивающего наполнителя, керамического расклинивающего наполнителя средней плотности и керамического расклинивающего наполнителя высокой плотности. Как показано на фиг. 6, керамический расклинивающий наполнитель высокой плотности имеет большую проницаемость, чем керамический расклинивающий наполнитель средней плотности, который в свою очередь имеет большую проницаемость, чем легкий керамический расклинивающий наполнитель. Эта изменчивость происходит из-за разницы кристаллической структуры, возникающей из-за разницы композиции начальных исходных материалов. На фиг. 7 представлено графическое изображение длительной проницаемости стандартного непористого легкого керамического расклинивающего наполнителя и легкого пористого керамического расклинивающего наполнителя (при пористости 25%). Стандартные керамические расклинивающие наполнители обычно получают так, чтобы устранить пористость, насколько это возможно на практике, в отдельных частицах для максимизации внутренней прочности частиц. Это соответствует природе керамических тел, в соответствии с которой они стремятся разрушаться в зависимости от размера наибольшего внутреннего дефекта, и в этом контексте внутреннее открытое поровое пространство является дефектом. Следова-

тельно, в общем смысле, чем ниже внутренняя пористость с небольшими размерами пор, тем прочнее керамическое тело. Напротив, в общем смысле, чем больше общее количество внутренней пористости и больше размер пор керамических частиц, тем слабее будет их внутренняя прочность. Таким образом, проводимость легкого керамического расклинивающего наполнителя, у которого пористость составляет 10% в частице, будет ниже, чем проводимость легкого керамического расклинивающего наполнителя с пористостью 5%, что в свою очередь будет ниже, чем у непористого легкого керамического расклинивающего наполнителя.

Кроме того, сравнение, показанное на фиг. 6 для непористых керамических частиц, можно воспроизвести для пористых керамических частиц. В частности, пористый керамический расклинивающий наполнитель высокой плотности, который имеет пористость частицы 12%, будет иметь большую проницаемость, чем керамический расклинивающий наполнитель промежуточной плотности с пористостью частиц 12%, что в свою очередь будет иметь большую проницаемость, чем легкий керамический расклинивающий наполнитель с пористостью частиц 12%.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления пористый, пропитанный химическими средствами керамический расклинивающий наполнитель может иметь аналогичное содержание оксида алюминия, как у стандартного непористого керамического расклинивающего наполнителя, и может добавляться к стандартному непористому керамическому расклинивающему наполнителю в гидравлическом разрыве таким образом, чтобы не влиять на проницаемость или проводимость стандартного непористого керамического расклинивающего наполнителя отдельно. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления пористый, пропитанный химическими средствами керамический расклинивающий наполнитель может иметь более высокую концентрацию оксида алюминия, чем у стандартного непористого керамического расклинивающего наполнителя, и может добавляться к стандартному непористому керамическому расклинивающему наполнителю в гидравлическом разрыве таким образом, чтобы не влиять на проницаемость или проводимость стандартного непористого керамического расклинивающего наполнителя отдельно. Согласно таким вариантам осуществления пористый и непористый расклинивающие наполнители можно обрабатывать различным образом, чтобы механические свойства пропитанного химическими средствами пористого керамического расклинивающего наполнителя были практически такими же или лучше, чем механические свойства стандартного непористого керамического расклинивающего наполнителя.

Композиция керамического расклинивающего наполнителя, содержащая смесь пористого керамического расклинивающего наполнителя и непористого керамического расклинивающего наполнителя, может иметь проводимость, которая составляет по меньшей мере около 10%, по меньшей мере около 20%, по меньшей мере около 30%, по меньшей мере около 40%, по меньшей мере около 50%, по меньшей мере около 60%, по меньшей мере около 70%, по меньшей мере около 80%, по меньшей мере около 90%, по меньшей мере около 95% или по меньшей мере около 99% проводимости непористого керамического расклинивающего наполнителя. Например, композиция керамического расклинивающего наполнителя, содержащего смесь пористого керамического расклинивающего наполнителя и непористого керамического расклинивающего наполнителя, может иметь проводимость от около 25% до около 125%, от около 55% до около 115%, от около 65% до около 112%, от около 75% до около 108%, от около 85% до около 105%, от около 95% до около 105% или от около 99,99% до около 102% проводимости непористого керамического расклинивающего наполнителя.

Как отмечено выше, керамические расклинивающие наполнители можно производить для диапазона кажущихся плотностей, и такой диапазон кажущихся плотностей отражает диапазон внутренней пористости, присутствующей в керамических гранулах. Внутренняя пористость коммерческого керамического расклинивающего наполнителя часто низкая (обычно менее 5% и эта внутренняя пористость не взаимосвязана). Как раскрыто в патенте США № 7036591, однако, обработку керамических расклинивающих наполнителей можно изменить для создания в отдельных керамических гранулах пористости, превышающей 30%. Как только пористость гранул превышает около 5%, пористость гранулы становится взаимосвязанной. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления внутренняя взаимосвязанная пористость в пористом керамическом расклинивающем наполнителе может быть пропитана химическим средством для обработки. Способы пропитки пористых керамических расклинивающих наполнителей хорошо известны специалистам в данной области техники, например см. патент США № 5964291 и патент США № 7598209, и аналогичные процессы, такие как вакуумную инфузию, тепловую инфузию, капиллярное воздействие, ленточное смешивание при комнатной или повышенной температуре, микроволновое смешивание или обработка в шнеке-смесителе, можно использовать для пропитки пористых керамических расклинивающих наполнителей химическими средствами для обработки согласно некоторым типичным вариантам осуществления настоящего изобретения.

Как указано выше, внутреннюю пористость в частицах 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя можно пропитывать химическим средством 102 для обработки, таким как маркерный материал, так, что пористые керамические частицы 106 выступают в качестве носителя для маркера при операции гидравлического разрыва. Путем приспособления типа пористого керамических частиц 106, используемых в качестве носителя согласно способам, обсуждаемым выше, любого потенциального

воздействия на проводимость расклинивающего наполнителя из-за использования пористых частиц 106 можно избежать. Согласно некоторым вариантам осуществления настоящего изобретения маркерный материал содержит металлические или неметаллические наночастицы, тогда как в других вариантах осуществления маркерный материал содержит химический маркер.

Согласно одному или более типичным вариантам осуществления химические средства 102 для обработки содержат одну или более меток для радиочастотной идентификации (RFID). Метка для RFID может быть внесена на любую из частиц 106 расклинивающего наполнителя, раскрытых в настоящем документе, и/или в нее любым способом, раскрытым в настоящем документе. Метка для RFID может быть нанесена на расклинивающий наполнитель и/или ею может быть пропитана пористость расклинивающего наполнителя, например частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя. Метки для RFID могут иметь любой подходящий размер. Например, метка для RFID может иметь размер, подходящий для пропитки меткой для RFID одной или более пор частиц 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления метка для RFID может иметь диапазон размеров от около 10 нм до около 2 мм, измеренный по ее наибольшему размеру. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления внесенные метки для RFID могут элюировать из частиц 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя, расположенных в подземной среде, и надежно переноситься к поверхности с добываемой жидкостью. Добываемая жидкость может быть водой или углеводородом, и метка для RFID может быть пропитана растворимыми в воде или растворимыми в углеводородах смолистыми материалами, раскрытыми в настоящем документе, так что метка для RFID элюируют в присутствии добываемой воды или добываемых углеводородов. Метки для RFID могут быть пассивными метками для RFID или активными метками для RFID. Например, пассивная метка для RFID может элюировать из частиц расклинивающего наполнителя, как раскрыто выше, и активироваться на поверхности или вблизи нее источником энергии, расположенным на поверхности или вблизи нее, для обеспечения сигнала для излучения из метки для RFID. После активации метка для RFID может излучать сигнал, который можно записывать, расшифровывать и/или анализировать на поверхности или вблизи нее для определения того, какая зона(ы) являются добывающими, и добываются вода или углеводороды из соответствующей зоны(зон).

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления химические средства 102 для обработки могут представлять собой или содержать химические маркерные материалы, такие как биологические метки, описанные в международной патентной публикации WO 2007/132137, различные красители, флюоресцирующие вещества, а также биологические маркеры, такие как ДНК. Другие химические маркеры могут включать замещенные фтором соединения. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления для обеспечения того, что маркер надежно переносится на поверхность в добываемой жидкости, маркер является растворимым в добываемой жидкости. Добываемая жидкость может представлять собой воду или углеводород, и существуют доступные маркеры, которые являются растворимыми только в воде, или растворимыми только в жидком углеводороде, или растворимыми только в газообразных углеводородах. Эта изменяющаяся растворимость обеспечивает более точные диагностические возможности. Например, гидравлический разрыв часто проводят в несколько стадий. Т.е. весь содержащий углеводороды сегмент, который следует подвергнуть гидравлическому разрыву, стимулируют не в одно и то же время, а скорее в несколько стадий. В случае горизонтальной скважины не менее сорока отдельных операций или стадий гидравлического разрыва можно проводить в горизонтальной секции. Поскольку каждая стадия гидравлического разрыва добавляет дополнительные расходы, интересным является определение того, как много стадий способствуют добычи из скважины, и, кроме того, какие содействующие стадии являются дающими углеводороды, а какие - воду. Использование специальных материалов-маркеров может достичь данной цели. Например, если в скважине производят гидравлический разрыв в пять стадий, и для диагностики важно определить, какая из стадий дает жидкие углеводороды, а какая из стадий дает воду, тогда можно вводить в расклинивающий наполнитель для стадии 1 его фракцию, содержащую уникальный растворимый в жидких углеводородах маркер 1Н. Также можно добавлять на этой стадии фракцию расклинивающего наполнителя с уникальным растворимым в воде маркером 1W. Для второй стадии операции гидравлического разрыва тогда можно вводить в расклинивающий наполнитель для стадии 2 фракцию, содержащую уникальный растворимый в жидких углеводородах маркер 2Н. Также можно добавлять на этой стадии фракцию расклинивающего наполнителя с уникальным растворимым в воде маркером 2W. Этот способ добавления уникально различающихся растворимых в углеводородах и растворимых в воде маркеров, содержащихся в и/или на частицах расклинивающего наполнителя, можно продолжать для всех или части последующих стадий. Когда скважину переводят потом в режим добычи после завершения операций гидравлического разрыва, образцы добытой воды и углеводородов можно затем отбирать в различные моменты времени после начала добычи и анализировать на наличие уникальных маркерных материалов. Путем определения наличия и относительной концентрации каждого из маркерных материалов диагностические определения можно получать относительно эффективности стимуляции и содержания углеводородов в возбужденном пласте. Эту диагностическую информацию можно затем использовать для оптимизации последующих операций гидравлического разрыва в соседних скважинах.

Покрытие биологическими маркерами частиц расклинивающего наполнителя и/или пропитка биологическими маркерами частиц 106 расклинивающего наполнителя, а не добавление биологического маркера непосредственно в жидкости для гидроразрыва, обеспечивает длительные диагностические возможности, недоступные иным образом. Когда маркер добавляют непосредственно в жидкость для гидроразрыва, он будет сразу же течь назад с жидкостью, когда скважину переводят в рабочий режим, поскольку нет механизма для задержки маркера в скважине. Таким образом, преимущества для диагностики при добавлении маркера непосредственно в жидкость для гидроразрыва ограничены. Напротив, когда биологический маркер нанесен на частицы 106 расклинивающего наполнителя и/или им пропитаны частицы 106 расклинивающего наполнителя, элюирование маркера медленное и может регулироваться одной или обеими характеристиками пористости зерна расклинивающего наполнителя или добавлением проницаемого покрытия на частицы 106 расклинивающего наполнителя для замедления высвобождения биологического маркера.

Для того чтобы биологический маркер надежно переносился на поверхность с добываемой жидкостью, биологический маркер должен быть способен элюировать из частицы 106 расклинивающего наполнителя и распределяться в добываемой жидкости, которая может быть водной или углеводородной жидкостью. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления биологический маркер может быть инкапсулирован для предпочтительного распределения в одну или обе из водной и углеводородной фаз в зависимости от диагностических целей. Это изменяющееся распределение обеспечивает более точные диагностические возможности. Например, как указано выше, гидравлический разрыв часто проводят в несколько стадий. Т.е. весь содержащий углеводороды сегмент, который следует подвергнуть гидравлическому разрыву, стимулируют не в одно и то же время, а скорее в несколько стадий. В случае горизонтальной скважины, не менее 40 отдельных операций гидравлического разрыва можно проводить в горизонтальной скважине. Поскольку каждая стадия гидравлического разрыва добавляет дополнительные расходы, интересным является определение того, как много стадий способствуют добычи из скважины, и, кроме того, какие содействующие стадии являются дающими углеводороды, а какие - воду.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления биологический маркер(ы), раскрытый в настоящем изобретении, можно использовать для выполнения данной цели. Например, согласно некоторым типичным вариантам осуществления, если скважину подвергают гидравлическому разрыву в пять стадий, и для диагностики важно определить, какая из стадий является дающей углеводороды, а какая из стадий дает воду, тогда частицы 106 расклинивающего наполнителя могут содержать для первой стадии уникальный распределяющийся в углеводородах биологический маркер, такой как инкапсулированная синтетическая ДНК с известной последовательностью. Также можно добавить для первой стадии одну или более частиц 106 расклинивающего наполнителя, содержащих уникальный распределяющийся в воде биологический маркер. Для второй стадии операции гидравлического разрыва, тогда частицы 106 расклинивающего наполнителя могут содержать другой уникальный распределяющийся в углеводородах биологический маркер. Также можно добавить для второй стадии одну или более частиц 106 расклинивающего наполнителя, которые могут содержать другой уникальный распределяющийся в воде биологический маркер. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления этот способ использования различных уникально различающихся распределяющихся в углеводородах и воде биологических маркеров, которые содержатся на и/или в частицах 106 расклинивающего наполнителя, можно продолжать для всех или части последующих стадий. В дополнение к определению того, какие стадии скважины с гидравлическим разрывом являются производящими углеводороды и/или воду, может быть желательно определять долю созданного разрыва, который вносит вклад в поток жидкостей. Оценки длины и высоты созданной трещины возможны путем различных средств, известных специалистам в данной области техники. Длины трещин в несколько сотен футов и высоты в 50 футов или более являются обычными. Кроме того, также точно установлено, что не вся длина и высота созданной трещины может вносить вклад в добычу из скважины. Это отсутствие вклада можно определять при помощи ряда способов, хорошо известных специалисту в данной области техники. В той степени, в которой не вся трещина способствует потоку, стоимость создания не вносящей вклад части теряется, или, наоборот, отказ части трещины вносить вклад может приводить к снижению добычи углеводородов из скважины. Таким образом, ценным является определение доли созданной трещины, способствующей потоку. Это знание может привести к оптимизации расчета последующих операций гидравлического разрыва. Это можно осуществлять путем введения одной или более частиц 106 расклинивающего наполнителя, содержащих уникальный распределяющийся в воде и/или углеводородах маркер в сегмент расклинивающего наполнителя, закачиваемого на конкретной стадии, а затем введения одной или более частиц 106 расклинивающего наполнителя, содержащих другой уникальный распределяющийся в воде и/или углеводородах биологический маркер, во второй сегмент расклинивающего наполнителя, закачиваемого на той же стадии. Этот способ можно повторять для всего множества сегментов стадии, которую желают исследовать. В случае 40-стадийной операции гидравлического разрыва, где желательно определять поступление как углеводородов, так и воды с каждой стадии, а также поступление углеводородов и воды с 5 сегментов каждой стадии, требуется 400 уникальных биологических маркеров.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления, когда скважина переходит на добычу

после завершения операций гидравлического разрыва, биологический маркер будет элюировать из частиц 106 расклинивающего наполнителя и будет распределяться в одно или оба из добываемых углеводородов и воды. Образцы добытой воды и углеводородов затем отбирают в различные моменты времени и анализируют на наличие уникальных биологических маркеров. Путем определения наличия и относительной концентрации каждого из биологических маркеров диагностические определения можно получать относительно эффективности стимуляции и добычи углеводородов или воды из возбужденного пласта. Эту диагностическую информацию можно затем использовать для оптимизации последующих операций гидравлического разрыва в соседних скважинах.

Для осуществления этого и согласно некоторым типичным вариантам осуществления биологический маркер отделяется от частиц 106 расклинивающего наполнителя после того, как частицы расклинивающего наполнителя закачивают в трещину. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления отделение биологического маркера от частиц 106 расклинивающего наполнителя может осуществляться путем выщелачивания, элюирования, диффузии, вытекания, выделения, сброса, просачивания или утечки биологического маркера из расклинивающего наполнителя или любой их комбинации. Кроме того, это выщелачивание, элюирование, диффузия, вытекание, выделение, сброс, просачивание или утечка из расклинивающего наполнителя или любая их комбинация может дополнительно регулироваться проницаемым покрытием 104.

Как указано выше, распределение биологического маркера, т.е. или в углеводородную, или в водную фазу, можно регулировать на основе необходимости операции разрыва путем регулирования инкапсулирующего материала. Если, например, диагностическая информация необходима относительно производящей углеводороды секции скважины, частицы 106 расклинивающего наполнителя можно пропитывать и/или покрывать их инкапсулированным, выделяющимся в углеводороды биологическим маркером, который будет затем отделяться от расклинивающего наполнителя в окружающие углеводородные жидкости. Напротив, если диагностическая информация необходима относительно производящей воду секции скважины, частицы расклинивающего наполнителя можно пропитывать и/или покрывать их инкапсулированным, распределяющимся в воду биологическим маркером, который будет затем отделяться от расклинивающего наполнителя в воду.

Биологический маркер 102 может выщелачиваться, элюировать, диффундировать, вытекать, выделяться, десорбироваться, растворяться, сбрасываться, просачиваться или утекать из частиц 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя с любой подходящей скоростью. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления биологический маркер может выщелачиваться, элюировать, диффундировать, вытекать, выделяться, десорбироваться, растворяться, сбрасываться, просачиваться или утекать из частиц 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя со скоростью по меньшей мере около 0,1 части на миллион/(г·день), по меньшей мере около 0,3 части на миллион/(г·день), по меньшей мере около 0,7 части на миллион/(г·день), по меньшей мере около 1,25 части на миллион/(г·день), по меньшей мере около 2 части на миллион/(г·день), по меньшей мере около 3 части на миллион/(г·день), по меньшей мере около 4 части на миллион/(г·день), по меньшей мере около 6 частей на миллион/(г·день) или по меньшей мере около 8 частей на миллион/(г·день) в течение по меньшей мере около 2 недель, по меньшей мере около 1 месяца, по меньшей мере около 2 месяцев, по меньшей мере около 6 месяцев, по меньшей мере около 9 месяцев, по меньшей мере около 1 года или по меньшей мере около 2 лет. Например, биологический маркер 102 может элюировать из частиц 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием и/или инкапсулированных частиц 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя со скоростью от около 0,01 части на миллион/(г·день), около 0,05 части на миллион/(г·день), около 0,1 части на миллион/(г·день), около 0,5 части на миллион/(г·день), около 1 части на миллион/(г·день), около 1,5 части на миллион/(г·день), около 2 части на миллион/(г·день) или около 3 части на миллион/(г·день) до около 4 частей на миллион/(г·день), около 4,5 частей на миллион/(г·день), около 5 частей на миллион/(г·день), около 6 частей на миллион/(г·день), около 7 частей на миллион/(г·день), около 8 частей на миллион/(г·день), около 10 частей на миллион/(г·день), около 15 частей на миллион/(г·день), около 30 частей на миллион/(г·день) или около 75 частей на миллион/(г·день) в течение по меньшей мере около 2 недель, по меньшей мере около 1 месяца, по меньшей мере около 2 месяцев, по меньшей мере около 6 месяцев, по меньшей мере около 9 месяцев, по меньшей мере около 1 года или по меньшей мере около 2 лет.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления после того, как химическое средство 102 для обработки, такое как биологический маркер, отделяется от расклинивающего наполнителя и распределяется в добываемой жидкости, добываемая жидкость будет затем переносить биологический маркер на поверхность. Как только добываемые жидкости достигают поверхности, жидкости можно анализировать на наличие биологического маркера.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления химическое средство 102 для обработки содержит один или более биологических маркеров с уникальными идентификаторами, и уникальный идентификатор одного или более биологических маркеров записывается перед тем, как один или более

маркеров вводятся в трещину. В некоторых типичных вариантах осуществления, когда множество биологических маркеров используется на одной или всех стадиях разрыва, этот журнал будет позволять оператору скважины находить соответствие биологического маркера в добываемой жидкости с секцией трещины, где она добывается. Например, если три уникальных маркера на основе ДНК вводят на стадиях 1, 2 и 3, соответственно, операции стимулирования при помощи гидравлического разрыва, уникальная идентифицирующая последовательность оснований каждого маркера на основе ДНК, вводимого на стадиях 1, 2 и 3, будет записана. Если ДНК обнаруживают в добываемых жидкостях на поверхности, последовательность возратившейся ДНК можно сравнивать с журналом для определения того, какая стадия дала ДНК. Относительные количества каждого маркера можно использовать для количественной оценки относительных объемов добываемых жидкостей с каждой стадии. Идентификация и обнаружение последовательностей ДНК хорошо известны в данной области техники, и много компаний производят "готовые" анализы для идентификации и обнаружения. Например, анализы и наборы по идентификации и обнаружению ДНК коммерчески доступны от компаний Molecular Devices, LLC и Illumina, Inc. Кроме того, методики репликации ДНК хорошо известны специалистам в данной области техники. Это допускает идентификацию наличия очень низких уровней ДНК в добываемых жидкостях, которые могут быть ниже пределов обнаружения, путем использования вначале процедуры репликации для увеличения концентрации ДНК свыше пределов обнаружения. Поскольку способы репликации пропорционально увеличивают всю присутствующую ДНК, относительное количество отдельных присутствующих маркеров на основе ДНК не изменяется.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления, как только биологические маркеры извлекают из добываемых жидкостей и идентифицируют, сравнительный анализ количества биологического маркера с каждой стадии или сегмента стадии в образце можно затем соотнести с количеством углеводорода или воды, добытых с этой секции. Например, относительный объемный вклад углеводородов или воды на стадии или стадиях пласта можно оценить на основании количества извлеченных биологических маркеров, т.е. чем больше углеводородов или воды добывают на этой стадии, тем больше детектируют биологических маркеров на этой стадии. Кроме того, относительный объемный вклад углеводородов или воды с сегмента стадии можно оценить на основании количества извлеченных биологических маркеров с сегмента стадии. На основании данного анализа можно выводить диагностический журнал по множеству стадий пласта, подвергнутого гидроразрыву, давая оператору скважины подробные сведения относительно объема добычи (или его отсутствия) всего пласта, подвергнутого гидроразрыву. Этот анализ может также периодически повторять в течение длительного времени для выявления тенденций отдачи пласта скважины, давая диагностическую информацию, которая ныне недоступна при помощи существующих технологий.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления частицы 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием получают согласно двухстадийному способу. На первой стадии химическим средством 102 для обработки можно пропитывать частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя. На второй стадии пропитанные частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя покрывают полупроницаемым, по существу, не разлагающимся полимерным покрытием 104, 204. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления химическим средством 102 для обработки можно пропитывать частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя путем вакуумной инфузии. Согласно другим типичным вариантам осуществления химическим средством 102 для обработки пропитывают частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя при помощи процесса тепловой инфузии, при этом частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя нагревают и смачивают раствором, содержащим химическое средство 102 для обработки. Как только частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя охлаждаются, капиллярное воздействие вызывает инфузию химического средства 102 для обработки в частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления химическим средством 102 для обработки можно пропитывать пористые керамические частицы 106 при помощи процесса микроволновой инфузии. Подходящий процесс микроволновой инфузии раскрыт в патентной заявке США № 14/813452, которая включена ссылкой в настоящий документ во всей своей полноте.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления пропитанный химическим средством для обработки пористый керамический расклинивающий наполнитель с покрытием получают согласно одностадийному способу. Согласно одностадийному способу частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя пропитывают химическим средством 102 для обработки при помощи процесса тепловой инфузии, описанного выше, и покрывают полупроницаемым, по существу не разлагающимся полимерным покрытием 104, 204 перед тем, как полученное тепло от процесса термической инфузии рассеивается.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления частицы 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием можно получать согласно любому подходящему способу. Например, химическое средство 102 для обработки может быть нанесено на частицу 106 расклинивающего наполнителя и/или приведено в контакт с ней для получения содержащей химическое средство для обработки частицы рас-

клинивающего наполнителя. Содержащая химическое средство для обработки частица расклинивающего наполнителя может быть покрыта полупроницаемым, по существу, неразлагаемым полимером, разлагаемым полимером и/или самополирующимся полимером 104, 204. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления дополнительное химическое средство 102 для обработки можно смешивать с полупроницаемым, по существу, неразлагаемым полимером, разлагаемым полимером и/или самополирующимся полимером 104, 204 перед, во время или после нанесения на частицу 106 расклинивающего наполнителя. Согласно другим типичным вариантам осуществления химическим средством 102 для обработки пропитывают любые пространства пор частицы 106 расклинивающего наполнителя, как раскрыто в настоящем документе, перед нанесением химического средства 102 для обработки на полупроницаемый по существу неразлагаемый полимер, разлагаемый полимер и/или самополирующийся полимер 104, 204. Частицы 100, 200 расклинивающего наполнителя с покрытием можно получать, как раскрыто в настоящем документе, без использования растворителя.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления инкапсулированные частицы 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя можно получать согласно трехстадийному способу. На первой стадии химическим средством 102 для обработки можно пропитывать частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя. На второй стадии пропитанные частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя покрывают полупроницаемым, по существу, неразлагающимся полимерным покрытием 104 для получения частиц расклинивающего наполнителя с покрытием. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления химическим средством 102 для обработки можно пропитывать частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя путем вакуумной инфузии. Согласно другим типичным вариантам осуществления химическим средством 102 для обработки пропитывают частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя при помощи процесса тепловой инфузии, при этом частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя нагревают и смачивают раствором, содержащим химическое средство 102 для обработки. Как только частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя охлаждаются, капиллярное воздействие вызывает инфузию химического средства 102 для обработки в частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления химическим средством 102 для обработки можно пропитывать пористые керамические частицы 106 при помощи процесса микроволновой инфузии. Подходящий процесс микроволновой инфузии раскрыт в патентной заявке США № 14/813452, которая включена ссылкой в настоящий документ во всей своей полноте. На третьей стадии разлагаемая оболочка 302 может быть нанесена на частицу 106 расклинивающего наполнителя, содержащую химическое средство 102 для обработки, для получения инкапсулированного расклинивающего наполнителя 300, 400, 500.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления инкапсулированный расклинивающий наполнитель 300, 400, 500 можно получать согласно двухстадийному способу. На первой стадии частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя пропитывают химическим средством 102 для обработки при помощи процесса тепловой инфузии или процесса микроволновой инфузии, описанных выше, и покрывают полупроницаемым, по существу, неразлагающимся полимерным покрытием перед тем, как полученное тепло от процесса термической инфузии или процесса микроволновой инфузии рассеивается. На второй стадии разлагаемая оболочка 302 может быть нанесена на частицу 106 расклинивающего наполнителя, содержащую химическое средство 102 для обработки, для получения инкапсулированного расклинивающего наполнителя 300, 400, 500.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления инкапсулированные частицы 300, 400, 500 расклинивающего наполнителя можно получать согласно любому подходящему способу. Например, химическое средство 102 для обработки может быть нанесено на частицу 106 расклинивающего наполнителя и/или приведено в контакт с ней для получения содержащей химическое средство для обработки частицы расклинивающего наполнителя. При получении инкапсулированного расклинивающего наполнителя 300, 400, 500 содержащая химическое средство для обработки частица расклинивающего наполнителя может быть покрыта полупроницаемым, по существу, неразлагаемым полимером, разлагаемым полимером и/или самополирующимся полимером 104. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления дополнительное химическое средство 102 для обработки можно смешивать с полупроницаемым по существу неразлагаемым полимером, разлагаемым полимером и/или самополирующимся полимером 104 перед, во время или после нанесения на частицу 106 расклинивающего наполнителя. Согласно другим типичным вариантам осуществления химическим средством 102 для обработки пропитывают любые пространства пор частицы 106 расклинивающего наполнителя, как раскрыто в настоящем документе, перед нанесением химического средства 102 для обработки на полупроницаемый, по существу, неразлагаемый полимер, разлагаемый полимер и/или самополирующийся полимер 104. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления (не показаны) химическое средство 102 для обработки может быть смешано с разлагаемой оболочкой 302 перед, во время или после нанесения разлагаемой оболочки 302 непосредственно или косвенно на частицу 106 расклинивающего наполнителя. Химическое средство 102 для обработки можно включать в инкапсулированный расклинивающий наполнитель 300, 400, 500 любым способом, раскрытым в настоящем документе, без использования растворителя.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления настоящего изобретения получают композицию сложного керамического расклинивающего наполнителя для использования при гидравлическом разрыве. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления настоящего изобретения получают композицию сложного керамического расклинивающего наполнителя для использования при гидравлическом разрыве с применением расклинивающего наполнителя. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления настоящего изобретения получают композицию сложного керамического расклинивающего наполнителя для использования при гидравлическом разрыве с применением гравийной набивки. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления композиция сложного керамического расклинивающего наполнителя содержит частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя, пропитанные химическим средством 102 для обработки без использования растворителя. Кроме того, согласно некоторым типичным вариантам осуществления пропитанные частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя покрывают полупроницаемым, по существу, неразлагающимся полимерным покрытием 104, 204. Согласно некоторым другим типичным вариантам осуществления пропитанные частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя покрыты разлагаемым полимером 104, 204. Согласно некоторым другим типичным вариантам осуществления пропитанные частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя покрыты самополирующимся полимером 104, 204.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления получают другую композицию сложного керамического расклинивающего наполнителя для использования при гидравлическом разрыве. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления композиция сложного керамического расклинивающего наполнителя представляет собой песок без покрытия и песок, покрытый и/или прикрепленный к химическому средству для обработки без использования растворителя. Кроме того, согласно некоторым типичным вариантам осуществления содержащий химическое средство для обработки песок покрыт полупроницаемым, по существу, неразлагающимся полимером 104, 204. Согласно некоторым другим типичным вариантам осуществления содержащий химическое средство для обработки песок покрыт разлагаемым полимером 104, 204. Согласно некоторым другим типичным вариантам осуществления содержащий химическое средство для обработки песок покрыт самополирующимся полимером 104, 204.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления химическим средством 102 для обработки пропитаны частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя без использования растворителя путем плавления, растапливания, нагревания, размягчения или подогрева химического средства 102 для обработки до достаточно низкой вязкости для обеспечения пропитки частиц 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления достаточно низкая вязкость, чтобы обеспечить инфузию в частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя, составляет около 1000-10000 сантипуаз (сП), около 1000-5000 сП или около 1000-2500 сП.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления после того, как химическое средство 102 для обработки расплавилось до достаточно низкой вязкости, чтобы обеспечить инфузию в частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя, расплавленным химическим средством 102 для обработки пропитывают частицы 106 пористого керамического расклинивающего наполнителя при помощи способов инфузии, описанных выше.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления настоящего изобретения получают композицию сложного расклинивающего наполнителя для использования при гидравлическом разрыве. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления сложная композиция расклинивающего наполнителя содержит один или более расклинивающих наполнителей 100, 200 с покрытием и/или инкапсулированных расклинивающих наполнителей 300, 400, 500, как раскрыто в настоящем документе. Композиция сложного расклинивающего наполнителя может содержать расклинивающие наполнители 100, 200 с покрытием и/или инкапсулированные расклинивающие наполнители 300, 400, 500 в любых подходящих количествах. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления композиция сложного расклинивающего наполнителя может содержать по меньшей мере около 1 мас.%, по меньшей мере около 2 мас.%, по меньшей мере около 5 мас.%, по меньшей мере около 10 мас.%, по меньшей мере около 20 мас.%, по меньшей мере около 30 мас.%, по меньшей мере около 40 мас.%, по меньшей мере около 50 мас.%, по меньшей мере около 60 мас.%, по меньшей мере около 70 мас.%, по меньшей мере около 80 мас.%, по меньшей мере около 90 мас.%, по меньшей мере около 95 мас.%, по меньшей мере около 99 мас.% или 100 мас.% расклинивающих наполнителей 100, 200 с покрытием и/или инкапсулированных расклинивающих наполнителей 300, 400, 500 в пересчете на общую массу композиции сложного расклинивающего наполнителя. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления композиция сложного керамического расклинивающего наполнителя может иметь концентрацию расклинивающего наполнителя 100, 200 с покрытием и/или инкапсулированного расклинивающего наполнителя 300, 400, 500 от около 1 мас.%, около 2 мас.%, около 5 мас.%, около 10 мас.%, около 20 мас.% или около 30 мас.% до около 40 мас.%, около 50 мас.%, около 60 мас.%, около 70 мас.%, около 80 мас.%, около 90 мас.%, около 95 мас.%, или около 99 мас.% или более.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления способ разрыва подземного пласта пре-

дусматривает закачивание жидкости для гидроразрыва в подземный пласт со скоростью и под давлением, достаточными для открытия в нем трещины, и жидкость, содержащую композицию расклинивающего наполнителя, содержащую один или более расклинивающих наполнителей 100, 200 с покрытием и/или инкапсулированных расклинивающих наполнителей 300, 400, 500, раскрытых в настоящем документе, закачивают в разрыв для поддержания разрыва в открытом состоянии.

Расклинивающие наполнители 100, 200 с покрытием и/или инкапсулированные расклинивающие наполнители 300, 400, 500 можно включать в набивку из расклинивающего наполнителя или гравийный фильтр согласно некоторым типичным вариантам осуществления. При операциях гидравлического разрыва с применением расклинивающего наполнителя или гравийного фильтра расклинивающие наполнители 100, 200 с покрытием и/или инкапсулированные расклинивающие наполнители 300, 400, 500 помещают в кольцевое пространство между обсадной трубой и внутренней решеткой или футеровкой в набивке из расклинивающего наполнителя или гравийного фильтра закрепленной обсадными трубами скважины и/или в кольцевое пространство в стволе скважины снаружи решетки или футеровки при операциях необсаженного разрыва, операциях с применением расклинивающего наполнителя или гравийного фильтра. Материалы набивки главным образом используют для отфильтровывания твердых веществ, добываемых вместе с пластовыми жидкостями при операциях добычи нефти и газа из скважин. Эта фильтрация способствует предотвращению добычи этого песка и других частиц с желаемыми жидкостями в скважину и на поверхность. Такие нежелательные частицы могут в ином случае повреждать скважину и поверхности труб и затруднять процедуры разделения жидкости из-за эрозионной природы таких частиц при протекании скважинных жидкостей.

Набивка из расклинивающего наполнителя и/или гравийный фильтр могут содержать расклинивающие наполнители 100, 200 с покрытием и/или инкапсулированные расклинивающие наполнители 300, 400, 500 в любых подходящих количествах. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления набивка из расклинивающего наполнителя и/или гравийный фильтр могут содержать по меньшей мере около 1 мас.%, по меньшей мере около 2 мас.%, по меньшей мере около 5 мас.%, по меньшей мере около 10 мас.%, по меньшей мере около 20 мас.%, по меньшей мере около 30 мас.%, по меньшей мере около 40 мас.%, по меньшей мере около 50 мас.%, по меньшей мере около 60 мас.%, по меньшей мере около 70 мас.%, по меньшей мере около 80 мас.%, по меньшей мере около 90 мас.%, по меньшей мере около 95 мас.%, по меньшей мере около 99 мас.% или 100 мас.% расклинивающего наполнителя 100, 200 с покрытием и/или инкапсулированного расклинивающего наполнителя 300, 400, 500.

На фиг. 8 изображен вид в перспективе показанной сборки 800 гидрогеологического фильтра с гравийной набивкой, содержащей набивку 810 из расклинивающего наполнителя, содержащую расклинивающий наполнитель 100, 200 с покрытием и/или инкапсулированный расклинивающий наполнитель 300, 400, 500. Набивка 810 из расклинивающего наполнителя может содержать расклинивающий наполнитель 100, 200 с покрытием и/или инкапсулированный расклинивающий наполнитель 300, 400, 500 в любых подходящих количествах. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления набивка из расклинивающего наполнителя и/или гравийный фильтр могут содержать по меньшей мере около 1 мас.%, по меньшей мере около 2 мас.%, по меньшей мере около 5 мас.%, по меньшей мере около 10 мас.%, по меньшей мере около 20 мас.%, по меньшей мере около 30 мас.%, по меньшей мере около 40 мас.%, по меньшей мере около 50 мас.%, по меньшей мере около 60 мас.%, по меньшей мере около 70 мас.%, по меньшей мере около 80 мас.%, по меньшей мере около 90 мас.%, по меньшей мере около 95 мас.%, по меньшей мере около 99 мас.% или 100 мас.% расклинивающего наполнителя 100, 200 с покрытием и/или инкапсулированного расклинивающего наполнителя 300, 400, 500.

Как показано на фиг. 8, сборка 800 гидрогеологического фильтра с гравийной набивкой может содержать трубу 802 с перфорированной секцией 804. По меньшей мере часть перфорированной секции 804 может быть, по меньшей мере, частично окружена экраном 806. Например, экран 806 может располагаться по окружности вокруг перфорированной секции 804 и соосно располагаться с трубой 802. Кольцевое пространство 808 может образовываться между трубой 802 и экраном 806. Набивка 810 из расклинивающего наполнителя может располагаться между трубой 802 и экраном 806 в кольцевом пространстве 808. Множество продольно расположенных стержней 812 может располагаться вокруг набивки 810 из расклинивающего наполнителя так, что экран 806, по меньшей мере, частично смещен относительно набивки 810 из расклинивающего наполнителя. Стержни 812 могут находиться на расстоянии друг от друга и соосно с трубой 802. Экран 806 может быть обернут вокруг стержней 812 и приварен к трубе 802 посредством сварных швов 814. Труба 802 может содержать резьбовую часть 816 на по меньшей мере одном своем конце для соединения сборки 800 гидрогеологического фильтра с гравийной набивкой с трубой для добываемых жидкостей (не показана), например. Фиг. 9 изображает поперечное сечение гидрогеологического фильтра с гравийной набивкой, взятое по линии 8-8 фиг. 8. Примеры сборок гидрогеологического фильтра с гравийной набивкой можно найти в патентах США № 4487259 и 5293935, полное раскрытие которых включено в настоящий документ ссылкой.

Набивка 810 из расклинивающего наполнителя может быть сплавлена вместе и/или уплотнена. Набивка 810 из расклинивающего наполнителя может быть уплотнена перед, во время или после введения

частиц расклинивающего наполнителя в кольцевое пространство 808. Например, свободные, неуплотненные, покрытые смолой частицы расклинивающего наполнителя можно вводить в кольцевое пространство 808 сборки 800 гидрогеологического фильтра с гравийной набивкой. После введения расклинивающего наполнителя 100, 200 с покрытием и/или инкапсулированного расклинивающего наполнителя 300, 400, 500 в кольцевое пространство 808 реакционный сшиватель можно приводить в контакт с расклинивающим наполнителем 100, 200 и/или инкапсулированным расклинивающим наполнителем 300, 400, 500 для уплотнения набивки 810 из расклинивающего наполнителя. После завершения сборки 800 гидрогеологического фильтра с гравийной набивкой на поверхности сборки 800 гидрогеологического фильтра с гравийной набивкой можно опускать в скважину на желаемую глубину.

Согласно некоторым типичным вариантам осуществления расклинивающий наполнитель 100, 200 с покрытием и/или инкапсулированный расклинивающий наполнитель 300, 400, 500, раскрытый в настоящем документе, можно помещать в любую трубу для добываемых жидкостей, такую как вертикальная секция трубопровода, для доставки химических средств 102 для обработки в любой находящийся ниже по потоку трубопровод и/или оборудование. Согласно некоторым типичным вариантам осуществления расклинивающий наполнитель 100, 200 с покрытием и/или инкапсулированный расклинивающий наполнитель 300, 400, 500 можно помещать в любой трубопровод или технологическое устройство, такое как теплообменник, для доставки химических средств 102 для обработки в трубопровод или любой находящийся ниже по потоку трубопровод и/или оборудование. Расклинивающий наполнитель 100, 200 с покрытием и/или инкапсулированный расклинивающий наполнитель 300, 400, 500 можно помещать в трубу для добываемых жидкостей, трубопроводы и/или технологический трубопровод любым подходящим образом. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления расклинивающий наполнитель 100, 200 с покрытием и/или инкапсулированный расклинивающий наполнитель 300, 400, 500 можно помещать, или он может содержаться в сменной емкости, которую можно затем помещать в трубу для добываемых жидкостей, трубопроводы и/или технологический трубопровод, такие как, например, находящиеся выше по потоку и вблизи насоса или компрессора.

Фиг. 10 изображает поперечное сечение сборки 1000 с емкостью 1002, помещенной в трубу 1112. Емкость 1002 содержит набивку 810 из расклинивающего наполнителя, содержащую расклинивающий наполнитель 100, 200 с покрытием и/или инкапсулированный расклинивающий наполнитель 300, 400, 500. Емкость 1002 может иметь любой подходящий размер и форму. Например, емкость 1002 может иметь размер и форму, соответствующие размеру и форме трубы 1112. Труба 1112 может быть компонентом, быть прикреплена к или иным образом находиться в жидкостной связи с теплообменником, трубчатым реактором, водоотделяющей колонной, трубопроводом, насосом или любым другим подходящим технологическим оборудованием. Как показано на фиг. 10, емкость 1002 может иметь цилиндрический корпус 1006 с открытым первым концом 1008 и открытым вторым концом 1010 для обеспечения потока жидкости из первого конца во второй конец. По меньшей мере часть цилиндрического корпуса 1006 может быть прикреплена любым подходящим образом к внутренней стенке или поверхности трубы 1112 для закрепления емкости 1002 на трубе 1112. Например, корпус 1006 может содержать резьбовую часть (не показана), которая способна состыковываться с соответствующей резьбовой частью (не показана), расположенной на трубе 1112 или внутри нее.

Фиг. 11 изображает поперечное сечение с торца емкости 1002. Набивка 1004 из расклинивающего наполнителя может заполнять все сечение внутреннего объема корпуса 1006 и/или емкости 1002. В одном или более типичных вариантах осуществления набивка 1004 из расклинивающего наполнителя, по меньшей мере, частично заполняет внутренний объем корпуса 1006 емкости 1002. Набивка 1004 из расклинивающего наполнителя может заполнять по меньшей мере 10 об.%, по меньшей мере 25 об.%, по меньшей мере 50 об.%, по меньшей мере 75 об.%, по меньшей мере 90 об.%, по меньшей мере 95 об.% или по меньшей мере 99 об.% или около 100 об.% внутреннего объема корпуса 1006. Согласно одному или более типичным вариантам осуществления набивка 1004 из расклинивающего наполнителя может заполнять от около 10 об.% до около 90 об.%, от около 20 об.% до около 80 об.% или от около 30 об.% до около 70 об.% внутреннего объема корпуса 1006. Набивка 1004 из расклинивающего наполнителя может иметь любую подходящую плотность расклинивающего наполнителя 100, 200 с покрытием и/или инкапсулированного расклинивающего наполнителя 300, 400, 500. Например, количество расклинивающего наполнителя 100, 200 с покрытием и/или инкапсулированного расклинивающего наполнителя 300, 400, 500 в набивке 1004 из расклинивающего наполнителя можно выбирать для обеспечения любой желательной скорости потока жидкости от первого конца 1008 ко второму концу 1010. Фиг. 12 изображает вид в перспективе емкости 1002 с разрезом 1200, показывающим набивку 1004 из расклинивающего наполнителя. Набивка из расклинивающего наполнителя может, по меньшей мере, частично удерживаться в корпусе 1006 при помощи проницаемых для жидкости экранов 1202, причем первый экран 1202 расположен вблизи первого конца 1008, а второй экран (не показан) расположен вблизи второго конца 1010. Экраны 1202 могут иметь любую конфигурацию или конструкцию, подходящую для обеспечения потока жидкости через емкость 1002 и из нее и блокирования потока расклинивающего наполнителя из емкости 1002.

Следующие примеры показывают композиции и способы, обсуждаемые выше.

Примеры

Следующие ниже примеры проводили при помощи типичных материалов для определения скорости элюирования DTPMP (диэтилентриаминпента(метиленфосфорной кислоты)), ингибитора коррозии и образования отложений, из пористого расклинивающего наполнителя, пропитанного DTPMP и покрытого различными полимерами, и сравнения с пористым расклинивающим наполнителем без покрытия, пропитанным DTPMP. Эти примеры предназначены для иллюстрации типичных вариантов осуществления настоящего изобретения и не предназначены быть ограничивающими.

Пример 1.

Каждую из четырех 500-граммовых партий ультралегкого керамического расклинивающего наполнителя 20/40 CARBO UltraLite, с ASG 2,71 и с пористостью 20-25%, который коммерчески доступен от компании CARBO Ceramics, Inc., пропитывали раствором диэтилентриаминпента(метиленфосфорной кислоты) ("DTPMP") с содержанием твердых веществ 41%, которая коммерчески доступна от компании Ritek, Inc., а затем покрывали полупроницаемым, по существу неразлагаемым полимером при помощи двухстадийного процесса, как описано ниже.

Каждую партию расклинивающего наполнителя нагревали в печи, установленной на 482°F (250°C), в течение около одного часа. Нагретые партии расклинивающего наполнителя затем удаляли из печи и позволяли им остыть пока они не достигали температуры 430-440°F, что отслеживалось термопарой. Как только партии расклинивающего наполнителя достигали желаемой температуры, 64,2 г раствора DTPMP добавляли в каждую партию и позволяли впитаться в частицы расклинивающего наполнителя в течение около трех минут, так что DTPMP составляла 5 мас.% пропитанного расклинивающего наполнителя. После пропитки частиц расклинивающего наполнителя при помощи DTPMP на частицы каждой партии наносили покрытие из полупроницаемого, по существу неразлагаемого полимера.

На расклинивающий наполнитель партии 1 согласно следующей процедуре наносили покрытие из фенолформальдегидной смолы стандартной реактивности, которая коммерчески доступна от компании Plastics Engineering Company под торговым наименованием Plenco 14870. По сравнению с другими фенолформальдегидными смолами, обсуждаемыми ниже, смола Plenco 14870 имела относительно низкую вязкость около 1100 сП при 150°C. После процедуры нанесения покрытия расклинивающий наполнитель партии 1 содержал 2 мас.% полимерного покрытия.

Расклинивающий наполнитель партии 1 помещали в нагретый смесительный бак и контролировали при помощи термопары, пока расклинивающий наполнитель не достигал температуры 410-420°F. Когда расклинивающий наполнитель достигал желаемой температуры, 8,08 г фенолформальдегидной смолы добавляли в расклинивающий наполнитель и позволяли расплавиться и распределиться по расклинивающему наполнителю в течение около 45 с. Затем 2,63 г 40% раствора гексаметилентетрамина (который также известен как "гексамин" и будет называться так в настоящем документе), который коммерчески доступен от компании Chemical Company, добавляли для сшивания и отверждения фенолформальдегидной смолы и позволяли перемешаться в течение 1 мин и 25 с. Наконец, добавляли 1,2 г 50-60% кокамидопропилгидроксисульфатаинового поверхностно-активного вещества, которое коммерчески доступно от компании Lubrizol Corporation под торговым наименованием "Chembetaine™ CAS", и позволяли перемешаться в течение 1 мин.

На расклинивающий наполнитель партии 2 согласно следующей процедуре наносили покрытие из фенолформальдегидной высокореактивной смолы высокой вязкости, которая коммерчески доступна от компании Plastics Engineering Company под торговым наименованием Plenco 14750. По сравнению с другими фенолформальдегидными смолами, обсуждаемыми выше и ниже, смола Plenco 14750 имела относительно высокую вязкость около 34900 сП при 150°C. После процедуры нанесения покрытия расклинивающий наполнитель партии 2 содержал 2 мас.% полимерного покрытия.

Расклинивающий наполнитель партии 2 помещали в нагретый смесительный бак и контролировали при помощи термопары, пока расклинивающий наполнитель не достигал температуры 410-420°F. Когда расклинивающий наполнитель достигал желаемой температуры, 8,08 г фенолформальдегидной смолы добавляли в расклинивающий наполнитель и позволяли расплавиться и распределиться по расклинивающему наполнителю в течение около 45 с. Затем 2,63 г 40% раствора гексамина, который коммерчески доступен от компании Chemical Company, добавляли для сшивания и отверждения фенолформальдегидной смолы и позволяли перемешаться в течение 1 мин и 25 с. Наконец, добавляли 1,2 г 50-60% кокамидопропилгидроксисульфатаинового поверхностно-активного вещества, которое коммерчески доступно от компании Lubrizol Corporation под торговым наименованием "Chembetaine™ CAS", и позволяли перемешаться в течение 1 мин.

На расклинивающий наполнитель партии 3 согласно следующей процедуре наносили покрытие из фенолформальдегидной высокореактивной смолы высокой вязкости, упомянутой выше, которая коммерчески доступна от компании Plastics Engineering Company под торговым наименованием Plenco 14750. Как обсуждалось выше, смола Plenco 14750 имела относительно высокую вязкость около 34900 сП при 150°C. После процедуры нанесения покрытия расклинивающий наполнитель партии 3 содержал 4 мас.% полимерного покрытия.

Расклинивающий наполнитель партии 3 помещали в нагретый смесительный бак и контролировали при помощи термопары, пока расклинивающий наполнитель не достигал температуры 410-420°F. Когда расклинивающий наполнитель достигал желаемой температуры, 17,61 г фенолформальдегидной смолы добавляли в расклинивающий наполнитель и позволяли расплавиться и распределиться по расклинивающему наполнителю в течение около 45 с. Затем 5,72 г 40% раствора гексамина, который коммерчески доступен от компании Chemical Company, добавляли для сшивания и отверждения фенолформальдегидной смолы и позволяли перемешаться в течение 1 мин и 25 с. Наконец, добавляли 1,2 г 50-60% кокамидопропилгидроксисульфатаинового поверхностно-активного вещества, которое коммерчески доступно от компании Lubrizol Corporation под торговым наименованием "Chembetaine™ CAS", и позволяли перемешаться в течение 1 мин.

На расклинивающий наполнитель партии 4 согласно следующей процедуре наносили покрытие из полиуретанового полимера, который получали реакцией полиизоцианатной смолы с отверждающим средством, оба из которых коммерчески доступны от компании Air Products, Inc. под торговыми наименованиями ANCAREZ® ISO HDiT и AMICURE® IC221 соответственно. После процедуры нанесения покрытия расклинивающий наполнитель партии 4 содержал 4 мас.% полиуретанового полимерного покрытия.

Расклинивающий наполнитель партии 4 помещали в смесительный бак, который поддерживали при комнатной температуре. При комнатной температуре 13,5 г отверждающего средства AMICURE® IC221 добавляли в партию расклинивающего наполнителя и перемешивали в течение одной минуты. Через минуту 7,2 г полиизоцианатной смолы ANCAREZ® ISO HDiT добавляли в партию расклинивающего наполнителя и смешивали с расклинивающим наполнителем в течение около 5 мин.

Затем получали расклинивающий наполнитель пятой партии, который содержал 1000 г керамического расклинивающего наполнителя 20/40 CARBO UltraLite.

Расклинивающий наполнитель партии 5 пропитывали при помощи DTPMP и при помощи одностадийного процесса тепловой инфузии наносили покрытие из фенолформальдегидной высокореактивной, полимерной смолы низкой вязкости, которая коммерчески доступна от компании Plenco Engineering Company под торговым наименованием Plenco 14862. По сравнению с другими фенолформальдегидными смолами, обсуждаемыми выше и ниже, смола Plenco 14862 имела относительно низкую вязкость около 1080 сП при 150°C. После одностадийного процесса тепловой инфузии расклинивающий наполнитель партии 5 содержал 2 мас.% полимерного покрытия.

Керамический расклинивающий наполнитель партии 5 нагревали в печи, установленной на 482°F (250°C), в течение около одного часа. Нагретую партию расклинивающего наполнителя затем удаляли из печи и позволяли ей остыть, пока она не достигала температуры 430-440°F, что отслеживалось термопарой. Как только партия расклинивающего наполнителя достигала желаемой температуры, 128,4 г раствора DTPMP добавляли в партию и позволяли впитаться в частицы расклинивающего наполнителя в течение около 5 с, так что DTPMP составляла 5 мас.% пропитанного расклинивающего наполнителя. Через 5 с 17,35 г фенолформальдегидной высокореактивной, полимерной смолы низкой вязкости (Plenco 14862) добавляли в партию расклинивающего наполнителя. Через 5 с 5,64 г 40% раствора гексамина, который коммерчески доступен от компании Chemical Company, добавляли для сшивания и отверждения фенолформальдегидной смолы и позволяли перемешаться в течение 10 мин и 15 с. Наконец, добавляли 1,2 г 50-60% кокамидопропилгидроксисульфатаинового поверхностно-активного вещества, которое коммерчески доступно от компании Lubrizol Corporation под торговым наименованием "Chembetaine™ CAS", и позволяли перемешаться в течение еще 30 с.

Наконец, расклинивающий наполнитель шестой партии получали в качестве контроля. Контрольная партия 6 расклинивающего наполнителя содержала 1000 г керамического расклинивающего наполнителя 20/40 CARBO UltraLite, пропитанного DTPMP, но не содержащего полимерное покрытие.

Керамический расклинивающий наполнитель партии 6 нагревали в печи, установленной на 482°F (250°C), в течение около одного часа. Нагретую партию расклинивающего наполнителя затем удаляли из печи и позволяли ей остыть, пока она не достигала температуры 430-440°F, что отслеживалось термопарой. Как только партия расклинивающего наполнителя достигала желаемой температуры, 241,8 г раствора DTPMP добавляли в партию и позволяли впитаться в частицы расклинивающего наполнителя в течение около 3 мин, так что DTPMP составляла 9 мас.% пропитанного расклинивающего наполнителя.

В табл. 1 ниже представлены 6 партий, полученных для примера 1.

Таблица 1. Партии примера 1

Номер партии	Вещество для пропитки/Полимерное покрытие
Партия 1	5 масс. % DTPMP, 2 масс. % фенолформальдегида стандартной реактивности, низкой вязкости (Plenco 14870)
Партия 2	5 масс. % DTPMP, 2 масс. % высокореактивного фенолформальдегида высокой вязкости (Plenco 14750)
Партия 3	5 масс. % DTPMP, 4 масс. % высокореактивного фенолформальдегида высокой вязкости (Plenco 14750)
Партия 4	5 масс. % DTPMP, 4 масс. % полиуретана
Партия 5	5 масс. % DTPMP, 2 масс. % высокореактивного фенолформальдегида низкой вязкости (Plenco 14862)
Партия 6	9 масс. % DTPMP, без покрытия

Расклинивающий наполнитель партий 1-6 затем помещали в элюент из морской воды на один час. Элюент из морской воды получали согласно процедуре ASTM D1141 - 98(2013), и он имел состав, показанный ниже в табл. 2.

Таблица 2

Ион и соль	Концентрация ионов (мг/л)
K ⁺ в виде KCl	403,0
Mg ²⁺ в виде MgCl ₂ ·6H ₂ O	657,0
Na ⁺ в виде NaCl	10025,6
HCO ₃ ⁻ в виде NaHCO ₃	159,0
Na ⁺ в виде NaHCO ₃	59,9
SO ₄ ²⁻ в виде Fe ₂ SO ₄ ·7H ₂ O	0,0
SO ₄ ²⁻ в виде Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	1308,0
Na ⁺ в виде Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	626,1
Ca ²⁺ в виде CaCl ₂ ·2H ₂ O	329,0
Sr ²⁺ в виде SrCl ₂ ·6H ₂ O	7,0
Ba ²⁺ в виде BaCl ₂ ·2H ₂ O	0,0
Fe(II) в виде FeCl ₂ ·4H ₂ O	0,0
Fe(II) в виде FeSO ₄ ·7H ₂ O	0,0
CH ₃ COO ⁻ в виде CH ₃ COONa·3H ₂ O	1,0
Na ⁺ в виде CH ₃ COONa	0,4
Всего SO ₄ ²⁻ Всего Na ⁺	1308,0 10712,0
Cl ⁻ из анализа (мг/л) = Cl ⁻ из расчета (мг/л) = Погрешность (%) =	18330,0 18330,0 0,00%
Общая масса солей (мг/л) = Концентрация солей (%) =	37591 3,76%

Через один час элюент тестировали на количество присутствующей DTPMP (в частях на миллион, ppm). Для каждой из партий 1-5 расклинивающего наполнителя элюент затем тестировали на присутствие DTPMP в моменты 2, 3, 6, 25, 27,5, 29,5 и 97,5 ч соответственно. Для расклинивающего наполнителя партии 1 элюент дополнительно тестировали на присутствие DTPMP в моменты 100, 102, 104,5 и 120,5 ч. Для партии 6 элюент затем тестировали на присутствие DTPMP в моменты 2, 3, 4, 5, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 44, 47, 49, 53, 70 и 74 ч.

Количество DTPMP в частях на миллион, обнаруженное в элюенте, наносили на график в зависимости от времени для получения кривых профиля элюирования, показанных на фиг. 13. На фиг. 13 линия была нарисована при 6 частях на миллион, что представляет минимальную эффективную концентрацию DTPMP в качестве ингибитора коррозии и образования отложений. Путем нанесения на график количества обнаруженной DTPMP в элюенте относительно времени для расклинивающего наполнителя партий 1-6 и сравнения этих результатов с линией на 6 частях на миллион длительность времени для элюирования эффективного количества DTPMP из конкретной партии расклинивающего наполнителя можно определить.

Фиг. 13 ясно показывает, что расклинивающий наполнитель партий 1-5, который содержит полупроницаемое, по существу, неразлагаемое полимерное покрытие, элюировал эффективное количество DTPMP в течение более длительного периода времени по сравнению с расклинивающим наполнителем партии 6, который не содержит полупроницаемое, по существу, неразлагаемое полимерное покрытие.

Фиг. 13 также ясно показывает, что для трех партий расклинивающего наполнителя, которые были пропитаны 5 мас.% DTPMP и покрыты 2 мас.% фенолформальдегида согласно двухстадийному процессу, а именно расклинивающего наполнителя партий 1-3, чем меньшую вязкость смолы использовали для получения фенолформальдегидного полимерного покрытия, тем длиннее период времени, в течение которого элюировало эффективное количество DTPMP. Кроме того, на фиг. 13 показано, что когда фенолформальдегидные смолы с относительно низкой вязкостью использовали для получения полимерного покрытия, расклинивающий наполнитель, на который наносили покрытие согласно двухстадийному процессу (партия 1), элюировало эффективное количество DTPMP в течение более длительного периода времени по сравнению с расклинивающим наполнителем, на который наносили покрытие согласно одностадийному процессу (партия 5). Наконец, на фиг. 13 показано, что для трех партий расклинивающего наполнителя, которые были пропитаны 5 мас.% DTPMP и имели покрытие с 2 или 4 мас.% фенолформальдегида согласно двухстадийному процессу, а именно расклинивающего наполнителя партий 1-3, эффективное количество DTPMP элюировало в течение более длительного периода времени по сравнению с расклинивающим наполнителем, который был пропитан 5 мас.% DTPMP и имел покрытие с 2 мас.% полиуретана согласно двухстадийному процессу.

Пример 2.

Три 1000-фунтовые заводские партии 20/40 CARBO UltraLite, называемые ниже партии 7-9, пропитывали раствором DTPMP, указанным выше в примере 1, а затем согласно следующей процедуре покрывали фенолформальдегидной смолой стандартной реактивности, которая коммерчески доступна от компании Plenco Engineering Company под торговым наименованием Plenco 14941. По сравнению с другими фенолформальдегидными смолами, обсуждаемыми выше, смола Plenco 14941 имела относительно среднюю вязкость около 1850 ег при 150°C.

Каждую из партий 7-9 пропитывали 183,6 фунтами раствора DTPMP, так что DTPMP составляла 7 мас.% пропитанного расклинивающего наполнителя. Расклинивающий наполнитель партий 7-9 затем покрывали фенолформальдегидной полимерной смолой стандартной реактивности и средней вязкости (Plenco 14941) двухстадийным процессом. После двухстадийного процесса расклинивающий наполнитель партии 7 содержал 0,5 мас.% полимерного покрытия, расклинивающий наполнитель партии 8 содержал 1,0 мас.% полимерного покрытия, а расклинивающий наполнитель партии 9 содержал 2,0 мас.% полимерного покрытия.

После пропитки частиц расклинивающего наполнителя 7% DTPMP каждую партию покрывали различным количеством одинакового полупроницаемого, по существу, неразлагаемого полимера. Расклинивающий наполнитель партии 7 нагревали до 415°F. Когда расклинивающий наполнитель достигал желаемой температуры, 6,6 фунтов фенолформальдегидной полимерной смолы стандартной реактивности и средней вязкости (Plenco 14941) добавляли в расклинивающий наполнитель и позволяли расплавиться и распределиться по расклинивающему наполнителю в течение около 45 с. Затем 2,8 фунтов 30% раствора гексамина, который коммерчески доступен от компании Chemical Company, добавляли для сшивания и отверждения фенолформальдегидной смолы и позволяли перемешаться в течение 25 с. Наконец, добавляли 0,5 фунта 50-60% кокамидопропилгидроксисульфатаинового поверхностно-активного вещества, которое коммерчески доступно от компании Lubrizol Corporation под торговым наименованием "Chembetaine™ CAS", и позволяли перемешаться.

Расклинивающий наполнитель партии 8 нагревали до 415°F. Когда расклинивающий наполнитель достигал желаемой температуры, 12,3 фунтов фенолформальдегидной полимерной смолы стандартной реактивности и средней вязкости (Plenco 14941) добавляли в расклинивающий наполнитель и позволяли расплавиться и распределиться по расклинивающему наполнителю в течение около 45 с. Затем 5,2 фунтов 30% раствора гексамина, который коммерчески доступен от компании Chemical Company, добавляли для сшивания и отверждения фенолформальдегидной смолы и позволяли перемешаться в течение 25 с. Наконец, добавляли 0,5 фунта 50-60% кокамидопропилгидроксисульфатаинового поверхностно-активного вещества, которое коммерчески доступно от компании Lubrizol Corporation под торговым наименованием "Chembetaine™ CAS", и позволяли перемешаться.

Расклинивающий наполнитель партии 9 нагревали до 415°F. Когда расклинивающий наполнитель достигал желаемой температуры, 22,7 фунтов фенолформальдегидной полимерной смолы стандартной реактивности и средней вязкости (Plenco 14941) добавляли в расклинивающий наполнитель и позволяли расплавиться и распределиться по расклинивающему наполнителю в течение около 45 с. Затем 9,7 фунтов 30% раствора гексамина, который коммерчески доступен от компании Chemical Company, добавляли для сшивания и отверждения фенолформальдегидной смолы и позволяли перемешаться в течение 25 с. Наконец, добавляли 0,5 фунта 50-60% кокамидопропилгидроксисульфатаинового поверхностно-активного вещества, которое коммерчески доступно от компании Lubrizol Corporation под торговым наименованием "Chembetaine™ CAS", и позволяли перемешаться.

Расклинивающий наполнитель партий 7-9 примера 2 сравнивали с расклинивающим наполнителем партий 1, 2 и 6 из примера 1, как указано в табл. 3 ниже.

Таблица 3. Партии примера 2

Номер партии	Вещество для пропитки/Полимерное покрытие
Партия 1 (из примера 1)	5 масс. % DTPMP, 2 масс. % фенолформальдегида, стандартной реактивности, низкой вязкости (Plenco 14870)
Партия 2 (из примера 1)	5 масс. % DTPMP, 2 масс. % высокореактивного фенолформальдегида высокой вязкости (Plenco 14750)
Партия 6 (из примера 1)	9 масс. % DTPMP, без покрытия
Партия 7	7 масс. % DTPMP, 0,5 масс. % фенолформальдегида, стандартной реактивности, средней вязкости (Plenco 14941)
Партия 8	7 масс. % DTPMP, 1,0 масс. % фенолформальдегида, стандартной реактивности, средней вязкости (Plenco 14941)
Партия 9	7 масс. % DTPMP, 2,0 масс. % фенолформальдегида, стандартной реактивности, средней вязкости (Plenco 14941)

Расклинивающий наполнитель партий 7-9 затем помещали в элюент из морской воды на один час. Элюент из морской воды получали согласно процедуре ASTM D1141 - 98(2013), и он имел состав, показанный выше в табл. 2. Через один час элюент тестировали на количество присутствующей DTPMP. Элюент затем тестировали на присутствие DTPMP в моменты 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 25, 29, 33 и 48,5 ч соответственно. Для расклинивающего наполнителя партии 9 элюент дополнительно тестировали на присутствие DTPMP в моменты 53,5 и 55,5 ч. Для партий 1, 2 и 6 элюент затем тестировали на присутствие DTPMP, как описано выше в примере 1.

Количество DTPMP в частях на миллион, обнаруженное в элюенте для партий 7-9, наносили на график с данными для партий 1,2 и 6 из примера 1 в зависимости от времени для получения кривых профиля элюирования, показанных на фиг. 14. На фиг. 14 линия была нарисована при 6 частях на миллион, что представляет минимальную эффективную концентрацию DTPMP в качестве ингибитора коррозии и образования отложений. Путем нанесения на график количества обнаруженной DTPMP в элюенте относительно времени для расклинивающего наполнителя партий 1-2 и 6-9 и сравнения этих результатов с линией на 6 частях на миллион длительность времени для элюирования эффективного количества DTPMP из конкретной партии расклинивающего наполнителя можно определить.

Фиг. 14 ясно показывает, что расклинивающий наполнитель партий 7-9, который содержит полупроницаемое, по существу, неразлагаемое полимерное покрытие, элюировал эффективное количество DTPMP в течение более длительного периода времени по сравнению с расклинивающим наполнителем партии 6, который не содержит полупроницаемое, по существу, неразлагаемое полимерное покрытие. Кроме того, на фиг. 14 показано, что для трех партий расклинивающего наполнителя, которые были пропитаны 7 мас.% DTPMP и покрыты 0,5, 1,0 и 2,0 мас.% фенолформальдегида согласно двухстадийному процессу, а именно расклинивающего наполнителя партий 7-9, эффективное количество DTPMP элюировало в течение более длительного периода времени, если присутствовало более высокое массовое процентное содержание фенолформальдегидного полимерного покрытия.

Пример 3.

500-граммовую партию 20/40 CARBO UltraLite, называемую ниже партия 10, пропитывали 64,2 граммами раствора DTPMP, указанного выше в примере 1, так что DTPMP составляла 5 мас.% пропитанного расклинивающего наполнителя, а затем наносили покрытие из полимолочной кислоты, так что готовый продукт содержал 2 мас.% покрытия на основе полимолочной кислоты при двухстадийном термическом процессе. Полимолочная кислота представляет собой разлагаемое полимерное покрытие, которое коммерчески доступно от компании Danimer под торговым наименованием "92938". 500 г 20/40 CARBO UltraLite нагревали в печи, установленной на 250°C, в течение одного часа. 64,2 г раствора DTPMP добавляли в нагретый расклинивающий наполнитель и позволяли перемешиваться в течение 3 мин. Пропитанный расклинивающий наполнитель затем нагревали до 193°C и 51,0 г полимерной смолы полимолочной кислоты добавляли в партию и позволяли перемешиваться в течение около десяти минут.

500-граммовую партию 20/40 CARBO UltraLite, называемую ниже партия 11, пропитывали DTPMP и покрывали полиуретановым покрытием согласно процедуре, обсуждаемой выше, за исключением того, что 3,6 г полиизоцианатной полимерной смолы Ancarez ISO HDiT использовали для получения 2 мас.% покрытия полиуретана.

Расклинивающий наполнитель партий 10 и 11 сравнивали с расклинивающим наполнителем партий 1 и 6 из примера 1, как указано в табл. 4 ниже.

Таблица 4. Партии примера 3

Номер партии	Вещество для пропитки/Полимерное покрытие
Партия 1	5 масс. % DTPMP, 2 масс. % фенолформальдегида, стандартной реактивности, низкой вязкости (Plenco 14870)
Партия 6	5 масс. % DTPMP, без покрытия
Партия 10	5 масс. % DTPMP, 2 масс. % полимолочной кислоты
Партия 11	5 масс. % DTPMP, 2 масс. % полиуретана

Расклинивающий наполнитель партий 1, 6, 10 и 11 затем помещали в элюент из морской воды на один час. Элюент из морской воды получали согласно процедуре ASTM D1141 - 98(2013), и он имел со-

став, показанный выше в табл. 2. Через один час элюент тестировали на количество присутствующей DTPMP. Элюент затем тестировали на присутствие DTPMP в моменты 2, 3, 4, 5, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 44, 47, 49, 53, 70 и 74 ч соответственно. Для расклинивающего наполнителя партии 1 элюент дополнительно тестировали на присутствие DTPMP в моменты 93, 98, 165, 173, 189,5, 197,5 и 218 ч.

Количество DTPMP в частях на миллион, обнаруженное в элюенте, наносили на график в зависимости от времени для получения кривых профиля элюирования, показанных на фиг. 15. На фиг. 15 линия была нарисована при 6 частях на миллион, что представляет минимальную эффективную концентрацию DTPMP в качестве ингибитора коррозии и образования отложений. Путем нанесения на график количества обнаруженной DTPMP в элюенте относительно времени для расклинивающего наполнителя партий 1, 6, 10 и 11 и сравнения этих результатов с линией на 6 частях на миллион длительность времени для элюирования эффективного количества DTPMP из конкретной партии расклинивающего наполнителя можно определить.

На фиг. 15 ясно показано, что расклинивающий наполнитель партии 1, который был пропитан 5 мас.% DTPMP и покрыт 2 мас.% фенолформальдегида согласно двухстадийному процессу, элюировал эффективное количество DTPMP в течение более длительного периода времени по сравнению с расклинивающим наполнителем партий 10 и 11, который были пропитаны 5 мас.% DTPMP и покрыты 2,0 мас.% полимолочной кислоты и полиуретана соответственно. Кроме того, фиг. 13 ясно показывает, что расклинивающий наполнитель партий 10 и 11, который содержит разлагаемое и полупроницаемое, по существу, неразлагаемое полимерное покрытие, соответственно, элюировал эффективное количество DTPMP в течение более длительного периода времени по сравнению с расклинивающим наполнителем партии 6, который не содержит полупроницаемое, по существу, неразлагаемое полимерное покрытие. На фиг. 15 также показано, что, по существу, аналогичные результаты получали для расклинивающего наполнителя партии 10, который был пропитан 5 мас.% DTPMP и покрыт 2,0 мас.% полимолочной кислоты, разлагаемым полимером, и расклинивающего наполнителя партии 11, который был пропитан 5 мас.% DTPMP и покрыт 2,0 мас.% полиуретана, полупроницаемым, по существу, неразлагаемым полимером.

Вышеуказанные результаты показали, что пропитанные частицы расклинивающего наполнителя, покрытые полупроницаемым, по существу, неразлагаемым полимером, таким как фенолформальдегид и полиуретан, высвобождают эффективные количества химических средств для обработки, таких как DTPMP, в течение более длительного периода времени, чем обычные разлагаемые покрытия или расклинивающий наполнитель без какого-либо покрытия вообще.

Пример 4.

Пример, следующий ниже, проводили при помощи типичных материалов для определения скорости элюирования DTPMP из пористого расклинивающего наполнителя с покрытием, пропитанного DTPMP, и дополнительно покрытого различными количествами разлагаемых покрытий и сравнения пористого расклинивающего наполнителя с покрытием, пропитанного DTPMP и не содержащего разлагаемое покрытие.

Каждую из трех 500-граммовых партий ультралегкого керамического расклинивающего наполнителя 20/40 CARBO UltraLite с ASG 2,71 и с пористостью 20-25%, который коммерчески доступен от компании CARBO Ceramics, Inc., пропитывали раствором диэтилентриаминпента(метилефосфорной кислоты) ("DTPMP") с содержанием твердых веществ 41%, которая коммерчески доступна от компании Riteks, Inc., а затем покрывали полупроницаемым, по существу, неразлагаемым полимером при помощи двухстадийного процесса, как описано ниже.

Каждую партию расклинивающего наполнителя нагревали в печи, установленной на 482°F (250°C), в течение около одного часа. Нагретые партии расклинивающего наполнителя затем удаляли из печи и позволяли им остыть, пока они не достигали температуры 430-440°F, что отслеживалось термопарой. Как только партии расклинивающего наполнителя достигали желаемой температуры, 64,2 г раствора DTPMP добавляли в каждую партию и позволяли впитаться в частицы расклинивающего наполнителя в течение около трех минут, так что DTPMP составляла 5 мас.% пропитанного расклинивающего наполнителя. После пропитки частиц расклинивающего наполнителя при помощи DTPMP каждую партию покрывали полупроницаемым, по существу, неразлагаемым полимером.

Каждую партию расклинивающего наполнителя, содержащую 5 мас.% DTPMP, затем покрывали согласно следующей процедуре фенолформальдегидной высокореактивной смолой высокой вязкости, которая коммерчески доступна от компании Plastics Engineering Company под торговым наименованием Plenco 14750. Каждую партию помещали в нагретый смесительный бак и контролировали при помощи термопары, пока расклинивающий наполнитель не достигал температуры 410-420°F. Когда расклинивающий наполнитель достигал желаемой температуры, 8,08 грамм фенолформальдегидной смолы добавляли в расклинивающий наполнитель и позволяли расплавиться и распределиться по расклинивающему наполнителю в течение около 45 с. Затем 2,63 грамм 40% раствора гексамина, полученного из чистого порошка гексамина, который коммерчески доступен от компании Bossco Industries, Inc., добавляли для сшивания и отверждения фенолоформальдегидной смолы и позволяли перемешаться в течение 1 мин и 25 с. После процедуры нанесения фенолформальдегидного покрытия каждая партия расклинивающего наполнителя содержала 2 мас.% полимерного покрытия.

Только партии 1 и 2 расклинивающего наполнителя, содержащего 2 мас.% полимерного покрытия, подвергали одновременному нанесению разлагаемого покрытия и охлаждению водой путем нанесения на горячие партии при температуре 250-300°F раствора разлагаемой оболочки, содержащего около 50% полиолефина и около 50% воды, который коммерчески доступен от компании Danimer Scientific под торговым наименованием "MHG-00254". Партию 1 подвергали действию раствора MHG-00254 в течение 2 мин, а партию 2 подвергали действию раствора MHG-00254 в течение 2 мин, пока партия 1 не стала иметь 2 мас.% разлагаемой оболочки, а партия 2 не стала иметь 4 мас.% разлагаемой оболочки.

Наконец, добавляли 1,2 г 50-60% кокамидопропилгидроксисульфатаинового поверхностно-активного вещества, которое коммерчески доступно от компании Lubrizol Corporation под торговым наименованием "Chembetaine™ CAS", в каждую партию и позволяли перемешаться в течение 1 мин.

В табл. 5 ниже представлены 3 партии, полученные для этого примера 4.

Таблица 5. Партии примера 4

Номер партии	Вещество для пропитки/Полимерное покрытие/Разлагаемая оболочка
Партия 1	5 масс. % DTPMP, 2 масс. % высокореактивного фенолформальдегида высокой вязкости (Plenco 14750), 2 масс. % полиолефиновой оболочки (MHG-00254)
Партия 2	5 масс. % DTPMP, 2 масс. % высокореактивного фенолформальдегида высокой вязкости (Plenco 14750), 4 масс. % полиолефиновой оболочки (MHG-00254)
Партия 3	5 масс. % DTPMP, 2 масс. % высокореактивного фенолформальдегида высокой вязкости (Plenco 14750)

Расклинивающий наполнитель партий 1-6 затем помещали в элюент из морской воды на один час. Элюент из морской воды получали согласно процедуре ASTM D1141 - 98(2013), и он имел состав, показанный ниже в табл. 2, выше.

Через один час элюент тестировали на количество присутствующей DTPMP (в частях на миллион, ppm). Для партий 1 и 2 элюент затем тестировали на присутствие DTPMP в моменты 20, 40 и 60 мин. Для расклинивающего наполнителя партии 3 элюент дополнительно тестировали на присутствие DTPMP в моменты 10, 30 и 50 мин.

Количество DTPMP в частях на миллион, обнаруженное в элюенте, наносили на график в зависимости от времени для получения кривых профиля элюирования, показанных на фиг. 16. На фиг. 16 ясно показано, что расклинивающий наполнитель партий 1 и 2, который содержал разлагаемую оболочку, снижал скорость исходного элюирования DTPMP по сравнению с расклинивающим наполнителем партии 3, который не содержал разлагаемую оболочку. На фиг. 16 также неожиданно показано, что удвоение количества разлагаемого покрытия (с 2 до 4 мас.%) практически утраивает снижение элюирования DTPMP (с 19 до 54% соответственно).

Типичные варианты осуществления изобретения также относятся к любому одному или более следующим параграфам.

1. Композиция керамического расклинивающего наполнителя для применения при гидравлическом разрыве, причем композиция содержит непористые частицы с проницаемостью и проводимостью; пористые керамические частицы, причем пористые керамические частицы пропитаны химическим средством для обработки; причем композиция характеризуется проницаемостью, которая, по меньшей мере, равна проницаемости непористых частиц; и причем композиция характеризуется проводимостью, которая составляет по меньшей мере около 70% проводимости непористых частиц.

2. Композиция согласно п.4, в которой по меньшей мере одна из непористых частиц и пористых частиц имеет кажущуюся плотность, которая составляет менее 3,1 г/см³.

3. Композиция согласно п.4, в которой по меньшей мере одна из непористых частиц и пористых керамических частиц имеет кажущуюся плотность от 3,1 до 3,4 г/см³.

4. Композиция согласно п.4, в которой по меньшей мере одна из непористых частиц и пористых керамических частиц имеет кажущуюся плотность, которая составляет более 3,4 г/см³.

5. Композиция согласно любому из пп.1-4, причем композиция характеризуется проводимостью, которая, по меньшей мере, равна проводимости непористых частиц.

6. Композиция согласно любому из пп.1-5, в которой непористые частицы выбраны из группы, состоящей из легкого керамического непористого расклинивающего наполнителя, керамического непористого расклинивающего наполнителя средней плотности и керамического пористого расклинивающего наполнителя высокой плотности.

7. Композиция согласно любому из пп.1-6, в которой пористые частицы выбраны из группы, состоящей из легкого керамического пористого расклинивающего наполнителя, пористого керамического расклинивающего наполнителя средней плотности и пористого керамического расклинивающего наполнителя высокой плотности.

8. Композиция согласно любому из пп.1-7, в которой химическое средство для обработки выбрано из группы, состоящей из ингибиторов образования отложений, маркерных материалов, ингибиторов об-

разования гидратов, поглощающих сероводород материалов, ингибиторов коррозии, ингибиторов образования восков, ингибиторов образования асфальтена, ингибиторов органических отложений, биоцидов, деэмульгаторов, противовспенивателей, реагентов для разрушения гелей, ингибиторов солеобразования, поглотителей кислорода, поглотителей сульфида железа, поглотителей железа, стабилизаторов неустойчивых глин, ферментов, биологических средств, флокулянтов, ингибиторов образования нафтенатов, ингибиторов образования карбоксилатов, дисперсий наночастиц, поверхностно-активных веществ и любых их комбинаций.

9. Композиция согласно п.8, в которой маркерный материал содержит химический маркер.

10. Композиция согласно п.9, в которой химический маркер содержит биологический маркер.

11. Композиция согласно п.10, в которой биологический маркер содержит ДНК.

12. Композиция согласно п.8, в которой маркерный материал содержит по меньшей мере одно из металлических и неметаллических наночастиц.

13. Композиция согласно п.8, в которой дисперсии наночастиц изменяют смачиваемость композиции керамического расклинивающего наполнителя в среде гидравлического разрыва.

14. Композиция согласно п.8, в которой поверхностно-активное вещество изменяет смачиваемость композиции керамического расклинивающего наполнителя в среде гидравлического разрыва.

15. Композиция согласно любому из пп.1-14, причем пористая керамическая композиция также содержит разлагающееся покрытие или неразлагающееся покрытие и причем разлагающееся покрытие разлагается внутри трещины.

16. Композиция согласно п.15, в которой разлагающееся покрытие выбрано из группы, состоящей из полимолочной кислоты, растворимых в воде полимеров и сшиваемых растворимых в воде полимеров.

17. Композиция согласно любому из пп.15 или 16, в которой химическое средство для обработки выбрано из группы, состоящей из ингибиторов образования отложений, маркерных материалов, ингибиторов образования гидратов, поглощающих сероводород материалов, ингибиторов коррозии, ингибиторов образования восков, ингибиторов образования асфальтена, ингибиторов органических отложений, биоцидов, деэмульгаторов, противовспенивателей, реагентов для разрушения гелей, ингибиторов солеобразования, поглотителей кислорода, поглотителей сульфида железа, поглотителей железа, стабилизаторов неустойчивых глин, ферментов, биологических средств, флокулянтов, ингибиторов образования нафтенатов, ингибиторов образования карбоксилатов, дисперсий наночастиц, поверхностно-активных веществ и любых их комбинаций.

18. Способ гидравлического разрыва подземного пласта, предусматривающий закачивание жидкости для гидроразрыва в подземный пласт со скоростью и под давлением, достаточными для открытия в нем трещины; и закачивание жидкости, содержащей композицию расклинивающего наполнителя, причем композиция расклинивающего наполнителя содержит непористые частицы и пористые керамические частицы, пропитанные химическим средством для обработки; причем непористые частицы характеризуются проницаемостью и проводимостью; причем композиция расклинивающего наполнителя характеризуется проницаемостью, которая, по меньшей мере, равна проницаемости непористых частиц; и причем композиция характеризуется проводимостью, которая составляет по меньшей мере около 70% проводимости непористых частиц.

19. Способ по п.18, в котором непористые частицы выбирают из группы, состоящей из легкого керамического непористого расклинивающего наполнителя, керамического непористого расклинивающего наполнителя средней плотности и керамического пористого расклинивающего наполнителя высокой плотности, и причем пористые частицы выбирают из группы, состоящей из легкого керамического пористого расклинивающего наполнителя, керамического непористого расклинивающего наполнителя средней плотности и керамического пористого расклинивающего наполнителя высокой плотности.

20. Способ согласно любому из пп.18 или 19, в котором химическое средство для обработки выбирают из группы, состоящей из маркеров, ингибиторов образования отложений, ингибиторов образования гидратов, поглощающих сероводород материалов, ингибиторов коррозии, ингибиторов образования восков, ингибиторов образования асфальтена, ингибиторов органических отложений, биоцидов, деэмульгаторов, противовспенивателей, реагентов для разрушения гелей, ингибиторов солеобразования, поглотителей кислорода, поглотителей сульфида железа, поглотителей железа, стабилизаторов неустойчивых глин, ферментов, биологических средств, флокулянтов, ингибиторов образования нафтенатов, ингибиторов образования карбоксилатов, дисперсий наночастиц, поверхностно-активных веществ и любого другого химического средства для обработки, используемого на нефтяных месторождениях.

21. Способ согласно п.20, в котором маркер содержит химический маркер.

22. Способ согласно п.21, в котором химический маркер содержит биологический маркер.

23. Способ согласно п.22, в котором химический маркер содержит ДНК.

24. Способ согласно п.20, в котором маркер выбирают из группы, состоящей из металлических наночастиц и неметаллических наночастиц.

25. Способ согласно п.20, в котором дисперсии наночастиц изменяют смачиваемость композиции керамического расклинивающего наполнителя в среде гидравлического разрыва.

26. Способ согласно п.20, в котором поверхностно-активное вещество изменяет смачиваемость

композиции керамического расклинивающего наполнителя в среде гидравлического разрыва.

27. Способ согласно любому из пп.18-26, в котором пористые керамические частицы дополнительно содержат разлагающееся покрытие или неразлагающееся покрытие, и причем разлагающееся покрытие разлагается внутри трещины.

28. Способ согласно п.27, в котором разлагающееся покрытие выбирают из группы, состоящей из полимолочной кислоты, растворимых в воде полимеров и сшиваемых растворимых в воде полимеров.

29. Способ согласно любому из пп.27 или 28, в котором химическое средство для обработки выбирают из группы, состоящей из ингибиторов образования отложений, маркерных материалов, ингибиторов образования гидратов, поглощающих сероводород материалов, ингибиторов коррозии, ингибиторов образования восков, ингибиторов образования асфальтена, ингибиторов органических отложений, биоцидов, деэмульгаторов, противовспенивателей, реагентов для разрушения гелей, ингибиторов солеобразования, поглотителей кислорода, поглотителей сульфида железа, поглотителей железа, стабилизаторов неустойчивых глин, ферментов, биологических средств, флокулянтов, ингибиторов образования нафтенатов, ингибиторов образования карбоксилатов, дисперсий наночастиц, поверхностно-активных веществ и их комбинаций.

30. Способ согласно любому из пп.18-29, в котором композиция характеризуется проводимостью, которая, по меньшей мере, равна проводимости непористых частиц.

31. Способ диагностической оценки стимуляции подземного пласта гидравлическим разрывом, предусматривающий закачивание жидкости для гидроразрыва по меньшей мере на одной стадии в подземный пласт со скоростью и под давлением, достаточными для открытия в нем трещины, причем подземный пласт содержит одну или более пластовых жидкостей, и жидкость для гидроразрыва содержит композицию расклинивающего наполнителя, содержащую пористые частицы, пропитанные биологическим маркером; причем биологический маркер непрерывно отделяется от композиции расклинивающего наполнителя в течение периода времени; причем биологический маркер возвращается на поверхность с пластовыми жидкостями; и причем биологический маркер извлекают и идентифицируют.

32. Способ согласно п.31, в котором биологический маркер представляет собой ДНК.

33. Способ согласно п.31 или 32, в котором пористая частица представляет собой пористый керамический расклинивающий наполнитель.

34. Способ согласно любому из пп.31-33, в котором биологический маркер инкапсулирован.

35. Способ согласно п.32, в котором ДНК содержит определенную последовательность азотных оснований, которая проявляет характеристики термической стабильности, которые соответствуют термическим свойствам подземного пласта.

36. Способ согласно п.35, в котором ДНК проявляет термическую стабильность при температуре от около 186 до 221°F, от около 222 до 250°F или от около 269 до около 292°F.

37. Способ согласно любому из п.31-36, в котором стимуляцию подземного пласта гидравлическим разрывом проводят на множестве стадий и композиция расклинивающего наполнителя, закачиваемая на каждой такой стадии, содержит пористые частицы, пропитанные уникальным биологическим маркером, так что нет двух стадий в подземном пласте, куда закачана композиция расклинивающего наполнителя, содержащая пористые частицы, пропитанные одинаковым биологическим маркером.

38. Способ согласно п.36, дополнительно предусматривающий закачивание композиции расклинивающего наполнителя, содержащей пористые частицы, пропитанные уникальным идентифицируемым биологическим маркером, в различные сегменты стадии подземного пласта, так что нет двух сегментов стадии подземного пласта, куда закачана композиция расклинивающего наполнителя, содержащая пористые частицы, пропитанные одинаковым биологическим маркером.

39. Способ согласно любому из пп.31-38, в котором биологический маркер отделяется от композиции расклинивающего наполнителя при помощи по меньшей мере одного из выщелачивания, элюирования, диффузии, вытекания, выделения, растворения, десорбции, сброса, просачивания и утечки композиции расклинивающего наполнителя.

40. Способ согласно любому из пп.31-39, в котором пластовые жидкости имеют водную фазу, и причем биологический маркер отделяется в водную фазу пластовых жидкостей при отделении из пористой частицы.

41. Способ согласно любому из пп.31-40, в котором пластовые жидкости имеют углеводородную фазу, и причем биологический маркер отделяется в углеводородную фазу пластовых жидкостей при отделении из пористой частицы.

42. Способ согласно любому из пп.31-41, в котором биологический маркер отделяется от композиции расклинивающего наполнителя в течение периода до около одного года после размещения композиции расклинивающего наполнителя в подземном пласте.

43. Способ согласно любому из пп.31-42, в котором биологический маркер отделяется от композиции расклинивающего наполнителя в течение периода до около пяти лет после размещения композиции расклинивающего наполнителя в подземном пласте.

44. Способ согласно любому из пп.31-43, в котором биологический маркер отделяется от композиции расклинивающего наполнителя в течение периода до около десяти лет после размещения компози-

ции расклинивающего наполнителя в подземном пласте.

45. Способ согласно любому из пп.31-44, в котором множество уникальных идентифицируемых биологических маркеров с разных стадий подземного пласта одновременно извлекают и идентифицируют.

46. Способ согласно любому из пп.31-45, дополнительно предусматривающий оценку относительного объемного вклада углеводов или воды стадии или стадий подземного пласта на основании относительных количеств уникальных идентифицируемых биологических маркеров, извлекаемых со стадии или стадий подземного пласта.

47. Способ согласно любому из пп.31-46, дополнительно предусматривающий оценку относительного объемного вклада углеводов или воды с каждого сегмента стадии подземного пласта на основании количества уникальных идентифицируемых биологических маркеров, извлекаемых из каждого сегмента стадии подземного пласта.

48. Способ согласно п.34, в котором биологический маркер инкапсулирован полимером.

49. Способ согласно п.48, в котором полимер представляет собой по меньшей мере один член, выбранный из группы, состоящей из высокоплавких полимеров на основе акрилата, метакрилата или стирола, блок-сополимеров полимолочной-полигликолиевой кислоты, полилактидов, полимолочной кислоты, желатина, растворимых в воде полимеров, сшиваемых растворимых в воде полимеров, липидов, гелей и диоксидов кремния.

50. Способ согласно любому из пп.31-49, в котором композиция расклинивающего наполнителя дополнительно содержит непористые частицы, и причем пористые частицы композиции расклинивающего наполнителя имеют внутреннюю взаимосвязанную пористость от около 5 до около 15% или от около 15 до около 35%.

51. Способ согласно любому из пп.31-50, в котором пористые частицы композиции расклинивающего наполнителя содержат проницаемое покрытие.

52. Композиция расклинивающего наполнителя для применения при гидравлическом разрыве, причем композиция содержит пористые частицы, пропитанные биологическим маркером; причем пористые частицы имеют внутреннюю взаимосвязанную пористость; и причем биологический маркер отделяется от пористых частиц через период времени.

53. Композиция расклинивающего наполнителя согласно п.52, в которой пористые частицы выбраны из группы, состоящей из легкого пористого керамического расклинивающего наполнителя, пористого керамического расклинивающего наполнителя средней плотности и пористого керамического расклинивающего наполнителя высокой плотности.

54. Композиция расклинивающего наполнителя согласно п.52 или 53, в которой биологический маркер представляет собой ДНК.

55. Композиция расклинивающего наполнителя согласно п.54, в которой ДНК содержит определенную последовательность азотных оснований, которая проявляет характеристики термической стабильности, которые соответствуют термическим свойствам подземного пласта.

56. Композиция расклинивающего наполнителя согласно п.54 или 55, в которой ДНК проявляет термическую стабильность при температуре от около 186 до 22°F, от около 222 до 250°F или от около 269 до около 292°F.

57. Композиция расклинивающего наполнителя согласно любому из пп.52-56, в которой биологический маркер инкапсулирован полимером.

58. Композиция расклинивающего наполнителя согласно п.57, в которой полимер представляет собой по меньшей мере один член, выбранный из группы, состоящей из высокоплавких полимеров на основе акрилата, метакрилата или стирола, блок-сополимеров полимолочной-полигликолиевой кислоты, полилактидов, полимолочной кислоты, желатина, растворимых в воде полимеров, сшиваемых растворимых в воде полимеров, липидов, гелей и диоксидов кремния.

59. Композиция расклинивающего наполнителя согласно любому из пп.52-58, причем композиция расклинивающего наполнителя дополнительно содержит непористые частицы и причем пористые частицы имеют внутреннюю взаимосвязанную пористость около 5-15% или около 15-35%.

60. Композиция расклинивающего наполнителя согласно любому из пп.52-59, причем композицию расклинивающего наполнителя закачивают в гидравлически созданную трещину в подземном пласте.

61. Композиция расклинивающего наполнителя согласно п.60, в которой биологический маркер отделяется от пористых частиц в течение периода до около одного года после закачивания композиции расклинивающего наполнителя в гидравлически созданную трещину в подземном пласте.

62. Композиция расклинивающего наполнителя согласно п.60, в которой биологический маркер отделяется от пористых частиц в течение периода до около пяти лет после закачивания композиции расклинивающего наполнителя в гидравлически созданную трещину в подземном пласте.

63. Композиция расклинивающего наполнителя согласно п.60, в которой биологический маркер отделяется от пористых частиц в течение периода до около десяти лет после закачивания композиции расклинивающего наполнителя в гидравлически созданную трещину в подземном пласте.

64. Композиция керамического расклинивающего наполнителя для применения при гидравлическом разрыве, причем композиция содержит пористые керамические частицы; химическое средство для

обработки, которым пропитаны пористые керамические частицы; и полупроницаемое, по существу, неразлагаемое полимерное покрытие.

65. Композиция согласно п.64, в которой пористые частицы выбраны из группы, состоящей из легкого пористого керамического расклинивающего наполнителя, пористого керамического расклинивающего наполнителя средней плотности и пористого керамического расклинивающего наполнителя высокой плотности.

66. Композиция согласно любому из пп.64 или 65, в которой химическое средство для обработки выбрано из группы, состоящей из ингибиторов образования отложений, маркерных материалов, ингибиторов образования гидратов, поглощающих сероводород материалов, ингибиторов коррозии, ингибиторов образования парафинов, ингибиторов образования восков, ингибиторов образования асфальтена, ингибиторов органических отложений, биоцидов, противовспенивателей, реагентов для разрушения гелей, ингибиторов солеобразования, поглотителей кислорода, поглотителей сульфида железа, поглотителей железа, стабилизаторов неустойчивых глин, ферментов, биологических средств, флокулянтов, ингибиторов образования нафтенатов, ингибиторов образования карбоксилатов, деэмульгаторов и их комбинаций.

67. Композиция согласно п.66, в которой маркерный материал содержит химический маркер, выбранный из группы, состоящей из красителей, флюоресцирующих веществ, металлических наночастиц, неметаллических наночастиц и биологических маркеров.

68. Композиция согласно п.67, в которой химический маркер содержит ДНК.

69. Композиция согласно любому из пп.64-68, дополнительно содержащая непористые керамические частицы.

70. Композиция согласно п.67, в которой маркерный материал содержит по меньшей мере одно из металлических наночастиц и неметаллических наночастиц.

71. Композиция согласно любому из пп.64-70, в которой полупроницаемое, по существу, неразлагаемое полимерное покрытие выбрано из группы, состоящей из фенолформальдегида, полиуретана, сложных эфиров целлюлозы, полиамидов, виниловых сложных эфиров, эпоксидов и их комбинаций.

72. Композиция керамического расклинивающего наполнителя для применения при гидравлическом разрыве, причем композиция содержит пористые керамические частицы; и химическое средство для обработки, которым пропитаны пористые керамические частицы, причем химическим средством для обработки пропитаны пористые керамические частицы без использования растворителя.

73. Композиция согласно п.72, дополнительно содержащая непористые керамические частицы, и причем пористые керамические частицы выбраны из группы, состоящей из легкого керамического пористого расклинивающего наполнителя, керамического пористого расклинивающего наполнителя средней плотности и керамического пористого расклинивающего наполнителя высокой плотности.

74. Композиция согласно любому из пп.72 или 73, в которой химическое средство для обработки выбрано из группы, состоящей из ингибиторов образования отложений, маркерных материалов, ингибиторов образования гидратов, поглощающих сероводород материалов, ингибиторов коррозии, ингибиторов образования парафинов, ингибиторов образования восков, ингибиторов образования асфальтена, ингибиторов органических отложений, биоцидов, противовспенивателей, реагентов для разрушения гелей, ингибиторов солеобразования, поглотителей кислорода, поглотителей сульфида железа, поглотителей железа, стабилизаторов неустойчивых глин, ферментов, биологических средств, флокулянтов, ингибиторов образования нафтенатов, ингибиторов образования карбоксилатов, деэмульгаторов и их комбинаций.

75. Композиция согласно п.74, в которой химическое средство для обработки содержит по меньшей мере одно из ингибитора образования парафинов и ингибитора образования воска.

76. Композиция согласно п.75, в которой по меньшей мере одно из ингибитора образования парафинов и ингибитора образования воска содержит сополимер этилена и винилацетата.

77. Композиция согласно любому из пп.72-75, в которой пористые керамические частицы дополнительно содержат полупроницаемое, по существу, неразлагаемое полимерное покрытие.

78. Композиция согласно п.77, в которой полупроницаемое, по существу, неразлагаемое полимерное покрытие выбрано из группы, состоящей из фенолформальдегида, полиуретана, сложных эфиров целлюлозы, полиамидов, виниловых сложных эфиров, эпоксидов и их комбинаций.

79. Композиция согласно п.73, в которой пористые керамические частицы дополнительно содержат неразлагаемое полимерное покрытие, выбранное из группы, состоящей из полимолочной кислоты, сложных эфиров целлюлозы, метилцеллюлозы и их комбинаций.

80. Способ гидравлического разрыва подземного пласта, предусматривающий закачивание жидкости для гидроразрыва в подземный пласт со скоростью и под давлением, достаточными для открытия в нем трещины; пропитку пористых керамических частиц химическим средством для обработки; нанесение покрытия из полупроницаемого, по существу, неразлагаемого полимера на пропитанные пористые керамические частицы и закачивание жидкости, содержащей пропитанные пористые керамические частицы с покрытием в подземный пласт, причем внесенное химическое средство для обработки высвобождается в подземный пласт в течение периода времени.

81. Способ согласно п.80, в котором жидкость дополнительно содержит непористые керамические частицы, и причем пористые керамические частицы выбраны из группы, состоящей из легкого керамиче-

ского пористого расклинивающего наполнителя, керамического непористого расклинивающего наполнителя средней плотности и керамического пористого расклинивающего наполнителя высокой плотности.

82. Способ согласно п.80 или 81, в котором химическое средство для обработки выбирают из группы, состоящей из маркеров, ингибиторов образования отложений, ингибиторов образования гидратов, поглощающих сероводород материалов, ингибиторов коррозии, ингибиторов образования парафинов, ингибиторов образования восков, ингибиторов образования асфальтена, ингибиторов органических отложений, биоцидов, противовспенивателей, реагентов для разрушения гелей, ингибиторов солеобразования, поглотителей кислорода, поглотителей сульфида железа, поглотителей железа, стабилизаторов неустойчивых глин, ферментов, биологических средств, флокулянтов, ингибиторов образования нафтенов, ингибиторов образования карбоксилатов, деэмульгаторов и их комбинаций.

83. Способ согласно п.82, в котором маркерный материал содержит химический маркер, выбранный из группы, состоящей из красителей, флюоресцирующих веществ, металлических наночастиц, неметаллических наночастиц и биологических маркеров.

84. Способ согласно п.83, в котором химический маркер содержит ДНК.

85. Способ согласно п.83, в котором маркерный материал содержит по меньшей мере одно из металлических наночастиц и неметаллических наночастиц.

86. Способ согласно любому из пп.80-85, в котором пористые керамические частицы пропитаны химическим средством для обработки при помощи по меньшей мере одного из вакуумной инфузии, тепловой инфузии, капиллярного воздействия, ленточного смешивания при комнатной или повышенной температуре, микроволнового смешивания и смешивания в шнеке-смесителе.

87. Способ согласно любому из пп.80-86, в котором полупроницаемое, по существу, неразлагаемое полимерное покрытие выбрано из группы, состоящей из фенолформальдегида, полиуретана, сложных эфиров целлюлозы, полиамидов, виниловых сложных эфиров, эпоксидов и их комбинаций.

88. Способ согласно любому из пп.80-87, в котором химическое средство для обработки выделяется в подземный пласт при помощи по меньшей мере одного из выщелачивания, элюирования, диффузии, вытекания, выделения, растворения, десорбции, сброса, просачивания и утечки из пористых керамических частиц.

89. Способ согласно п.88, в котором химическое средство для обработки высвобождается из пористых керамических частиц в течение периода до около десяти лет после помещения пористых керамических частиц в гидравлически созданную трещину.

90. Способ согласно п.89, в котором химическое средство для обработки высвобождается из пористых керамических частиц в течение периода до около пяти лет после помещения пористых керамических частиц в гидравлически созданную трещину.

91. Способ согласно п.90, в котором химическое средство для обработки высвобождается из пористых керамических частиц в течение периода до около одного года после помещения пористых керамических частиц в гидравлически созданную трещину.

92. Способ гидравлического разрыва подземного пласта, предусматривающий закачивание жидкости для гидроразрыва в подземный пласт со скоростью и под давлением, достаточными для открытия в нем трещины; пропитку пористых керамических частиц химическим средством для обработки без использования растворителя и закачивание жидкости, содержащей пропитанные пористые керамические частицы, в трещину в подземном пласте, причем внесенное химическое средство для обработки высвобождается в подземный пласт в течение периода времени.

93. Способ согласно п.92, в котором химическое средство для обработки выбирают из группы, состоящей из ингибиторов образования отложений, маркерных материалов, ингибиторов образования гидратов, поглощающих сероводород материалов, ингибиторов коррозии, ингибиторов образования парафинов, ингибиторов образования восков, ингибиторов образования асфальтена, ингибиторов органических отложений, биоцидов, противовспенивателей, реагентов для разрушения гелей, ингибиторов солеобразования, поглотителей кислорода, поглотителей сульфида железа, поглотителей железа, стабилизаторов неустойчивых глин, ферментов, биологических средств, флокулянтов, ингибиторов образования нафтенов, ингибиторов образования карбоксилатов, деэмульгаторов и их комбинаций.

94. Способ согласно п.93, в котором химическое средство для обработки представляет собой по меньшей мере одно из ингибитора образования парафинов и ингибитора образования воска.

95. Способ согласно п.94, в котором по меньшей мере одно из ингибитора образования парафинов и ингибитора образования воска содержит сополимер этилена и винилацетата.

96. Способ согласно п.95, в котором пропитанные пористые керамические частицы покрывают полупроницаемым, по существу, неразлагаемым полимером, выбранным из группы, состоящей из фенолформальдегида, полиуретана, сложного эфира целлюлозы, полиамидов, виниловых сложных эфиров, эпоксидов и их комбинаций.

97. Способ согласно п.96, в котором химическое средство для обработки выделяется в подземный пласт при помощи по меньшей мере одного из выщелачивания, элюирования, диффузии, вытекания, выделения, растворения, десорбции, сброса, просачивания и утечки из пропитанных пористых керамических частиц.

98. Способ согласно п.97, в котором химическое средство для обработки высвобождается из пропитанных пористых керамических частиц в течение периода до около десяти лет после помещения пористых керамических частиц в гидравлически созданную трещину.

99. Способ согласно п.98, в котором химическое средство для обработки высвобождается из пропитанных пористых керамических частиц в течение периода до около пяти лет после помещения пористых керамических частиц в гидравлически созданную трещину.

100. Способ согласно п.99, в котором химическое средство для обработки высвобождается из пропитанных пористых керамических частиц в течение периода до около одного года после помещения пористых керамических частиц в гидравлически созданную трещину.

101. Композиция керамического расклинивающего наполнителя для применения при гидравлическом разрыве, причем композиция содержит пористые керамические частицы; растворимое в воде химическое средство для обработки, которым пропитаны пористые керамические частицы; и покрытие, содержащее растворимое в углеводородах химическое средство для обработки.

102. Композиция согласно п.101, дополнительно содержащая непористые керамические частицы, и причем пористая частица выбрана из группы, состоящей из легкого керамического пористого расклинивающего наполнителя, керамического пористого расклинивающего наполнителя средней плотности и керамического пористого расклинивающего наполнителя высокой плотности.

103. Композиция согласно п.102, в которой растворимое в воде химическое средство для обработки содержит ингибитор образования отложений, а растворимое в углеводородах химическое средство для обработки содержит ингибитор образования парафинов.

104. Композиция расклинивающего наполнителя для применения при гидравлическом разрыве, причем композиция содержит множество частиц; и причем по меньшей мере одна частица из множества частиц содержит химическое средство для обработки, причем по меньшей мере одна частица имеет длительную проницаемость, измеренную согласно ISO 13503-5 при 7500 фунтах/кв. дюйм, по меньшей мере около 10 Д; причем по меньшей мере одно химическое средство для обработки отделяется от по меньшей мере одной частицы при нахождении внутри трещины в подземном пласте через период времени.

105. Композиция согласно п.104, в которой множество частиц содержит непористые частицы и пористые частицы.

106. Композиция согласно п.105, в которой множество частиц характеризуется проницаемостью, которая, по меньшей мере, равна проницаемости непористых частиц.

107. Композиция согласно п.106, в которой множество частиц характеризуется проводимостью, которая составляет по меньшей мере около 70% проводимости непористых частиц.

108. Композиция согласно п.105, в которой пористые частицы содержат химическое средство для обработки.

109. Композиция согласно п.105, в которой непористые частицы содержат химическое средство для обработки.

110. Композиция согласно п.105, в которой по меньшей мере одна из непористых частиц и пористых частиц имеет кажущуюся плотность, которая составляет менее 3,1 г/см³.

111. Композиция согласно п.105, в которой по меньшей мере одна из непористых частиц и пористых частиц имеет кажущуюся плотность от 3,1 до 3,4 г/см³.

112. Композиция согласно п.105, в которой по меньшей мере одна из непористых частиц и пористых частиц имеет кажущуюся плотность, которая составляет более 3,4 г/см³.

113. Композиция согласно п.105, в которой непористые частицы выбраны из группы, состоящей из легкого непористого керамического расклинивающего наполнителя, непористого керамического расклинивающего наполнителя средней плотности и непористого керамического расклинивающего наполнителя высокой плотности.

114. Композиция согласно п.105, в которой пористые частицы выбраны из группы, состоящей из легкого пористого керамического расклинивающего наполнителя, пористого керамического расклинивающего наполнителя средней плотности и пористого керамического расклинивающего наполнителя высокой плотности.

115. Композиция согласно любому из пп.104-114, в которой химическое средство для обработки выбрано из группы, состоящей из ингибиторов образования отложений, маркерных материалов, ингибиторов образования гидратов, поглощающих сероводород материалов, ингибиторов коррозии, ингибиторов образования восков, ингибиторов образования асфальтена, ингибиторов органических отложений, биоцидов, деэмульгаторов, противовспенивателей, реагентов для разрушения гелей, ингибиторов солеобразования, поглотителей кислорода, поглотителей сульфида железа, поглотителей железа, стабилизаторов неустойчивых глин, ферментов, биологических средств, флокулянтов, ингибиторов образования нафтенов, ингибиторов образования карбоксилатов, дисперсий наночастиц, поверхностно-активных веществ и их комбинаций.

116. Композиция согласно п.115, в которой маркерный материал содержит химический маркер.

117. Композиция согласно п.116, в которой химический маркер содержит биологический маркер.

118. Композиция согласно п.117, в которой биологический маркер содержит ДНК.

119. Композиция согласно п.115, в которой маркерный материал содержит по меньшей мере одно из металлических и неметаллических наночастиц.

120. Композиция согласно п.115, в которой дисперсии наночастиц изменяют смачиваемость композиции расклинивающего наполнителя в среде гидравлического разрыва.

121. Композиция согласно п.115, в которой поверхностно-активное вещество изменяет смачиваемость композиции расклинивающего наполнителя в среде гидравлического разрыва.

122. Композиция согласно любому из пп.105-14, причем композиция расклинивающего наполнителя также содержит разлагающееся покрытие или неразлагающееся покрытие, и причем разлагающееся покрытие разлагается внутри трещины.

123. Композиция согласно п.122, в которой разлагающееся покрытие выбирают из группы, состоящей из полимолочной кислоты, растворимых в воде полимеров и сшиваемых растворимых в воде полимеров и любой их комбинации.

124. Композиция согласно п.122, в которой разлагаемое покрытие представляет собой самополирующееся покрытие.

125. Композиция согласно п.122, в которой неразлагаемое покрытие выбрано из группы, состоящей из фенолформальдегида, полиуретана, сложных эфиров целлюлозы, полиамидов, виниловых сложных эфиров и эпоксидов и любой их комбинации.

126. Композиция согласно любому из пп.122-125, в которой химическое средство для обработки содержится в неразлагаемом покрытии или разлагаемом покрытии.

127. Композиция согласно любому из пп.122-126, в которой химическое средство для обработки расположено между по меньшей мере одной частицей и неразлагаемым покрытием или разлагаемым покрытием.

128. Способ гидравлического разрыва подземного пласта, предусматривающий закачивание жидкости для гидроразрыва в подземный пласт со скоростью и под давлением, достаточными для открытия разрыва в нем; и закачивания жидкости, содержащей композицию расклинивающего наполнителя, в трещину, причем композиция расклинивающего наполнителя содержит множество частиц; и по меньшей мере одна частица из множества частиц содержит химическое средство для обработки, причем по меньшей мере одна частица имеет длительную проникаемость, измеренную согласно ISO 13503-5 при 7500 фунтах/кв. дюйм, по меньшей мере около 10 Д; элюирование химического средства для обработки из по меньшей мере одной частицы, расположенной внутри трещины, в течение периода времени.

129. Способ согласно п.128, в котором химическое средство для обработки выбирают из группы, состоящей из маркеров, ингибиторов образования отложений, ингибиторов образования гидратов, поглощающих сероводород материалов, ингибиторов коррозии, ингибиторов образования восков, ингибиторов образования асфальтена, ингибиторов органических отложений, биоцидов, деэмульгаторов, противовспенивателей, реагентов для разрушения гелей, ингибиторов солеобразования, поглотителей кислот, поглотителей сульфида железа, поглотителей железа, стабилизаторов неустойчивых глин, ферментов, биологических средств, флокулянтов, ингибиторов образования нафтенов, ингибиторов образования карбоксилатов, дисперсий наночастиц, поверхностно-активных веществ и любого другого химического средства для обработки, используемого на нефтяных месторождениях.

130. Способ согласно п.129, в котором маркер содержит химический маркер.

131. Способ согласно п.130, в котором химический маркер содержит биологический маркер.

132. Способ согласно п.130, в котором химический маркер содержит ДНК.

133. Способ согласно любому из пп.129-132, в котором дисперсии наночастиц изменяют смачиваемость композиции расклинивающего наполнителя в среде гидравлического разрыва.

134. Способ согласно любому из пп.129-133, в котором поверхностно-активное вещество изменяет смачиваемость композиции расклинивающего наполнителя в среде гидравлического разрыва.

135. Способ согласно любому из пп.129-134, в котором композиция расклинивающего наполнителя также содержит разлагающееся покрытие или неразлагающееся покрытие, и причем разлагающееся покрытие разлагается внутри трещины.

136. Способ согласно п.135, в котором разлагающееся покрытие выбирают из группы, состоящей из полимолочной кислоты, растворимых в воде полимеров и сшиваемых растворимых в воде полимеров.

137. Композиция согласно п.135, в которой разлагаемое покрытие представляет собой самополирующееся покрытие.

138. Композиция согласно п.135, в которой неразлагаемое покрытие выбрано из группы, состоящей из фенолформальдегида, полиуретана, сложных эфиров целлюлозы, полиамидов, виниловых сложных эфиров и эпоксидов и любой их комбинации.

139. Композиция согласно любому из пп.135-138, в которой химическое средство для обработки содержится в неразлагаемом покрытии или разлагаемом покрытии.

140. Композиция согласно любому из пп.135-139, в которой химическое средство для обработки расположено между по меньшей мере одной частицей и неразлагаемым покрытием или разлагаемым покрытием.

141. Способ согласно любому из пп.128-140, в котором химическое средство для обработки элюи-

рует по меньшей мере из одной частицы со скоростью по меньшей мере около 0,1 части на миллион/(г·день) в течение по меньшей мере 6 месяцев.

142. Способ диагностической оценки стимуляции подземного пласта гидравлическим разрывом, предусматривающий: закачивание жидкости для гидроразрыва по меньшей мере на одной стадии в подземный пласт со скоростью и под давлением, достаточными для открытия в нем трещины, причем подземный пласт содержит одну или более пластовых жидкостей, и жидкость для гидроразрыва, содержит композицию расклинивающего наполнителя, содержащую по меньшей мере одну частицу, содержащую биологический маркер; причем биологический маркер непрерывно отделяется от по меньшей мере одной частицы в течение периода времени; причем биологический маркер возвращается на поверхность с пластовыми жидкостями; и причем биологический маркер извлекают и идентифицируют.

143. Способ согласно п.142, в котором биологический маркер представляет собой ДНК.

144. Способ согласно п.142 или 143, в котором по меньшей мере одну частицу выбирают из группы, состоящей из песка, непористого керамического расклинивающего наполнителя и пористого керамического расклинивающего наполнителя и любой их смеси.

145. Способ согласно любому из пп.142-144, в котором биологический маркер инкапсулирован.

146. Способ согласно п.143, в котором ДНК содержит определенную последовательность азотных оснований, которая проявляет характеристики термической стабильности, которые соответствуют термическим свойствам подземного пласта.

147. Способ согласно п.146, в котором ДНК проявляет термическую стабильность при температуре от около 186 до 221°F, от около 222 до 250°F или от около 269 до около 292°F.

148. Способ согласно любому из пп.142-147, в котором стимуляцию подземного пласта гидравлическим разрывом проводят на множестве стадий и композиция расклинивающего наполнителя, закачиваемая на каждой такой стадии, содержит две или более частиц, причем каждая содержит уникальный биологический маркер, так что нет двух стадий в подземном пласте, куда закачана композиция расклинивающего наполнителя, содержащая частицы, содержащие одинаковый биологический маркер.

149. Способ согласно п.148, дополнительно предусматривающий закачивание композиции расклинивающего наполнителя, содержащей частицы, содержащие уникальный идентифицируемый биологический маркер, в различные сегменты стадии подземного пласта, так что нет двух сегментов стадии подземного пласта, куда закачана композиция расклинивающего наполнителя, содержащая частицы, содержащие одинаковый биологический маркер.

150. Способ согласно любому из пп.142-149, в котором биологический маркер отделяется от композиции расклинивающего наполнителя при помощи по меньшей мере одного из выщелачивания, элюирования, диффузии, вытекания, выделения, растворения, десорбции, сброса, просачивания и утечки из композиции расклинивающего наполнителя.

151. Способ согласно любому из пп.142-150, в котором пластовые жидкости имеют водную фазу, и причем биологический маркер отделяется в водную фазу пластовых жидкостей при отделении по меньшей мере от одной частицы.

152. Способ согласно любому из пп.142-151, в котором пластовые жидкости имеют углеводородную фазу, и причем биологический маркер отделяется в углеводородную фазу пластовых жидкостей при отделении по меньшей мере от одной частицы.

153. Способ согласно любому из пп.142-152, в котором биологический маркер отделяется от композиции расклинивающего наполнителя в течение периода до около одного года после размещения композиции расклинивающего наполнителя в подземном пласте.

154. Способ согласно любому из пп.142-153, в котором биологический маркер отделяется от композиции расклинивающего наполнителя в течение периода до около пяти лет после размещения композиции расклинивающего наполнителя в подземном пласте.

155. Способ согласно любому из пп.142-154, в котором биологический маркер отделяется от композиции расклинивающего наполнителя в течение периода до около десяти лет после размещения композиции расклинивающего наполнителя в подземном пласте.

156. Способ согласно любому из пп.142-155, в котором множество уникальных идентифицируемых биологических маркеров с разных стадий подземного пласта одновременно извлекают и идентифицируют.

157. Способ согласно любому из пп.142-156, дополнительно предусматривающий оценку относительного объемного вклада углеводов или воды со стадии или стадий подземного пласта на основании относительных количеств уникальных идентифицируемых биологических маркеров, извлекаемых со стадии или стадий подземного пласта.

158. Способ согласно любому из пп.142-157, дополнительно предусматривающий оценку относительного объемного вклада углеводов или воды с каждого сегмента стадии подземного пласта на основании количества уникальных идентифицируемых биологических маркеров, извлекаемых из каждого сегмента стадии подземного пласта.

159. Способ согласно любому из пп.142-158, в котором биологический маркер инкапсулирован полимером.

160. Способ согласно п.159, в котором полимер представляет собой по меньшей мере один член,

выбранный из группы, состоящей из высокоплавких полимеров на основе акрилата, метакрилата или стирола, блок-сополимеров полимолочной-полигликолиевой кислоты, полигликолей, полилактидов, полимолочной кислоты, желатина, растворимых в воде полимеров, сшиваемых растворимых в воде полимеров, липидов, гелей и диоксидов кремния.

161. Способ согласно любому из пп.142-160, в котором композиция расклинивающего наполнителя содержит пористые частицы и непористые частицы, и причем пористые частицы композиции расклинивающего наполнителя имеют внутреннюю взаимосвязанную пористость от около 5 до около 15% или от около 15 до около 35%.

162. Способ согласно п.161, в котором пористые частицы композиции расклинивающего наполнителя содержат биологический маркер и содержат проникаемое покрытие.

163. Композиция расклинивающего наполнителя для применения при гидравлическом разрыве, причем композиция содержит: частицы, содержащие биологический маркер; причем частицы характеризуются длительной проницаемостью, измеренной согласно ISO 13503-5 при 7500 фунтах/кв. дюйм, по меньшей мере около 10 Д; и причем биологический маркер отделяется от частиц через некоторый период времени.

164. Композиция расклинивающего наполнителя согласно п.163, в которой частицы выбраны из группы, состоящей из песка, непористого керамического расклинивающего наполнителя, легкого пористого керамического расклинивающего наполнителя, пористого керамического расклинивающего наполнителя средней плотности и пористого керамического расклинивающего наполнителя высокой плотности.

165. Композиция расклинивающего наполнителя согласно п.163 или 164, в которой биологический маркер представляет собой ДНК.

166. Композиция расклинивающего наполнителя согласно п.165, в которой ДНК содержит определенную последовательность азотных оснований, которая проявляет характеристики термической стабильности, которые соответствуют термическим свойствам подземного пласта.

167. Композиция расклинивающего наполнителя согласно п.166, в котором ДНК проявляет термическую стабильность при температуре от около 186 до 221°F, от около 222 до 250°F или от около 269 до около 292°F.

168. Композиция расклинивающего наполнителя согласно любому из пп.163-167, в которой биологический маркер инкапсулирован полимером.

169. Композиция расклинивающего наполнителя согласно п.168, в которой полимер представляет собой по меньшей мере один член, выбранный из группы, состоящей из высокоплавких полимеров на основе акрилата, метакрилата или стирола, блок-сополимеров полимолочной-полигликолиевой кислоты, полигликолей, полилактидов, полимолочной кислоты, желатина, растворимых в воде полимеров, сшиваемых растворимых в воде полимеров, липидов, гелей и диоксидов кремния.

170. Композиция расклинивающего наполнителя согласно любому из пп.163-169, причем композиция содержит пористые частицы и непористые частицы, и причем пористые частицы имеют внутреннюю взаимосвязанную пористость около 5-15% или около 15-35%.

171. Композиция расклинивающего наполнителя согласно любому из пп.163-170, причем композицию расклинивающего наполнителя закачивают в гидравлически созданную трещину в подземном пласте.

172. Композиция расклинивающего наполнителя согласно п.171, в которой биологический маркер отделяется от частиц в течение периода до около одного года после закачивания композиции расклинивающего наполнителя в гидравлически созданную трещину в подземном пласте.

173. Композиция расклинивающего наполнителя согласно п.171, в которой биологический маркер отделяется от частиц в течение периода до около пяти лет после закачивания композиции расклинивающего наполнителя в гидравлически созданную трещину в подземном пласте.

174. Композиция расклинивающего наполнителя согласно п.171, в которой биологический маркер отделяется от частиц в течение периода до около десяти лет после закачивания композиции расклинивающего наполнителя в гидравлически созданную трещину в подземном пласте.

175. Способ гидравлического разрыва подземного пласта, предусматривающий закачивание жидкости для гидроразрыва в подземный пласт со скоростью и под давлением, достаточными для открытия в нем трещины; нанесение покрытия из химического средства для обработки на одну или более частиц расклинивающего наполнителя для обеспечения одной или более содержащих химическое средство для обработки частиц расклинивающего наполнителя; нанесение покрытия из полупроницаемого, по существу, неразлагаемого полимера на содержащие химическое средство для обработки частицы расклинивающего наполнителя для получения одной или более частиц расклинивающего наполнителя с покрытием и закачивание жидкости, содержащей частицы расклинивающего наполнителя с покрытием в подземный пласт, причем химическое средство для обработки высвобождается в подземный пласт в течение периода времени.

176. Способ согласно п.175, дополнительно предусматривающий пропитку одной или более частиц расклинивающего наполнителя химическим средством для обработки перед нанесением покрытия из химического средства для обработки на одну или более частиц расклинивающего наполнителя.

177. Способ согласно пп.175 или 176, в котором одну или более частиц расклинивающего наполни-

теля выбирают из группы, состоящей из песка, непористых керамических частиц, легкого пористого керамического расклинивающего наполнителя, пористого керамического расклинивающего наполнителя средней плотности и пористого керамического расклинивающего наполнителя высокой плотности.

178. Способ согласно любому из пп.175-177, в котором химическое средство для обработки выбирают из группы, состоящей из маркеров, ингибиторов образования отложений, ингибиторов образования гидратов, поглощающих сероводород материалов, ингибиторов коррозии, ингибиторов образования парафинов, ингибиторов образования восков, ингибиторов образования асфальтена, ингибиторов органических отложений, биоцидов, противовспенивателей, реагентов для разрушения гелей, ингибиторов солеобразования, поглотителей кислорода, поглотителей сульфида железа, поглотителей железа, стабилизаторов неустойчивых глин, ферментов, биологических средств, флокулянтов, ингибиторов образования нафтенатов, ингибиторов образования карбоксилатов, деэмульгаторов и их комбинаций.

179. Способ согласно п.178, в котором маркерный материал содержит химический маркер, выбранный из группы, состоящей из красителей, флюоресцирующих веществ, металлических наночастиц, неметаллических наночастиц и биологических маркеров.

180. Способ согласно п.179, в котором химический маркер содержит ДНК.

181. Способ согласно п.176, в котором пористые керамические частицы пропитаны химическим средством для обработки при помощи по меньшей мере одного из вакуумной инфузии, тепловой инфузии, капиллярного воздействия, ленточного смешивания при комнатной или повышенной температуре, микроволнового смешивания и смешивания в шнеке-смесителе.

182. Способ согласно любому из пп.175-181, в котором полупроницаемое, по существу, неразлагаемое полимерное покрытие выбирают из группы, состоящей из фенолформальдегида, полиуретана, сложных эфиров целлюлозы, полиамидов, виниловых сложных эфиров, эпоксидов и их комбинаций.

183. Способ согласно любому из пп.175-182, в котором химическое средство для обработки выделяется в подземный пласт при помощи по меньшей мере одного из выщелачивания, элюирования, диффузии, вытекания, выделения, растворения, десорбции, сброса, просачивания и утечки из частиц расклинивающего наполнителя с покрытием.

184. Способ согласно п.183, в котором химическое средство для обработки высвобождается из частиц расклинивающего наполнителя с покрытием в течение периода до около десяти лет после помещения частиц расклинивающего наполнителя с покрытием в гидравлически созданную трещину.

185. Способ согласно п.184, в котором химическое средство для обработки высвобождается из частиц расклинивающего наполнителя с покрытием в течение периода до около пяти лет после помещения частиц расклинивающего наполнителя с покрытием в гидравлически созданную трещину.

186. Способ согласно п.185, в котором химическое средство для обработки высвобождается из частиц расклинивающего наполнителя с покрытием в течение периода до около одного года после помещения частиц расклинивающего наполнителя с покрытием в гидравлически созданную трещину.

187. Способ гидравлического разрыва подземного пласта, предусматривающий закачивание жидкости для гидроразрыва в подземный пласт со скоростью и под давлением, достаточными для открытия в нем трещины; пропитку одной или более частиц расклинивающего наполнителя первым химическим средством для обработки для получения одной или более пропитанных частиц расклинивающего наполнителя, нанесение покрытия из второго химического средства для обработки на пропитанные частицы расклинивающего наполнителя для обеспечения одной или более содержащих второе химическое средство для обработки частиц расклинивающего наполнителя; нанесение покрытия из полупроницаемого, по существу, неразлагаемого полимера на содержащие второе химическое средство для обработки частицы расклинивающего наполнителя для получения одной или более частиц расклинивающего наполнителя с покрытием и закачивание жидкости, содержащей частицы расклинивающего наполнителя с покрытием в подземный пласт, причем первое и второе химические средства для обработки высвобождаются в подземный пласт в течение периода времени.

188. Способ согласно п.187, в котором одну или более частиц расклинивающего наполнителя выбирают из группы, состоящей из песка, непористых керамических частиц, легкого пористого керамического расклинивающего наполнителя, пористого керамического расклинивающего наполнителя средней плотности и пористого керамического расклинивающего наполнителя высокой плотности.

189. Способ согласно п.187 или 188, в котором первое химическое средство для обработки выбирают из группы, состоящей из маркеров, ингибиторов образования отложений, ингибиторов образования гидратов, поглощающих сероводород материалов, ингибиторов коррозии, ингибиторов образования парафинов, ингибиторов образования восков, ингибиторов образования асфальтена, ингибиторов органических отложений, биоцидов, противовспенивателей, реагентов для разрушения гелей, ингибиторов солеобразования, поглотителей кислорода, поглотителей сульфида железа, поглотителей железа, стабилизаторов неустойчивых глин, ферментов, биологических средств, флокулянтов, ингибиторов образования нафтенатов, ингибиторов образования карбоксилатов, деэмульгаторов и их комбинаций.

190. Способ согласно любому из пп.187-189, в котором химическое средство для обработки выбирают из группы, состоящей из маркеров, ингибиторов образования отложений, ингибиторов образования гидратов, поглощающих сероводород материалов, ингибиторов коррозии, ингибиторов образования па-

рафинов, ингибиторов образования восков, ингибиторов образования асфальтена, ингибиторов органических отложений, биоцидов, противовспенивателей, реагентов для разрушения гелей, ингибиторов солеобразования, поглотителей кислорода, поглотителей сульфида железа, поглотителей железа, стабилизаторов неустойчивых глин, ферментов, биологических средств, флокулянтов, ингибиторов образования нафтенатов, ингибиторов образования карбоксилатов, деэмульгаторов и их комбинаций.

191. Способ согласно любому из пп.187-190, в котором одну или более частиц расклинивающего наполнителя пропитывают первым химическим средством для обработки при помощи по меньшей мере одного из вакуумной инфузии, тепловой инфузии, капиллярного воздействия, ленточного смешивания при комнатной или повышенной температуре, микроволнового смешивания и смешивания в шнекесмесителе.

192. Способ согласно любому из пп.187-191, в котором полупроницаемое, по существу, неразлагаемое полимерное покрытие выбрано из группы, состоящей из фенолформальдегида, полиуретана, сложных эфиров целлюлозы, полиамидов, виниловых сложных эфиров, эпоксидов и их комбинаций.

Хотя изобретение было описано в отношении некоторых типичных вариантов осуществления, специалисты в данной области техники признают, что настоящее изобретение можно осуществлять на практике с модификацией в пределах сущности и объема приложенной формулы изобретения.

Изобретение было описано относительно нескольких типичных вариантов осуществления. Улучшения или модификации, которые станут очевидными специалистам в данной области техники только после прочтения данного раскрытия, считаются находящимися в пределах сущности и объема заявки. Следует понимать, что некоторые модификации, изменения и замены предполагаются в вышеуказанном описании, и в некоторых случаях некоторые признаки изобретения будут использоваться без соответствующего использования других признаков. Следовательно, целесообразно, чтобы приложенная формула изобретения толковалась в широком смысле и таким образом, который согласуется с объемом изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция расклинивающего наполнителя для использования при гидравлическом разрыве, содержащая

множество пористых частиц, причем каждая частица имеет на наружной поверхности неразлагаемое покрытие, выбранное из фенольной смолы и/или эпоксидной смолы, охватывающее 100% всей площади наружной поверхности каждой частицы из множества частиц; и

по меньшей мере одну частицу из множества частиц, содержащую разлагаемую оболочку, инкапсулирующую по меньшей мере часть неразлагаемого покрытия, и химическое средство для обработки, где разлагаемая оболочка выбрана из группы, состоящей из жирных спиртов, C₈-C₂₀-жирных кислот, производных сорбита, восков, термопластичных материалов, полиоксиметиленмочевины (PMU), метоксиметилметилолмеламина (MMM), полисахаридов, коллагенов, желатинов, альгинатов, гуара, гуаровой камеди, гуммиарабика, агара, поливинилового спирта, поли(мет)акрилатов, полимолочной кислоты, полиамидов, полиэтилена, полипропилена, полистирола, водорастворимых полимеров и сшиваемых водорастворимых полимеров и их комбинаций, а химическое средство для обработки выбрано из группы, состоящей из ингибиторов образования отложений, трассерных материалов, ингибиторов образования гидратов, поглощающих сероводород материалов, ингибиторов коррозии, ингибиторов образования восков, ингибиторов образования асфальтена, ингибиторов органических отложений, биоцидов, деэмульгаторов, противовспенивателей, реагентов для разрушения гелей, ингибиторов солеобразования, поглотителей кислорода, поглотителей сульфида железа, поглотителей железа, стабилизаторов неустойчивых глин, ферментов, биологических средств, флокулянтов, ингибиторов образования нафтенатов, ингибиторов образования карбоксилатов, дисперсий наночастиц, поверхностно-активных веществ и их комбинаций, причем по меньшей мере одна частица характеризуется длительной проницаемостью, измеренной согласно ISO 13503-5 при 7500 фунтах/кв. дюйм, по меньшей мере 10 Д; и

причем по меньшей мере одно химическое средство для обработки отделяется по меньшей мере от одной частицы, расположенной внутри трещины в подземном пласте, через период времени.

2. Композиция по п.1, дополнительно содержащая множество частиц без покрытия.

3. Композиция по п.1, в которой ингибитор образования отложений содержит диэтилентриаминпентаметилефосфоновую кислоту.

4. Композиция по п.1, в которой ингибитор образования отложений содержит одну или несколько калиевых солей сополимеров малеиновой кислоты.

5. Композиция по п.1, в которой по меньшей мере одно химическое средство для обработки способно элюировать из множества частиц со скоростью менее 1 части на миллион/(г-день) в течение по меньшей мере 2 ч после контакта с подземным пластом и со скоростью по меньшей мере 0,1 части на миллион/(г-день) в течение по меньшей мере 2 недель после контакта с водным раствором и/или углеводородным раствором.

6. Композиция по п.1, в которой неразлагаемое покрытие имеет вязкость от 1 до 2200 сП при температуре 25°C.

7. Композиция по п.1, в которой неразлагаемое покрытие представляет собой фенолоформальдегидную смолу.

8. Композиция по п.1, в которой химическое средство для обработки смешано с неразлагаемым покрытием.

9. Композиция по п.8, в которой химическое средство для обработки смешано с разлагаемой оболочкой.

10. Композиция по п.1, в которой разлагаемая оболочка выбрана из группы, состоящей из поливинилового спирта, поли(мет)акрилатов, полимолочной кислоты, полиамидов, полиэтилена, полипропилена, полистирола, растворимых в воде полимеров и сшитых растворимых в воде полимеров и любой их комбинации.

11. Композиция по п.1, в которой разлагаемая оболочка представляет собой термопластичный материал, который разлагается при температурах от 25 до 200°C в течение периода времени от 10 мин до 1000 ч.

12. Композиция по п.1, в которой по меньшей мере одно химическое средство для обработки способно элюировать по меньшей мере из одной частицы со скоростью менее 1 части на миллион/(г·день) в течение по меньшей мере 2 ч после контакта с подземным пластом.

13. Композиция по п.1, в которой пористые частицы имеют внутреннюю взаимосвязанную пористость от 5 до 75%.

14. Композиция по п.1, в которой частицы имеют насыпную плотность от 1,0 до 2,1 г/см³.

15. Способ гидравлического разрыва подземного пласта, предусматривающий закачивание жидкости для гидроразрыва в подземный пласт со скоростью и под давлением, достаточными для открытия разрыва в нем, и

закачивание жидкости, содержащей композицию расклинивающего наполнителя по п.1, в трещину.

16. Способ по п.15, в котором неразлагаемое покрытие имеет вязкость от 1 до 2200 сП при температуре 25°C.

17. Способ по п.15, в котором по меньшей мере одно химическое средство для обработки способно элюировать по меньшей мере из одной частицы со скоростью менее 1 части на миллион/(г·день) в течение по меньшей мере 2 ч после контакта с подземным пластом, и причем химическое средство для обработки способно элюировать из по меньшей мере одной частицы в трещине со скоростью по меньшей мере 0,1 части на миллион/(г·день) в течение по меньшей мере 2 недель.

18. Композиция расклинивающего наполнителя для использования при гидравлическом разрыве, содержащая

по меньшей мере одну частицу расклинивающего наполнителя, имеющую на наружной поверхности неразлагаемое покрытие, выбранное из фенольной смолы и/или эпоксидной смолы, охватывающее 100% всей площади наружной поверхности по меньшей мере одной частицы;

разлагаемую оболочку, инкапсулирующую по меньшей мере часть неразлагаемого покрытия, и химическое средство для обработки, где разлагаемая оболочка выбрана из группы, состоящей из жирных спиртов, C₈-C₂₀-жирных кислот, производных сорбита, восков, термопластичных материалов, полиоксиметиленмочевины (PMU), метоксиметилметилолмеламина (МММ), полисахаридов, коллагенов, желатин, альгинатов, гуара, гуаровой камеди, гуммиарабика, агара, поливинилового спирта, поли(мет)акрилатов, полимолочной кислоты, полиамидов, полиэтилена, полипропилена, полистирола, водорастворимых полимеров и сшиваемых водорастворимых полимеров и их комбинаций; и

химическое средство для обработки выбрано из группы, содержащей ингибитор образования отложений, ингибитор образования парафина, ингибитор солеобразования, поглотитель сероводорода или трассер или любую из их комбинаций; и

причем химическое средство для обработки способно отделяться по меньшей мере от одной частицы расклинивающего наполнителя, расположенной внутри трещины в подземном пласте, через период времени; и

причем по меньшей мере одна частица характеризуется длительной проницаемостью, измеренной согласно ISO 13503-5 при 7500 фунтах/кв. дюйм, по меньшей мере 10 Д.

19. Композиция по п.18, в которой по меньшей мере одна частица расклинивающего наполнителя имеет внутреннюю взаимосвязанную пористость от 5 до 75%.

20. Композиция по п.18, в которой ингибитор образования отложений содержит диэтилентриаминпентаметилфосфоновую кислоту или одну или несколько калиевых солей сополимеров малеиновой кислоты.

21. Композиция по п.18, в которой по меньшей мере одно химическое средство для обработки элюирует из композиции расклинивающего наполнителя со скоростью менее 1 части на миллион/(г·день) в течение по меньшей мере 2 ч после контакта с подземным пластом и со скоростью по меньшей мере 0,1 части на миллион/(г·день) в течение по меньшей мере 2 недель после контакта с водным раствором и/или углеводородным раствором в подземном пласте.

22. Композиция по п.18, в которой неразлагаемое покрытие представляет собой новолачную фено-

лоформальдегидную смолу.

23. Композиция по п.18, в которой химическое средство для обработки смешано с неразлагаемым покрытием и/или разлагаемой оболочкой.

24. Композиция по п.18, в которой разлагаемая оболочка содержит один или несколько растворимых в воде полимеров.

25. Композиция расклинивающего наполнителя для использования при гидравлическом разрыве, содержащая

по меньшей мере одну частицу расклинивающего наполнителя, имеющую на наружной поверхности неразлагаемое покрытие, выбранное из фенольной смолы и/или эпоксидной смолы, охватывающее 100% всей площади наружной поверхности по меньшей мере одной частицы;

разлагаемую оболочку, инкапсулирующую по меньшей мере часть неразлагаемого покрытия; и

ингибитор солеобразования, где разлагаемая оболочка выбрана из группы, состоящей из жирных спиртов, C_8 - C_{20} -жирных кислот, производных сорбита, восков, термопластичных материалов, полиоксиметиленмочевины (PMU), метоксиметилметилолмеламина (МММ), полисахаридов, коллагенов, желатинов, альгинатов, гуара, гуаровой камеди, гуммиарабика, агара, поливинилового спирта, поли(мет)акрилатов, полимолочной кислоты, полиамидов, полиэтилена, полипропилена, полистирола, водорастворимых полимеров и сшиваемых водорастворимых полимеров и их комбинаций;

причем ингибитор солеобразования способен отделяться по меньшей мере от одной частицы расклинивающего наполнителя, расположенной в подземной среде, через период времени; и

причем по меньшей мере одна частица характеризуется длительной проницаемостью, измеренной согласно ISO 13503-5 при 7500 фунтах/кв. дюйм, по меньшей мере 10 Д.

26. Композиция по п.25, в которой по меньшей мере одна частица расклинивающего наполнителя имеет внутреннюю взаимосвязанную пористость от 5 до 75%.

27. Композиция по п.25, в которой по меньшей мере одна частица расклинивающего наполнителя дополнительно содержит ингибитор образования отложений.

28. Композиция по п.25, в которой ингибитор солеобразования содержит ферроцианид калия.

29. Композиция по п.25, в которой неразлагаемое покрытие представляет собой фенолоформальдегидную смолу.

30. Композиция по п.25, в которой ингибитор солеобразования смешан с неразлагаемым покрытием, разлагаемой оболочкой или и с тем и с другим.

31. Композиция по п.25, в которой разлагаемая оболочка содержит один или несколько растворимых в воде полимеров.

32. Композиция расклинивающего наполнителя для использования при гидравлическом разрыве, содержащая

по меньшей мере одну частицу расклинивающего наполнителя, имеющую на наружной поверхности неразлагаемое покрытие, выбранное из фенольной смолы и/или эпоксидной смолы, охватывающее 100% всей площади наружной поверхности по меньшей мере одной частицы;

разлагаемую оболочку, инкапсулирующую по меньшей мере часть неразлагаемого покрытия; и

ингибитор образования парафина, где разлагаемая оболочка выбрана из группы, состоящей из жирных спиртов, C_8 - C_{20} -жирных кислот, производных сорбита, восков, термопластичных материалов, полиоксиметиленмочевины (PMU), метоксиметилметилолмеламина (МММ), полисахаридов, коллагенов, желатинов, альгинатов, гуара, гуаровой камеди, гуммиарабика, агара, поливинилового спирта, поли(мет)акрилатов, полимолочной кислоты, полиамидов, полиэтилена, полипропилена, полистирола, водорастворимых полимеров и сшиваемых водорастворимых полимеров и их комбинаций;

причем ингибитор образования парафина способен отделяться по меньшей мере от одной частицы расклинивающего наполнителя, расположенной в подземной среде, через период времени; и

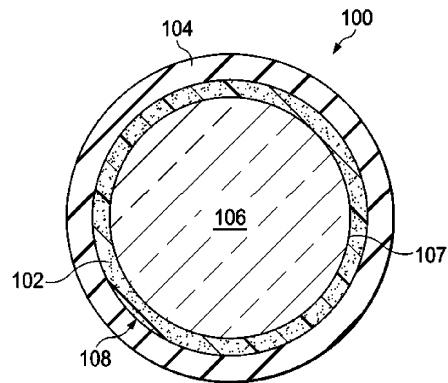
причем по меньшей мере одна частица характеризуется длительной проницаемостью, измеренной согласно ISO 13503-5 при 7500 фунтах/кв. дюйм, по меньшей мере 10 Д.

33. Композиция по п.32, в которой по меньшей мере одна частица расклинивающего наполнителя имеет внутреннюю взаимосвязанную пористость от 5 до 75%.

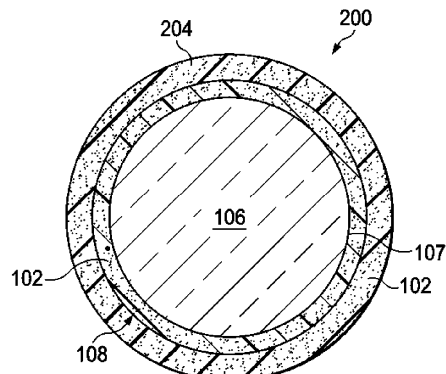
34. Композиция по п.32, в которой по меньшей мере одна частица расклинивающего наполнителя дополнительно содержит ингибитор образования отложений, ингибитор образования солей или и то и другое.

35. Композиция по п.32, в которой ингибитор образования парафина содержит сополимеры этилена/винилацетата, акрилаты, выбранные из сложных полиакрилатных или метакрилатных эфиров жирных спиртов, или олефин/сложные эфиры малеиновой кислоты или любые их комбинации.

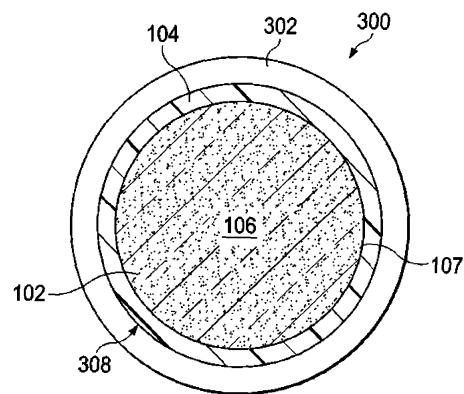
36. Композиция по п.32, в которой неразлагаемое покрытие представляет собой эпоксидную смолу, и разлагаемая оболочка содержит один или несколько растворимых в воде полимеров, и в которой ингибитор образования парафина смешан с неразлагаемым покрытием и/или разлагаемой оболочкой.



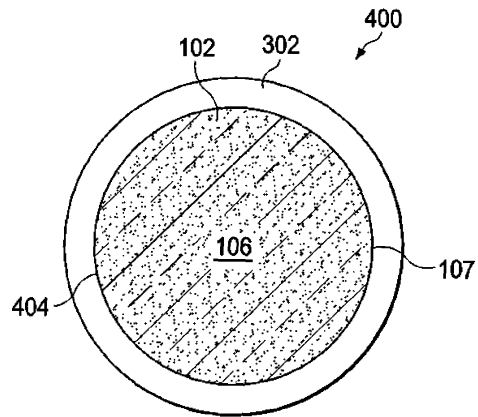
Фиг. 1



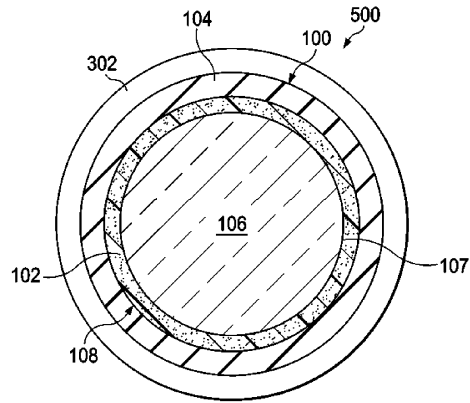
Фиг. 2



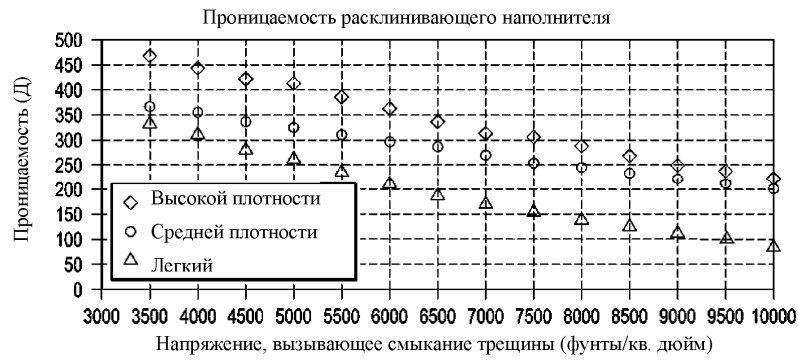
Фиг. 3



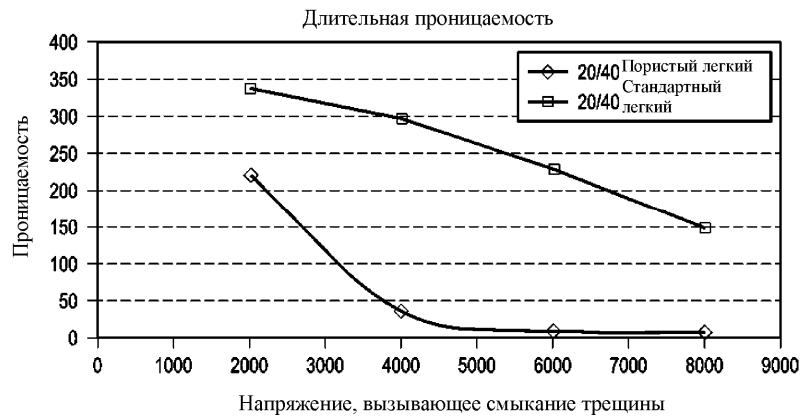
Фиг. 4



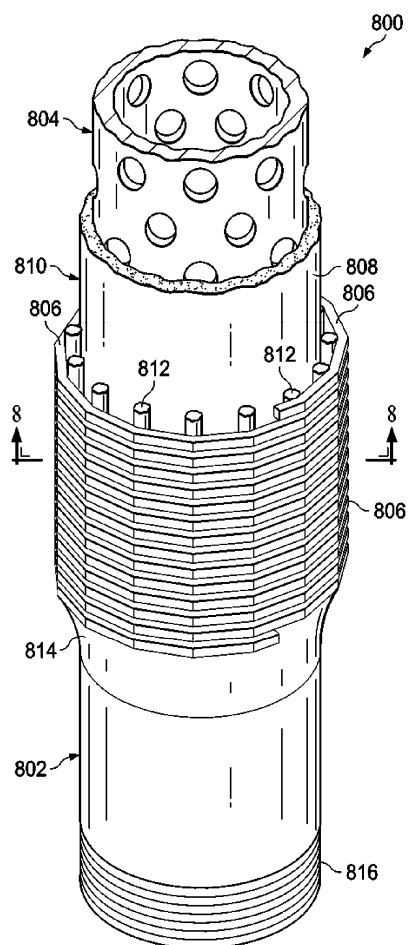
Фиг. 5



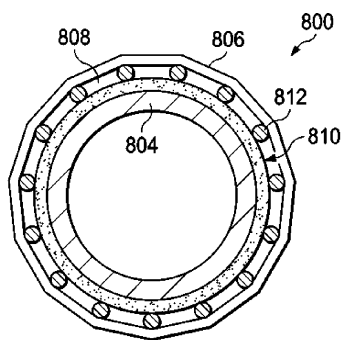
Фиг. 6



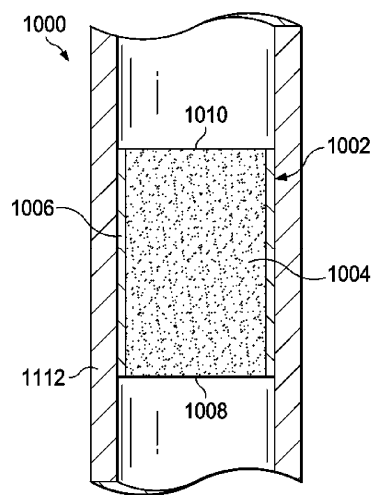
Фиг. 7



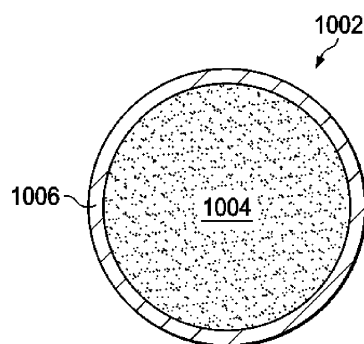
Фиг. 8



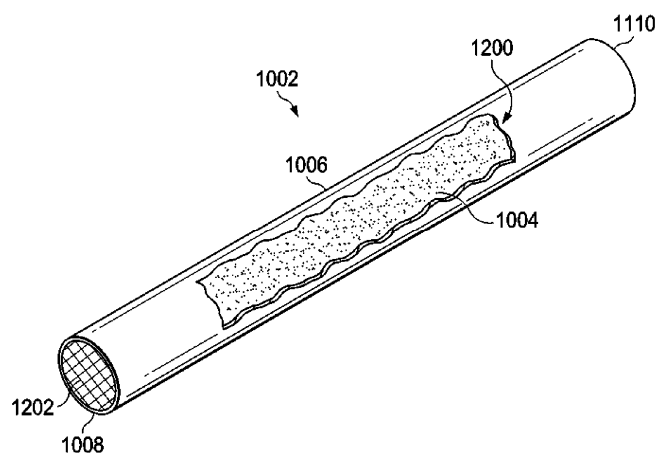
Фиг. 9



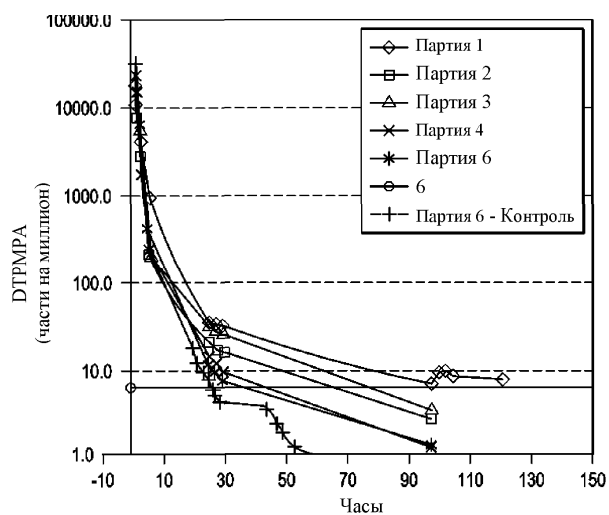
Фиг. 10



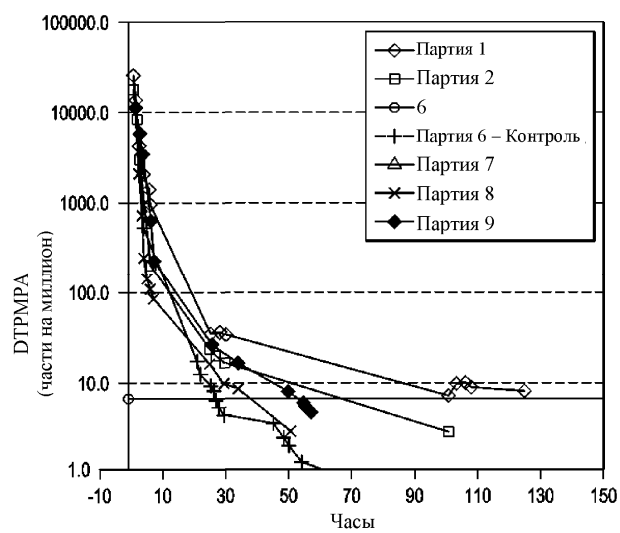
Фиг. 11



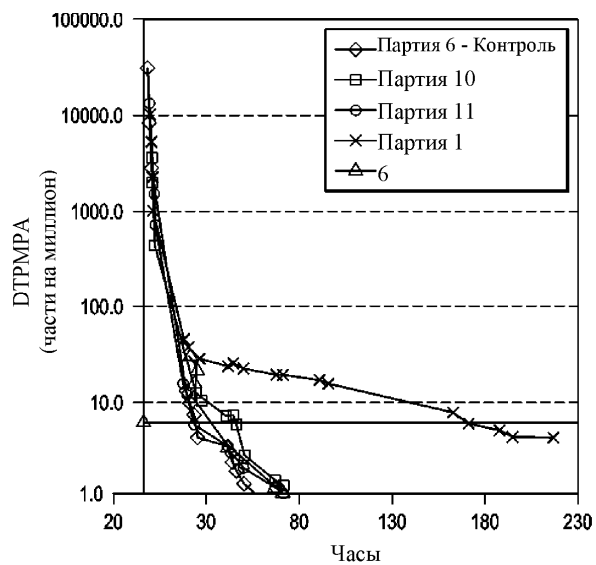
Фиг. 12



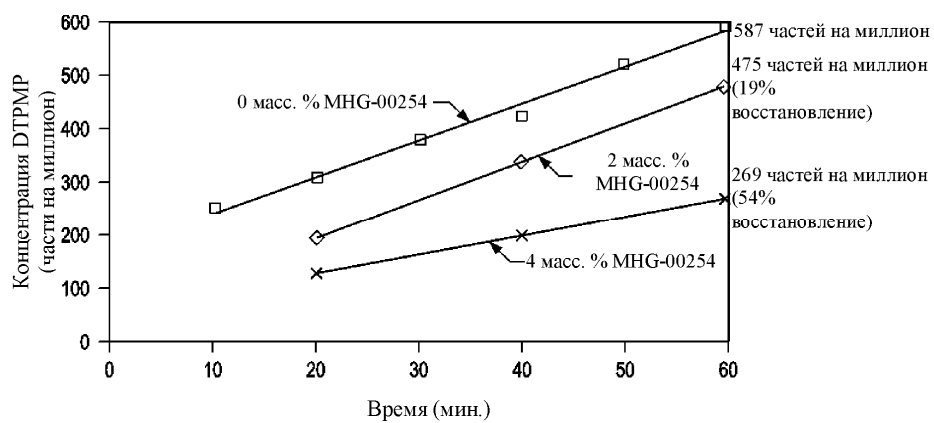
Фиг. 13



Фиг. 14



Фиг. 15



Фиг. 16



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2