

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035872**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.08.24

(21) Номер заявки
201890500

(22) Дата подачи заявки
2016.08.08

(51) Int. Cl. **B05D 7/00** (2006.01)
C09K 8/80 (2006.01)
E21B 43/267 (2006.01)

(54) **ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ ПРОППАНТ И СПОСОБЫ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ**

(31) **14/826,965**

(32) **2015.08.14**

(33) **US**

(43) **2018.07.31**

(86) **PCT/US2016/046000**

(87) **WO 2017/030820 2017.02.23**

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

(72) Изобретатель:
**Кэннэн Чэд, Ропер Тодд, Савой Стив,
Митчелл Дэниэл Р., Дибейэс Крис (US)**

(74) Представитель:
Угрюмов В.М. (RU)

(56) US-A1-20140190686
US-B1-6632527
US-A1-20080135245
US-A1-20120227968
US-A1-20150184065

(57) Раскрываются способы изготовления частиц электропроводящего проппанта. Способы могут предусматривать подготовку воды с содержанием пульпы, связующего вещества и глиноземсодержащего сырья, распыление пульпы в виде капель и покрытие каплями затравок с содержанием глинозема с целью получения множества зеленых окатышей. Зеленые окатыши могут контактировать с активирующим раствором, содержащим по меньшей мере одно каталитически активное вещество, с целью получения активированных зеленых окатышей, которые содержат по меньшей мере одно каталитически активное вещество. Способ может предусматривать спекание активированных зеленых окатышей с целью получения множества частиц проппанта. Множество частиц проппанта может контактировать с раствором для нанесения покрытия, который содержит одно или несколько электропроводящих веществ, с целью получения электропроводящих частиц проппанта.

B1

035872

035872

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Варианты осуществления настоящего изобретения в целом относятся к гидравлическому разрыву геологических толщ горных пород и, в частности, к электропроводящим проппантам, которые применяются при интенсификации добычи методом гидравлического разрыва продуктивных пластов, содержащих газ, нефть или термальные воды.

Предшествующий уровень техники настоящего изобретения

Для интенсификации добычи и более эффективной добычи углеводородов из глубинных толщ горных пород, особенно толщ горных пород с низкой пористостью и/или низкой проницаемостью, широко используют технологию создания искусственных трещин в углеводородосодержащих толщах горных пород (которую называют гидроразрывом пласта, гидравлическим разрывом пласта или просто гидроразрывом). При типичном гидроразрыве пласта в скважину нагнетают под давлением текучие среды, это вызывает образование трещин в толщах горных пород вокруг ствола скважины и создание высокопроницаемых каналов, которые способствуют течению углеводородов в ствол скважины. Гидроразрыв пласта могут выполнять в горизонтальных и наклонных, а также вертикальных стволах скважин и либо в необсаженных интервалах скважины, либо через перфорационные отверстия обсаженных скважин.

Например, в обсаженных стволах вертикальных скважин текучие среды выходят под высоким давлением из ствола скважины через перфорационные отверстия в обсадных трубах и окружающем цементе и вызывают растрескивание толщ горных пород с образованием обычно тонких, как правило, вертикальных листовидных трещин в глубинных толщах горных пород, в которых обычно находят нефть и газ. Эти искусственные трещины, как правило, распространяются по латерали на значительное расстояние от ствола скважины в окружающие толщи горных пород и распространяются по вертикали, пока трещина не достигнет толщи горных пород, которая легко не растрескивается и находится выше и/или ниже требуемого интервала гидроразрыва. Направления максимального и минимального горизонтального напряжения в толще горных пород определяют азимутальную ориентацию этих искусственных трещин. Обычно если текучая среда, которую иногда называют буровым раствором, нагнетается в скважину, не содержит твердых частиц, которые застревают в трещине после ослабления давления текучей среды, тогда трещина снова закрывается и большая часть просвета проницаемого проводящего канала утрачивается.

Эти твердые частицы, называемые проппантами, как правило, состоят из песчаных зерен или керамических частиц, и текучая среда, которую используют для нагнетания этих твердых частиц в скважину, обычно достаточно вязкая с тем, чтобы частицы проппанта оставались погруженными в текучую среду по мере ее движения в скважине и наружу, в искусственные трещины. Перед добычей из трещиноватых толщ горных пород материалы, которые называют "разрушителями" и которые также нагнетают в скважину в жидком буровом растворе для гидроразрыва, после требуемого времени задержки снижают вязкость жидкости гидроразрыва, что позволяет легко удалить эти текучие среды из трещин во время добычи, при этом частицы проппанта остаются на месте, в искусственных трещинах, и не позволяют им закрываться и, посредством этого, существенно затрудняют течение через них добываемой текучей среды. Проппанты могут также размещать в искусственных трещинах вместе с маловязкой текучей средой при работах по гидроразрыву, которые называют водяным гидроразрывом или гидроразрывом с реагентом на водной основе. Жидкость гидроразрыва при гидроразрыве водой представляет собой воду с небольшим количеством полимера или других добавок или без них. Гидроразрыв водой имеет преимущество, которое состоит в более низкой стоимости применяемой текучей среды. Также в случае применения сетчатых полимеров важно, чтобы разрушители были эффективными, иначе текучую среду невозможно будет извлечь из трещины, что фактически ограничит течение пластовых флюидов. Поскольку текучая среда не сетчатая, водяные гидроразрывы не зависят от эффективности разрушителей.

К широко применяемым проппантам относят природные пески, пески со смоляным покрытием и керамические проппанты. Керамические проппанты обычно изготавливают из природных материалов, таких как каолиновые и бокситовые глины, они дают ряд принципиальных преимуществ по сравнению с песками или песками со смоляным покрытием, прежде всего это связано с пределом прочности при сжатии керамического материала промышленного производства и формой частиц, очень близкой к сферической. Несмотря на то что искусственное образование трещин является весьма эффективным инструментом при добыче из углеводородных продуктивных пластов, объем стимулирования, обеспечиваемый этим процессом, в значительной степени зависит от способности создавать новые трещины или создавать или удлинять существующие трещины, а также от способности поддерживать связь с трещинами путем должного размещения проппанта. Без должного размещения проппанта трещины, созданные во время гидравлического разрыва пласта, могут иметь тенденцию закрываться, посредством этого снижая выгоды от обработки способом гидравлического разрыва пласта. Однако не существует надежных способов обнаружения, определения местоположения и описания характеристик размещения проппанта в трещинах на достаточно больших расстояниях от ствола скважины и соответственно подтверждения, было ли такое размещение должным. Современное состояние технологий выявления проппанта ограничено относительно небольшими расстояниями от ствола скважины (максимум от 12 до 18 дюймов). В настоящее время для определения присутствия проппанта в области вокруг ствола скважины используют

радиоактивные и нерадиоактивные индикаторы. Необходимо лучше понимать, как размещен проппант в отдаленных участках трещин гидроразрыва. Результаты предшествующей работы по массовому картированию трещин гидроразрыва изложены в работе L.C. Bartel, R.P. McCann и L.J. Keck "Использование градиентов потенциала при массовом картировании трещин гидроразрыва и описании их характеристик", подготовленной для 51-й Ежегодной осенней технической конференции и выставки Общества инженеров-нефтяников, которая проходила 3-6 октября 1976 г. в Новом Орлеане; публикация SPE 6090. В этой предшествующей работе измеряли разности электрического потенциала между двумя концентрическими окружностями из электродов, находящихся под напряжением и расположенных на поверхности земли вокруг вертикальной скважины гидроразрыва. Скважина была подключена к источнику электрического тока в верхней части обсадных труб или на глубине трещин. Заземление было устроено на скважине, расположенной на расстоянии приблизительно в одну милю от скважины гидроразрыва. В то время не было принято во внимание, что провод заземления выступает в качестве источника электромагнитных волн. Для улучшения электропроводности воды, примененной для процесса гидроразрыва, в нее добавили хлорид калия (KCl), и трещины были расклинены с применением непроводящего песка. Применяли импульсы тока прямоугольной формы с частотой повторения 1 Гц и измеряли только амплитуды разности потенциалов. Для получения ожидаемых откликов применяли разности потенциалов в соответствии с элементарной теорией, основанной на утечке тока из обсадной трубы и трещин в однородную среду. Сопоставление полевых данных с результатами элементарной модели показало, что можно сделать вывод об ориентации трещин, однако, поскольку модель не учитывала подробной информации о трещинах, применение элементарной модели не позволяет определить другие свойства трещин. Способа обнаружения, определения местоположения и описания характеристик проппанта, размещенного в трещинах гидроразрыва на расстояниях, превышающих несколько дюймов от обсаженной скважины, в настоящее время нет, и он был бы полезен. Следовательно, существует потребность в частицах проппанта, которые можно было бы обнаруживать и определять их местоположение в трещинах гидроразрыва. В частности, было бы желательно получить частицы проппанта, который пригоден для расклинивания трещин и обнаружения в трещинах через некоторое время. Также было бы желательно получить экономичный способ изготовления таких частиц проппанта, поддающихся обнаружению.

Краткое описание фигур

Настоящее изобретение может быть более понятным со ссылкой на следующее описание и прилагаемые чертежи, которые использованы для иллюстрации вариантов осуществления настоящего изобретения. На фигурах показано следующее.

На фиг. 1 представлена схематическая иллюстрация системы для изготовления по существу округлых и сферических частиц из пульпы, как описано в настоящем документе.

На фиг. 2 представлена технологическая схема, демонстрирующая стадии способа покрытия субстрата проппанта путем химического осаждения на него электропроводящего материала.

На фиг. 3 представлена другая технологическая схема, демонстрирующая стадии альтернативного способа покрытия субстрата проппанта путем химического осаждения на него электропроводящего материала.

На фиг. 4 представлена другая схематическая иллюстрация системы для изготовления по существу округлых и сферических частиц из пульпы, как описано в настоящем документе.

На фиг. 5 представлена дополнительная схематическая иллюстрация системы для получения по существу округлых и сферических частиц из пульпы, как описано в настоящем документе.

На фиг. 6 представлена еще одна схематическая иллюстрация системы для получения по существу округлых и сферических частиц из пульпы, как описано в настоящем документе.

На фиг. 7 представлена еще одна дополнительная схематическая иллюстрация системы для получения по существу округлых и сферических частиц из пульпы, как описано в настоящем документе. На фиг. 8 представлена схематическая иллюстрация системы отливки капель для получения по существу округлых и сферических частиц из пульпы, как описано в настоящем документе.

На фиг. 9 представлена другая схематическая иллюстрация системы отливки капель для получения по существу округлых и сферических частиц из пульпы, как описано в настоящем документе.

На фиг. 10 представлена иллюстрация отливочного устройства, в котором предусмотрена форсунка для отливки капель, расположенная в подготовительной насадке.

На фиг. 11 представлена иллюстрация другого отливочного устройства, в котором предусмотрена форсунка для отливки капель, расположенная в подготовительной насадке с входным патрубком.

На фиг. 12 представлен вид сверху отливочного устройства, показанного на фиг. 11.

На фиг. 13 представлена геометрическая схема вертикальной или наклонной скважины, на которой изображены слои среды с разными электрическими и механическими свойствами.

На фиг. 14 представлена схема, на которой в горизонтальном стволе скважины, пересекающей углеводородосодержащий интервал с трещинами, заполненными проппантом, установлена обсадная колонна, причем на схеме изображены слои среды с отличающимися электрическими и механическими свойствами.

На фиг. 15 представлена схематическая иллюстрация в разрезе системы картирования трещин гидроразрыва, причем на этой схеме изображены два варианта осуществления подачи электрического тока в ствол скважины, а именно, подключение ствола скважины к источнику электрического тока на поверхности и подключение ствола скважины к источнику электрического тока при помощи кабеля с канатным утяжелителем, который располагают рядом с перфорационными отверстиями в стволе скважины.

На фиг. 16 представлен схематический вид в плане системы картирования трещин гидроразрыва.

На фиг. 17 представлен схематический вид в перспективе системы картирования трещин гидроразрыва.

На фиг. 18А представлено схематическое изображение электрически изолированного соединения обсадных труб.

На фиг. 18В представлено схематическое изображение соединительной муфты обсадных труб с электрической изоляцией.

На фиг. 19 представлено схематическое изображение тестовой системы для измерения электрического сопротивления проппанта.

На фиг. 20 представлен график зависимости сопротивления (в Ом-см) от давления смыкания трещины (в фунтах на квадратный дюйм) для разных образцов проппанта.

На фиг. 21 представлен график зависимости сопротивления (в Ом-см) от давления смыкания трещины (в фунтах на квадратный дюйм) для образцов смесей CARBOLITE 20/40, покрытого алюминием, и стандартного ECONOPROP 20/40.

На фиг. 22 представлен график зависимости сопротивления (в Ом-см) от давления смыкания трещины (в фунтах на квадратный дюйм) для образцов смесей HYDROPROP 40/80, покрытого алюминием, и стандартного HYDROPROP 40/80.

На фиг. 23 представлен график зависимости электрической проводимости (в См/м) от давления (в фунтах на квадратный дюйм) для CARBOLITE 20/40, покрытого никелем, и CARBOLITE 20/40, покрытого медью.

На фиг. 24 представлен график зависимости электрической проводимости (в См/м) от давления (в фунтах на квадратный дюйм) для образцов CARBOLITE 20/40 с разной толщиной покрытия никелем.

На фиг. 25 представлен график зависимости электрической проводимости (в См/м) от времени воздействия жидкости гидроразрыва при фиксированном давлении смыкания трещины (в фунтах на квадратный дюйм) для образцов CARBOLITE 20/40, покрытых никелем и медью.

Подробное раскрытие настоящего изобретения

В последующем описании изложено множество конкретных подробностей. Однако следует понимать, что варианты осуществления настоящего изобретения могут быть применены на практике без этих конкретных подробностей. В других случаях хорошо известные конструкции и методики не представлены в подробностях с тем, чтобы не затруднять понимание настоящего описания.

В настоящем документе описаны электромагнитные способы обнаружения, определения местоположения и описания характеристик электропроводящих проппантов, которые применяют при интенсификации добычи методом гидравлического разрыва продуктивных пластов, содержащих газ, нефть или термальные воды. Также в настоящем документе описаны электропроводящие, спеченные, по существу округлые и сферические частицы и способы изготовления таких электропроводящих, спеченных, по существу округлых и сферических частиц из пульпы, которая состоит из глиноземсодержащего сырья, причем эти частицы применяют в электромагнитных способах в качестве проппантов. Используемый в настоящем документе термин "по существу округлые и сферические" и его формы означают среднее отношение минимального диаметра к максимальному диаметру, приблизительно равное или превышающее 0,8, либо среднее значение сферичности приблизительно равное или превышающее 0,8 по шкале Крумбейна и Слосса.

Согласно вариантам осуществления настоящего изобретения электропроводящие, спеченные, по существу округлые и сферические частицы, которые в дальнейшем называют "электропроводящим проппантом", могут быть изготовлены из традиционного проппанта, такого как керамический проппант, керамический проппант со смоляным покрытием, песок, песок со смоляным покрытием, пластиковые шарики и стеклянные шарики. Такие традиционные проппанты могут быть изготовлены в соответствии с любым подходящим процессом, включая, помимо прочего, непрерывное измельчение путем распыления, флюидизацию распылением, сушку распылением или прессование. Подходящие традиционные проппанты и способы их изготовления описаны в патентах США № 4068718, 4427068, 4440866, 5188175 и 7036591, раскрытия которых полностью включены в настоящее описание посредством ссылки.

Свойства керамических проппантов, такие как кажущийся удельный вес, различаются в зависимости от исходного сырья и способа изготовления. Используемый в настоящем документе термин "кажущийся удельный вес" обозначает вес единицы объема (в граммах на кубический сантиметр) частиц, включая внутреннюю пористость. Проппанты с низкой плотностью, как правило, обладают кажущимся удельным весом менее 3,0 г/см³ и обычно изготовлены из каолиновой глины и глиноземной, оксидной или силикатной керамики. Проппанты со средней плотностью, как правило, обладают кажущимся удель-

ным весом приблизительно от 3,1 до 3,4 г/см³ и обычно изготовлены из бокситовой глины. Высокопрочные проппанты, как правило, изготавливают из бокситовых глин и глинозема, и они имеют кажущийся удельный вес, превышающий 3,4 г/см³. Спеченные, по существу округлые и сферические частицы могут быть изготовлены из пульпы, которая состоит из глиноземсодержащего сырья. Согласно некоторым вариантам осуществления содержание глинозема в частицах составляет приблизительно от 40 до приблизительно 55 мас.%. Согласно некоторым другим вариантам осуществления содержание глинозема в спеченных, по существу округлых и сферических частицах составляет приблизительно от 41.5 до приблизительно 49 мас.%.
Согласно некоторым другим вариантам осуществления спеченные, по существу округлые и сферические частицы имеют объемный вес приблизительно от 1 г/см³, приблизительно 1,15 г/см³, приблизительно 1,25 г/см³ или от приблизительно 1,35 до приблизительно 1,55 г/см³, приблизительно 1,75 г/см³, приблизительно 2 г/см³ или приблизительно 2,5 г/см³. Используемый в настоящем документе термин "объемный вес" относится к весу единицы объема, причем рассматриваемый объем включает в себя пустоты между частицами. Согласно некоторым другим вариантам осуществления, частицы имеют объемный вес от приблизительно 1,40 до приблизительно 1,50 г/см³. Согласно нескольким примерам осуществления изобретения по существу округлые и сферические частицы обладают любой подходящей проницаемостью и проводимостью флюида в соответствии со стандартом ISO 13503-5: "Методики измерения долгосрочной удельной проводимости расклинивающих наполнителей", которая выражена в единицах дарси (Д). Частицы могут обладать долгосрочной проницаемостью при давлении 7500 фунтов/кв. дюйм, равной по меньшей мере приблизительно 1 Д, по меньшей мере приблизительно 2 Д, по меньшей мере приблизительно 5 Д, по меньшей мере приблизительно 10 Д, по меньшей мере приблизительно 20 Д, по меньшей мере приблизительно 40 Д, по меньшей мере приблизительно 80 Д, по меньшей мере приблизительно 120 Д или по меньшей мере приблизительно 150 Д. Частицы могут обладать долгосрочной проницаемостью при давлении 12000 фунтов/кв. дюйм, равной по меньшей мере приблизительно 1 Д, по меньшей мере приблизительно 2 Д, по меньшей мере приблизительно 3 Д, по меньшей мере приблизительно 4 Д, по меньшей мере приблизительно 5 Д, по меньшей мере приблизительно 10 Д, по меньшей мере приблизительно 25 Д или по меньшей мере приблизительно 50 Д. Частицы могут обладать долгосрочной удельной проводимостью при давлении 7500 фунтов/кв. дюйм, равной по меньшей мере приблизительно 100 миллидарси-футов (мД-фут), по меньшей мере приблизительно 200 мД-фут, по меньшей мере приблизительно 300 мД-фут, по меньшей мере приблизительно 500 мД-фут, по меньшей мере приблизительно 1000 мД-фут, по меньшей мере приблизительно 1500 мД-фут, по меньшей мере приблизительно 2000 мД-фут или по меньшей мере приблизительно 2500 мД-фут. Например, частицы могут обладать долгосрочной удельной проводимостью при давлении 12000 фунтов/кв. дюйм, равной по меньшей мере приблизительно 50 миллидарси-футов (мД-фут), по меньшей мере приблизительно 100 мД-фут, по меньшей мере приблизительно 200 мД-фут, по меньшей мере приблизительно 300 мД-фут, по меньшей мере приблизительно 500 мД-фут, по меньшей мере приблизительно 1000 мД-фут или по меньшей мере приблизительно 1500 мД-фут.

Согласно некоторым вариантам осуществления спеченные, по существу округлые и сферические частицы обладают прочностью на раздавливание при давлении 10000 фунтов/кв. дюйм от приблизительно 5 до приблизительно 8,5% и долгосрочной проводимостью флюида при давлении 10000 фунтов/кв. дюйм от приблизительно 2500 до приблизительно 3000 мД-фут. Согласно некоторым другим вариантам осуществления, прочность на раздавливание спеченных, по существу округлых и сферических частиц при давлении 10000 фунтов/кв. дюйм составляет от приблизительно 5 до приблизительно 7,5%.
Спеченные, по существу округлые и сферические частицы могут иметь любой подходящий кажущийся удельный вес. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, по существу округлые и сферические частицы имеют кажущийся удельный вес менее 5, менее 4,5, менее 4,2, менее 4, менее 3,8, менее 3,5 или менее 3,2. Согласно другим вариантам осуществления, по существу округлые и сферические частицы имеют кажущийся удельный вес от приблизительно 2,50 до приблизительно 3,00, от приблизительно 2,75 до приблизительно 3,25, от приблизительно 2,8 до приблизительно 3,4, от приблизительно 3,0 до приблизительно 3,5 или от приблизительно 3,2 до приблизительно 3,8. Используемый в настоящем документе термин "кажущийся удельный вес" относится к безразмерной величине, которую определяют как численно равную весу в граммах кубического сантиметра объема, включая при определении объема пустоты или открытую пористость.

Спеченные, по существу округлые и сферические частицы могут иметь любой подходящий размер. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления по существу округлые и сферические частицы могут иметь размер, по меньшей мере приблизительно равный 100 меш, по меньшей мере приблизительно 80 меш, по меньшей мере приблизительно 60 меш, по меньшей мере приблизительно 50 меш или по меньшей мере приблизительно 40 меш. Например, по существу округлые и сферические частицы могут иметь размер от приблизительно 115 до приблизительно 2 меш, от приблизительно 100 до приблизительно 3 меш, от приблизительно 80 до приблизительно 5 меш, от приблизительно 80 до приблизительно 10 меш, от приблизительно 60 до приблизительно 12 меш, от приблизительно 50 до приблизи-

тельно 14 меш, от приблизительно 40 до приблизительно 16 меш или от приблизительно 35 до приблизительно 18 меш. Согласно одному конкретному варианту осуществления по существу округлые и сферические частицы имеют размер от приблизительно 20 до приблизительно 40 меш (по американской шкале для определения размера частиц).

К подходящим керамическим пропантам также относят пропанты, изготовленные в соответствии со способами получения капель под действием вибрации, причем в настоящем документе эти способы называются "отливкой капель". Подходящие способы отливки капель и пропанты, изготовленные посредством этих способов, описаны в патентах США № 8865631 и 8883693, заявке на выдачу патента США № 2012/0227968 и заявках на выдачу патента США № 14/502,483 и 14/802,761, раскрытия которых полностью включены в настоящее описание посредством ссылки. Пропанты, полученные способами отливки капель, могут обладать удельным весом, равным по меньшей мере приблизительно 2,5, по меньшей мере приблизительно 2,7, по меньшей мере приблизительно 3, по меньшей мере приблизительно 3,3 или по меньшей мере приблизительно 3,5. Пропанты, полученные способами отливки капель, могут обладать удельным весом, меньшим 5, меньшим 4,5 или меньшим 4. Пропанты капельной отливки могут также обладать шероховатостью поверхности менее 5 мкм, менее 4 мкм, менее 3 мкм, менее 2,5 мкм, менее 2 мкм, менее 1,5 мкм или менее 1 мкм. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления пропанты капельной отливки имеют средний размер наибольших пор менее приблизительно 25 мкм, менее приблизительно 20 мкм, менее приблизительно 18 мкм, менее приблизительно 16 мкм, менее приблизительно 14 мкм или менее приблизительно 12 мкм и/или среднее квадратическое отклонение размера пор менее 6 мкм, менее 4 мкм, менее 3 мкм, менее 2,5 мкм, менее 2 мкм, менее 1,5 мкм или менее 1 мкм. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, пропанты капельной отливки при 500-кратном увеличении имеют менее 5000, менее 4500, менее 4000, менее 3500, менее 3000, менее 2500 или менее 2200 видимых пор на квадратный миллиметр частицы пропанта.

Керамические пропанты, полученные способами отливки капель или традиционными способами, могут иметь любой подходящий состав. Керамический пропант может состоять из и/или содержать кремнезем и/или глинозем в любых подходящих количествах. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, керамический пропант содержит менее 80 мас.%, менее 60 мас.%, менее 40 мас.%, менее 30 мас.%, менее 20 мас.%, менее 10 мас.%, менее 5 мас.%, менее 5 мас.% кремнезема от общего веса керамического пропанта. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, керамический пропант содержит от приблизительно 0,1 до приблизительно 70 мас.% кремнезема, от приблизительно 1 до приблизительно 60 мас.% кремнезема, от приблизительно 2,5 до приблизительно 50 мас.% кремнезема, от приблизительно 5 до приблизительно 40 мас.% кремнезема или от приблизительно 10 до приблизительно 30 мас.% кремнезема. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, керамический пропант содержит по меньшей мере 30 мас.%, по меньшей мере 50 мас.%, по меньшей мере 60 мас.%, по меньшей мере 70 мас.%, по меньшей мере 80 мас.%, по меньшей мере 90 мас.% или по меньшей мере 95 мас.% глинозема от общего веса керамического пропанта. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, керамический пропант имеет концентрацию глинозема от приблизительно 10 мас.%, приблизительно 20 мас.%, приблизительно 30 мас.% или от приблизительно 40 до приблизительно 50 мас.%, приблизительно 60 мас.%, приблизительно 70 мас.%, приблизительно 80 мас.%, приблизительно 90 мас.% или приблизительно 95 мас.% или более. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления керамический пропант содержит от приблизительно 30 до приблизительно 99,9 мас.% глинозема, от приблизительно 40 до приблизительно 99 мас.% глинозема, от приблизительно 50 до приблизительно 97 мас.% глинозема, от приблизительно 60 до приблизительно 95 мас.% глинозема или от приблизительно 70 до приблизительно 90 мас.% глинозема. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления керамический пропант, полученный при помощи описанных в настоящем документе способов, может содержать глинозем, боксит или каолин или любую их смесь. Например, керамический пропант может полностью состоять из глинозема, боксита или каолина или любой их смеси или главным образом содержать их. Термин "каолин" широко известен специалистам в данной области техники и может предусматривать сырье с содержанием глинозема по меньшей мере приблизительно 40 мас.% в прокаленных образцах и содержанием кремнезема по меньшей мере приблизительно 40 мас.% в прокаленных образцах. Термин "боксит" широко известен специалистам в данной области техники и может представлять собой или содержать сырье с содержанием глинозема по меньшей мере приблизительно 55 мас.% в прокаленных образцах. Используемый в настоящем документе термин "прокаленный" и его формы относятся к сырью, которое было обработано при температурах и в течение времени, достаточных для удаления органического вещества и, по существу, удаления воды гидратации. Используемый в настоящем документе термин "непрокаленный" и его формы относятся к сырью, которое содержит остаточное количество естественных компонент, например, от приблизительно 10 до приблизительно 40 мас.%, которые могут содержать органическое вещество и химически связанную воду (которую также называют "водой гидратации").

Электропроводящий материал, такой как металл, проводящий полимер, проводящий углеродный материал, такой как графен, или проводящая наночастица могут быть добавлены на любой подходящей стадии процесса изготовления любого из этих пропантов с тем, чтобы в результате получить пропант,

подходящий для применения согласно некоторым вариантам осуществления настоящего изобретения. Электропроводящий материал также может быть добавлен в любой из этих проппантов после изготовления проппантов. К подходящим металлам относят алюминий, олово, цинк, железо, медь, серебро, никель, золото, платину, палладий, родий и т.п., и они могут быть добавлены с тем, чтобы в результате получить электропроводящий проппант с любым подходящим содержанием металла. Электропроводящий проппант может содержать электропроводящий металл в концентрации приблизительно 0.01 мас.%, приблизительно 0.05 мас.%, приблизительно 0.1 мас.%, приблизительно 0.5 мас.%, приблизительно 1 мас.%, приблизительно 2 мас.% или от приблизительно 5 до приблизительно 6 мас.%, приблизительно 8 мас.%, приблизительно 10 мас.%, приблизительно 12 мас.% или приблизительно 14 мас.%.

К подходящим проводящим полимерам относят поли(3,4-этилендиокситиофен) поли(стиролсульфонат) (PEDOT:PSS), полианилины (PANI), полипирролы (PY) и т.п., и они могут быть добавлены, чтобы в результате получить электропроводящий проппант с любым подходящим содержанием проводящего полимера. Электропроводящий проппант может содержать проводящий полимер в концентрации приблизительно 0.01 мас.%, приблизительно 0.05 мас.%, приблизительно 0.1 мас.%, приблизительно 0.5 мас.%, приблизительно 1 мас.%, приблизительно 2 мас.% или от приблизительно 5 до приблизительно 6 мас.%, приблизительно 8 мас.%, приблизительно 10 мас.%, приблизительно 12 мас.% или приблизительно 14 мас.%.

Подходящие проводящие полимеры PEDOT:PSS, PANI и PYY доступны для приобретения в компании Sigma-Aldrich. Некоторые конкретные варианты осуществления процессов покрытия проппанта проводящим полимером описаны ниже в примере 2. К подходящим проводящим наночастицам относят графит, графен, одно- и двухслойные углеродные нанотрубки или другие материалы, которые при размере в диапазоне наночастиц демонстрируют достаточную электропроводность, позволяющую обнаружение в настоящем изобретении. Такие проводящие наночастицы могут быть добавлены с тем, чтобы в результате получить проппант с содержанием проводящих наночастиц от приблизительно 0.01 мас.%, приблизительно 0.05 мас.%, приблизительно 0.1 мас.%, приблизительно 0.5 мас.%, приблизительно 1 мас.%, приблизительно 2 мас.% или от приблизительно 5 до приблизительно 6 мас.%, приблизительно 8 мас.%, приблизительно 10 мас.%, приблизительно 12 мас.% или приблизительно 14 мас.% от массы электропроводящего проппанта.

Керамический проппант также может быть изготовлен способом, который создает пористость в зерне проппанта. Процесс изготовления подходящего пористого керамического проппанта описан в патенте США № 7036591, раскрытие которого полностью включено в настоящее описание посредством ссылки. В этом случае электропроводящим материалом могут насыщать поры зерен проппанта до концентрации приблизительно 0.01 мас.%, приблизительно 0.05 мас.%, приблизительно 0.1 мас.%, приблизительно 0.5 мас.%, приблизительно 1 мас.%, приблизительно 2 мас.% или от приблизительно 5 до приблизительно 6 мас.%, приблизительно 8 мас.%, приблизительно 10 мас.%, приблизительно 12 мас.%, приблизительно 15 мас.% или приблизительно 20 мас.% от массы электропроводящего проппанта. Водорастворимые покрытия, такие как полимолочная кислота, могут быть применены для покрытия этих частиц с тем, чтобы обеспечить отсроченное/рассчитанное по времени высвобождение проводящих наночастиц для обнаружения на различных стадиях обработки способом гидроразрыва.

Керамические проппанты могут обладать любой подходящей пористостью. Керамические проппанты могут обладать внутренней взаимосвязанной пористостью от приблизительно 1%, приблизительно 2%, приблизительно 4%, приблизительно 6%, приблизительно 8%, приблизительно 10%, приблизительно 12% или от приблизительно 14% до приблизительно 18%, приблизительно 20%, приблизительно 22%, приблизительно 24%, приблизительно 26%, приблизительно 28%, приблизительно 30%, приблизительно 34%, приблизительно 38% или приблизительно 45% или выше. Согласно некоторым примерам осуществления внутренняя взаимосвязанная пористость керамических проппантов составляет от приблизительно 5 до приблизительно 35%, от приблизительно 5 до приблизительно 15% или от приблизительно 15 до приблизительно 35%. Согласно некоторым примерам осуществления керамические проппанты имеют любой подходящий средний размер пор. Например, керамический проппант может иметь средний размер пор в наибольшем измерении от приблизительно 2 нм, приблизительно 10 нм, приблизительно 15 нм, приблизительно 55 нм, приблизительно 110 нм, приблизительно 520 нм или от приблизительно 1100 до приблизительно 2200 нм, приблизительно 5500 нм, приблизительно 11000 нм, приблизительно 17000 нм или приблизительно 25000 нм или больше. Например, керамический проппант может иметь средний размер пор в наибольшем измерении от приблизительно 3 до приблизительно 30000 нм, от приблизительно 30 до приблизительно 18000 нм, от приблизительно 200 до приблизительно 9000 нм, от приблизительно 350 до приблизительно 4500 нм или от приблизительно 850 до приблизительно 1800 нм. Согласно конкретным вариантам осуществления, описанным в настоящем документе, спеченные, по существу округлые и сферические частицы изготавливают непрерывным способом, тогда как в других вариантах осуществления частицы изготавливают периодическим способом.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления электропроводящий материал может быть добавлен к керамическому проппанту в способе его изготовления. На фиг. 1 представлен пример системы для осуществления непрерывного способа изготовления по существу округлых и сферических

частиц из пульпы. Пример системы, представленный на фиг. 1, аналогичен конфигурации и действию системы, описанной в патенте США № 4440866, раскрытие которого полностью включено в настоящий документ посредством ссылки. Действия, которые выполняет представленная в примере на фиг. 1 система, могут также применять для изготовления частиц согласно периодическому способу, как описано ниже в примере 1.

В системе, представленной на фиг. 1, керамическое сырье проходит через дробилку 105, которая нарезает сырье тонкими слоями и разбивает на небольшие куски. Керамическое сырье может иметь любое подходящее содержание глинозема. Например, керамическое сырье может иметь концентрацию глинозема от приблизительно 10 мас.%, приблизительно 20 мас.%, приблизительно 30 мас.%, от приблизительно 40 до приблизительно 50 мас.%, приблизительно 60 мас.%, приблизительно 70 мас.%, приблизительно 80 мас.%, приблизительно 90 мас.% или приблизительно 95 мас.% или более. Согласно некоторым вариантам осуществления, когда добытое или полученное сырье (в настоящем документе его называют "необработанным" сырьем) имеет такую консистенцию, что оно может быть обработано, как описано в настоящем документе без дробления, дробилку можно пропустить. Сырье, загруженное через дробилку, такую как показана на фиг. 1, называют "обработанным" сырьем.

Согласно некоторым вариантам осуществления дробилка разбивает и нарезает тонкими слоями глиноземсодержащее сырье до получения кусков диаметром менее чем приблизительно 5 дюймов, хотя куски большего и меньшего диаметра могут быть дополнительно обработаны в пульпе, как описано в настоящем документе. Дробилки и множество других устройств для нарезки тонкими слоями, крошения и измельчения глиноземсодержащего сырья, а также источники для их приобретения, например компания Gleason Foundry, широко известны специалистам в данной области техники. Обработанное и необработанное глиноземсодержащее сырье подают в мешалку 110, которая имеет вращающееся лезвие, передающее поперечное усилие на частицы сырья и дополнительно уменьшающее их размер до получения пульпы. В непрерывном способе сырье и воду подают в мешалку непрерывно. Мешалки и аналогичные устройства для приготовления пульпы из таких материалов, а также источники для их приобретения широко известны специалистам в данной области техники.

Согласно некоторым вариантам осуществления электропроводящий материал добавляют к глиноземсодержащему сырью и воде в мешалке 110, чтобы в результате получить концентрацию электропроводящего материала от приблизительно 0,1 до приблизительно 10,0% или от приблизительно 5,0 до приблизительно 10,0% по весу от содержания твердой фазы в пульпе, либо непосредственно перед формовкой окатышей, как описано ниже.

В мешалку 110 добавляют достаточное количество воды, чтобы в результате получить пульпу с содержанием твердой фазы в диапазоне от приблизительно 40 до приблизительно 60% по весу. Согласно некоторым вариантам осуществления в пульпу добавляют достаточное количество воды, чтобы содержание твердой фазы в пульпе составляло от приблизительно 45 до приблизительно 55% по весу. Согласно другим вариантам осуществления в пульпу добавляют достаточное количество воды, чтобы содержание твердой фазы в пульпе составляло приблизительно 50% по весу. Вода, которую добавляют в мешалку 110, может быть пресной водой или деминерализованной водой. В непрерывном способе подготовки пульпы содержание твердых веществ в пульпе периодически анализируют и регулируют количество воды, подаваемой в пульпу, для поддержания требуемого содержания твердой фазы. Способы анализа содержания твердой фазы в пульпе и регулирования подачи воды широко известны и понятны специалистам в данной области техники.

Согласно некоторым вариантам осуществления в пульпу в мешалке 110 добавляют диспергирующий агент, чтобы отрегулировать вязкость пульпы до заданного диапазона, что дополнительно обсуждается ниже. Согласно другим вариантам осуществления вязкость пульпы в мешалке 110 регулируют до заданного диапазона путем добавления диспергирующего агента и реагента для регулирования уровня pH. Диспергирующий агент могут добавлять в пульпу перед добавлением электропроводящего материала или других добавок. Согласно некоторым вариантам осуществления в составе предусмотрен диспергирующий агент в количестве от приблизительно 0,15 до приблизительно 0,30% по весу в расчете на сухой вес глиноземсодержащего сырья.

Примеры материалов, подходящих для применения в качестве диспергирующего агента в составах и способах, описанных в настоящем документе, включают, помимо прочего, полиакрилат натрия, полиакрилат аммония, полиметакрилат аммония тетрапирофосфат натрия, тетрапирофосфат калия, полифосфат, полифосфат аммония, цитрат аммония, железо-аммонийный цитрат и полиэлектролиты, такие как состав из полиметакрилата аммония и воды, доступны для приобретения в разных источниках, например в компании Kemiga Chemicals под торговым наименованием C-211, Phoenix Chemicals, Bulk Chemical Systems под торговым названием BCS 4020 и R.T.Vanderbilt Company, Inc. под торговым названием DARA-VAN C. Как правило, диспергирующий агент может быть любым веществом, которое будет регулировать вязкость пульпы до заданной вязкости с тем, чтобы пульпу впоследствии можно было пропускать через одно или несколько калибровочных отверстий флюидизатора. Согласно некоторым вариантам осуществления заданная вязкость составляет менее 150 сантипуаз (сП) (по определением на вискозиметре Брукфильда со шпинделем 61). Согласно другим вариантам осуществления заданная вязкость состав-

ляет менее 100 сП.

Согласно вариантам осуществления, в которых применяют реагент для регулирования уровня рН, с целью регулирования уровня рН пульпы в пульпу добавляют достаточное количество реагента для регулирования уровня рН в диапазоне от приблизительно 8 до приблизительно 11. Согласно некоторым вариантам осуществления достаточное количество реагента для регулирования уровня рН добавляют в пульпу с целью регулирования рН до значения приблизительно 9, приблизительно 9,5, приблизительно 10 или приблизительно 10,5. рН пульпы могут периодически анализировать измерителем кислотности и количество реагента для регулирования уровня рН, подаваемого в пульпу, регулируют для поддержания требуемого рН. Способы анализа рН пульпы и регулирования подачи реагента для регулирования уровня рН будут понятны специалистам в данной области техники. К примерам материалов, подходящих для применения в качестве реагента для регулирования уровня рН в составах и способах, описанных в настоящем документе, помимо прочего, относят аммиак и карбонат натрия. Как правило, заданная вязкость составов представляет собой вязкость, которая позволяет составу проходить через данный тип и размер форсунки флюидизатора, не застревая в нем. Как правило, чем меньше вязкость пульпы, тем легче она проходит через данный флюидизатор. Однако добавление слишком большого количества диспергирующего агента может привести к повышению вязкости пульпы до такого состояния, что она не сможет удовлетворительно проходить через данный флюидизатор. Специалист в данной области техники может определить требуемую вязкость для данного типа флюидизатора путем проведения стандартных экспериментов.

Мешалка 110 смешивает глиноземсодержащее сырье, электропроводящий материал, воду, диспергирующий агент и реагент для регулирования уровня рН до формирования пульпы. Период времени, требуемый для образования пульпы, зависит от таких факторов, как размер мешалки, скорость, с которой работает мешалка, и количество материала в мешалке.

Из мешалки 110 пульпу подают в резервуар 115, где пульпу непрерывно перемешивают и добавляют связующее вещество в количестве от приблизительно 0,2 до приблизительно 5,0% по весу от общего сухого веса глиноземсодержащего сырья и электропроводящего материала. Согласно некоторым вариантам осуществления связующее вещество добавляют в количестве от приблизительно 0,2 до приблизительно 3,0% по весу от общего сухого веса глиноземсодержащего сырья и электропроводящего материала. К подходящим связующим веществам относят, помимо прочего, поливинилацетат, поливиниловый спирт, метилцеллюлозу, декстрин и мелассы. Согласно некоторым вариантам осуществления связующее вещество представляет собой поливиниловый спирт со среднечисловым молекулярным весом от приблизительно 20000 до 100000 M_n . " M_n " обозначает среднечисловой молекулярный вес, который представляет собой суммарный вес молекул полимера в образце, деленный на суммарное количество полимерных молекул в этом образце.

Резервуар 115 содержит пульпу, подготовленную мешалкой 110. Однако резервуар 115 перемешивает пульпу слабее, чем мешалка, так чтобы смешивать связующее вещество с пульпой без избыточного вспенивания пульпы или повышения вязкости пульпы до состояния, которое может не позволить подавать пульпу через калибровочные отверстия флюидизатора.

Согласно другому варианту осуществления связующее вещество могут добавлять в пульпу во время ее нахождения в мешалке. Согласно этому варианту осуществления мешалка при необходимости имеет переменные скорости, в том числе, высокую скорость для достижения большой интенсивности перемешивания с тем, чтобы измельчить сырье до состояния пульпы, и низкую скорость для смешивания связующего вещества с пульпой без вышеупомянутого избыточного вспенивания или повышения вязкости.

Рассмотрим резервуар 115 на фиг. 1, пульпу перемешивают в этом резервуаре после добавления связующего вещества в течение времени, достаточного для тщательного смешивания связующего вещества с пульпой. Согласно некоторым вариантам осуществления после добавления связующего вещества пульпу перемешивают в резервуаре в течение времени приблизительно до 30 мин. Согласно другим вариантам осуществления пульпу перемешивают в резервуаре 115 по меньшей мере приблизительно 30 мин. Согласно другим вариантам осуществления после добавления связующего вещества пульпу перемешивают в резервуаре дольше чем приблизительно 30 мин. Резервуар 115 может также представлять собой систему резервуаров, предусматривающую один, два, три или более резервуаров. Достаточно любая конфигурация или количество резервуаров, которое позволяет тщательно смешивать связующее вещество с пульпой. В непрерывном способе в резервуар 115 к пульпе могут быть добавлены вода и один или несколько видов пылевых частиц размером больше номинального или частиц размером меньше номинального из последующего флюидизатора или другого устройства.

Из резервуара 115 пульпу подают в теплообменник 120, который нагревает пульпу до температуры от приблизительно 25 до приблизительно 90°C. Из теплообменника 120 пульпу подают в насосную систему 125, которая под давлением подает пульпу в флюидизатор 130.

В одно или несколько мест системы, представленной на фиг. 1, до подачи пульпы в флюидизатор могут помещать мельницу (мельницы) и/или систему (системы) сортировки (не показаны), которые способствуют измельчению любого превышающего размеры глиноземсодержащего сырья до заданного размера, подходящего для подачи в флюидизатор. Согласно некоторым вариантам осуществления задан-

ный размер составляет не более чем 230 меш. Согласно другим вариантам осуществления заданный размер меньше 325 меш, меньше 270 меш, меньше 200 меш или меньше 170 меш. Заданный размер зависит от способности калибровочного устройства определенного размера и/или типа в последующем флюидизаторе распылять пульпу так, чтобы она не застревала. Если применяют систему помола, ее заполняют абразивным материалом, который подходит для лучшего разрушения сырья до заданного размера, подходящего для последующей подачи через одно или несколько калибровочных отверстий флюидизатора. Если применяют систему сортировки, система сортировки предназначена для удаления из пульпы частиц, размеры которых превышают заданный размер. Например, система сортировки может предусматривать одно или несколько сит, которые выбирают и размещают так, чтобы в пульпе оставались частицы с размером меньше заданного. Как видно из фиг. 1, флюидизатор 130 имеет обычную конструкцию, такую, как описана, например, в патенте США № 3533829 и в патенте Великобритании № 1401303. Во флюидизаторе 130 предусмотрена по меньшей мере одна распылительная форсунка 132 (на фиг. 1 показаны три распылительные форсунки 132), которая представляет собой калибровочное отверстие обычной конструкции. Согласно некоторым вариантам осуществления подходит одна или несколько двухпоточных форсунок. Конструкция таких насадок широко известна, например, из книги К. Masters "Справочник по сушке распылением", изд. John Wiley and Sons, Нью-Йорк (1979 г.).

Флюидизатор 130 дополнительно предусматривает слой 134 частиц, лежащий на решетке 136, например перфорированной, прямой или наклонной решетке. Через решетку 136 проходит горячий воздух. Слой 134 частиц содержит затравки, из которых можно выращивать зеленые окатыши заданного размера. Используемые в настоящем документе "зеленые окатыши" и формы этого выражения относятся по существу к округлым и сферическим частицам, которые были сформированы из пульпы, но не спечены. При применении перфорированной или прямой решетки, затравки также служат для получения поршневого потока во флюидизаторе. Поршневой поток представляет собой термин, известный специалистам в данной области техники, и, как правило, его описывают как режим потока, в котором происходит очень слабое противоточное смешение. Частицы затравки меньше, чем заданный размер зеленых окатышей, изготовленных согласно способам настоящего изобретения. Согласно некоторым вариантам осуществления, затравка содержит от приблизительно 5 до приблизительно 20% от суммарного объема формируемых из нее зеленых окатышей. Пульпу разбрызгивают под давлением через распылительные форсунки 132 и брызги пульпы покрывают затравки с образованием зеленых окатышей, которые по существу округлые и сферические.

Внешние затравки могут размещать на перфорированной решетке 136 до начала распыления пульпы флюидизатором. Если применяют внешние затравки, затравки могут быть изготовлены способом, аналогичным тому, что проиллюстрировано на фиг. 1, где затравки просто забирают из флюидизатора при заданном размере затравки. Внешние затравки также могут быть изготовлены в процессе высокоинтенсивного смешивания, например, как в процессе, описанном в патенте США № 4879181, раскрытие которого полностью включено в настоящий документ посредством ссылки.

Согласно некоторым вариантам осуществления внешние затравки изготовлены либо из сырья, имеющего по меньшей мере такой же состав, что и пульпа, либо из сырья, содержащего глинозем в большем или меньшем количестве, чем в сырье, применяемом для приготовления пульпы. Согласно некоторым вариантам осуществления пульпа имеет содержание глинозема, которое по меньшей мере на 10%, по меньшей мере на 20% или по меньшей мере на 30% меньше, чем содержание в затравках. Согласно другим вариантам осуществления внешние затравки имеют содержание глинозема, которое ниже его содержания в пульпе, например, по меньшей мере на 10%, по меньшей мере на 20% или по меньшей мере на 30% меньше, чем содержание в пульпе.

Согласно другому варианту затравки для слоя частиц формируют путем распыления пульпы, посредством чего обеспечивают способ, при помощи которого пульпа самокристаллизуется вокруг своей собственной затравки. Согласно одному такому варианту осуществления пульпу подают через флюидизатор 130 в отсутствие затравленного слоя 134 частиц. Капли пульпы, выходящие из форсунок 132, затвердевают, но вначале они слишком малы и поток воздуха выносит их из флюидизатора 130, пылесборник 145 улавливает их как "пыль" (мелкие частицы), причем пылесборник может представлять собой, например, электростатический осадитель, циклонный фильтр, рукавный фильтр, мокрый скруббер или их комбинацию. Затем пыль из пылесборника через входное отверстие 162 для пыли подают на слой 134 частиц, где на него разбрызгивают пульпу, выходящую из форсунок 132. Пыль может быть повторно использована достаточное количество раз, до тех пор пока не достигнет точки, в которой она будет слишком велика, чтобы ее переносил поток воздуха и она могла служить затравкой. Пыль может быть также повторно использована в другой операции этого процесса, например в резервуаре 115.

Как видно из фиг. 1, горячий воздух подают во флюидизатор 130 посредством вентилятора и воздушонагревателя, они схематически представлены в позиции 138. Скорость горячего воздуха, проходящего через слой 134 частиц, составляет от приблизительно 0,9 до приблизительно 1,5 м/с, и толщина слоя 134 частиц составляет от приблизительно 2 до приблизительно 60 см. Температура горячего воздуха при подаче в флюидизатор 130 составляет от приблизительно 250 до приблизительно 650°C. Температура горячего воздуха на выходе из флюидизатора 130 ниже чем приблизительно 250°C и согласно некоторым

вариантам осуществления ниже чем приблизительно 100°C.

Расстояние между распылительными форсунками 132 и решеткой 136 оптимизируют так, чтобы избежать образования пыли, которая образуется, если форсунки 132 расположены слишком далеко от решетки 136, и образования крупных частиц неправильной формы, которые образуются, если форсунки 132 расположены слишком близко к решетке 136. Положение форсунок 132 по отношению к решетке 136 регулируют на основе анализа образца порошка, отобранного из флюидизатора 130. Зеленые окатыши, сформированные флюидизатором, накапливаются в слое 134 частиц. В непрерывном способе зеленые окатыши, сформированные флюидизатором 130, извлекают через выходное отверстие 140 по сигналу об уровне продукта в слое 134 частиц во флюидизаторе 130 с тем, чтобы поддерживать данную толщину слоя частиц. Поворотный клапан 150 пропускает зеленые окатыши, извлеченные из флюидизатора 130, на транспортер 155, который подает зеленые окатыши к системе 160 сортировки, где зеленые окатыши разделяют на одну или несколько фракций, например слишком крупную фракцию, продуктовую фракцию и слишком мелкую фракцию.

Слишком крупная фракция, выходящая из сортировочной установки 160, содержит те зеленые окатыши, которые крупнее требуемого размера продукта. Согласно непрерывному способу слишком крупные зеленые окатыши могут быть повторно использованы в резервуаре 115, где по меньшей мере некоторые слишком крупные зеленые окатыши могут быть измельчены и смешаны с пульпой в резервуаре. Согласно другому варианту слишком крупные зеленые окатыши могут быть измельчены и повторно использованы в слое 134 частиц флюидизатора 130. Слишком мелкая фракция, выходящая из системы 160 сортировки, содержит те зеленые окатыши, которые мельче требуемого размера продукта. Согласно непрерывному способу эти зеленые окатыши могут быть повторно использованы во флюидизаторе 130, где они могут быть поданы через входное отверстие 162 в качестве затравок или в качестве вторичного питания устройства 130 для флюидизации.

Продуктовая фракция, выходящая из системы 160 сортировки, содержит те зеленые окатыши, которые имеют требуемый размер продукта. Эти зеленые окатыши отправляют на устройство 165 подготовки к спеканию, например в обжиговую печь, где зеленые окатыши высушивают или прокаливают перед спеканием. Согласно некоторым вариантам осуществления зеленые окатыши высушивают до содержания влаги менее, чем приблизительно 18% по весу или менее чем приблизительно 15% по весу, приблизительно 12% по весу, приблизительно 10% по весу, приблизительно 5% по весу или приблизительно 1% по весу.

После высушивания и/или прокаливания зеленые окатыши подают в устройство 170 спекания, в котором зеленые окатыши спекают в течение времени, достаточного, чтобы обеспечить выход спеченных, по существу округлых и сферических частиц, имеющих один или несколько из требуемых кажущихся удельных весов, объемных весов и прочностей на раздавливание. Согласно другому варианту устройство 165 подготовки к спеканию может быть исключено, если устройство 170 спекания может обеспечить достаточные условия прокаливания и/или сушки (то есть, время сушки и температуры, которые перед спеканием высушивают зеленые окатыши до заданного содержания влаги), а затем достаточные условия для спекания.

Конкретное время и температура, которые следует применять для спекания, зависят от начальных ингредиентов и требуемой плотности спеченных частиц. Согласно некоторым вариантам осуществления устройство 170 спекания представляет собой вращающуюся печь, работающую при температуре от приблизительно 1000 до приблизительно 1600°C, в течение времени от приблизительно 5 до приблизительно 90 мин. Согласно некоторым вариантам осуществления вращающаяся печь работает при температуре приблизительно 1000°C, приблизительно 1200°C, приблизительно 1300°C, приблизительно 1400°C или приблизительно 1500°C. Согласно некоторым вариантам осуществления зеленые окатыши имеют время нахождения в устройстве спекания от приблизительно 50 до приблизительно 70 мин или от приблизительно 30 до приблизительно 45 мин. После того как частицы выходят из устройства 170 спекания, их могут дополнительно сортировать по размеру и тестировать с целью контроля качества. Для ограничения или предотвращения окисления электропроводящего материала могут применять спекание в инертной атмосфере. Способы замещения богатой кислородом атмосферы в устройстве спекания инертным газом, таким как аргон, азот или гелий, широко известны специалистам в данной области техники. Как правило, кислород замещают инертным газом таким образом, что в атмосфере спекания остается 0,005% кислорода или меньше.

Согласно некоторым вариантам осуществления настоящего изобретения на проппанты наносят покрытие из электропроводящего материала. Например, электропроводящий материал может быть нанесен на керамический проппант после того, как частицы проппанта выйдут из устройства 170 спекания и дополнительно будут отсортированы по размеру, и протестированы с целью контроля качества. Покрытие может быть выполнено одним из способов покрытия, широко известных специалистам в данной области техники, например распылением, разбрызгиванием, вакуумным осаждением, погружением, опрессовкой, каландрированием, напылением порошка, переводной печатью, грунтованием воздушным шабером, накаткой, химическим осаждением (например, согласно раскрытию в патентах США № 3296012, 4812202 и 3617343, раскрытия которых полностью включены в настоящий документ посредством ссылки), элек-

тролитическим осаждением и нанесением покрытия щеткой.

Согласно нескольким примерам осуществления электропроводящий материал наносят на керамический проппант или природные пески в виде покрытия. Способы покрытия путем электролитического или химического осаждения широко известны специалистам в данной области техники. Например, см. патент США № 3556839, раскрытие которого полностью включено в настоящий документ посредством ссылки. Согласно нескольким примерам осуществления и согласно обычным способам автокаталитического нанесения покрытия непроводящий субстрат, например образец керамического проппанта, надлежащим образом очищают и делают шероховатым, затем сенсибилизируют и активируют путем последовательного погружения в водный раствор восстановителя и растворов металла-катализатора, например хлористого олова и хлористого палладия, и промывают в воде после каждого такого погружения. Затем субстрат может быть погружен в гальваническую ванну, нагретую до температуры от 55 до 95°C. Ванна может содержать, например, водный раствор, который включает в себя соль никеля и фосфор-содержащий восстановитель, такой как гипофосфит натрия, в присутствии солей, таких как цитрат натрия и ацетат натрия, причем pH раствора регулируют до значения от 4 до 6. Специалистам в данной области техники будет понятно, что может быть применен любой традиционный раствор для нанесения покрытия путем химического осаждения никеля, меди, серебра или золота, например, такие растворы доступны для приобретения в таких фирмах, как Uyemura, Transene или Caswell. Погружение на период от приблизительно 1 до приблизительно 30 мин может давать пленку никеля толщиной в диапазоне от приблизительно 0,05 мкм, приблизительно 0,1 мкм, приблизительно 0,25 мкм или приблизительно 0,5 мкм до приблизительно 1 мкм, приблизительно 2 мкм, приблизительно 3 мкм или приблизительно 5 мкм или больше, осажденную на поверхности субстрата. Раствор для нанесения покрытия могут непрерывно пополнять с целью поддержания постоянной концентрации химиката для нанесения покрытия, или наоборот, он может существенно истощаться по мере того, как реагент для нанесения покрытия осаждается на субстрате, посредством чего регулируют толщину пленки металла.

Согласно нескольким примерам осуществления и согласно традиционным способам химического осаждения покрытия непроводящий субстрат, например образец керамического проппанта, надлежащим образом очищают и затем сенсибилизируют путем последовательного погружения в водный раствор металла-катализатора и водный раствор восстановителя, такого как, например, раствор хлористого палладия и раствор хлористого олова, и промывают в воде после каждого такого погружения. Затем субстрат погружают в ванну для нанесения покрытий, в которой поддерживают температуру от 25 до 65°C. Ванна может содержать, например, водный раствор, который включает в себя соль меди и гидроксид щелочного металла в присутствии одной или нескольких солей, таких как виннокислый калий-натрий и карбонат натрия. Специалистам в данной области техники будет понятно, что может быть применен любой традиционный раствор для нанесения покрытия путем химического осаждения никеля, меди, серебра или золота, например, такие растворы доступны для приобретения в таких фирмах, как Uyemura, Transene или Caswell. Погружение на период от приблизительно 1 до приблизительно 30 мин может давать пленку никеля толщиной в диапазоне от приблизительно 0,05 мкм, приблизительно 0,1 мкм, приблизительно 0,25 мкм или приблизительно 0,5 мкм до приблизительно 1 мкм, приблизительно 2 мкм, приблизительно 3 мкм или приблизительно 5 мкм или больше, осажденную на поверхности субстрата. Раствор для нанесения покрытия могут непрерывно пополнять с целью поддержания постоянной концентрации химиката для нанесения покрытия, или наоборот, он может существенно истощаться по мере того, как реагент для нанесения покрытия осаждается на субстрате, посредством чего регулируют толщину пленки металла. В способах традиционного автокаталитического покрытия могут применять кислые растворы палладия, которые могут окислять активный металл, оказавшийся на поверхности чистого проппанта, и посредством этого могут привести к слабому осаждению металла на поверхности проппанта. Было установлено, что включение стадии подготовки в способ химического осаждения может улучшить осаждение металла на поверхность проппанта.

На фиг. 2 представлена технологическая схема, демонстрирующая стадии способа 200 нанесения покрытия путем химического осаждения электропроводящего материала на проппант, причем в этом способе применяют стадию подготовки. В способе 200 нанесения покрытия путем химического осаждения подачу проппанта на линии 202 могут осуществлять в одну или несколько промывочных установок 204, причем проппант на линии 202 может быть приведен в контакт с первым промывочным раствором для удаления пыли и/или мелких частиц и получения чистого проппанта на линии 206. Промывочная установка 204 может представлять собой или содержать один или несколько резервуаров, одну или несколько емкостей, одну или несколько систем транспортировки, один или несколько трубопроводов, и т.п. Первый промывочный раствор может представлять собой или включать в себя водный раствор, содержащий кислоту или основание, например воду с разбавленной кислотой или раствор с содержанием органической фазы, такой как жидкий углеводород, причем эту промывку могут также выполнять при повышенной температуре. Чистый проппант могут извлекать из промывочной установки 204 по линии 206 и подавать в одну или несколько установок 208 предварительной обработки, причем чистый проппант на линии 206 могут приводить в контакт с подготовительным раствором. Установка 208 предварительной обработки может представлять собой или содержать один или несколько резервуаров, одну или

несколько емкостей, одну или несколько систем транспортировки, один или несколько трубопроводов и т.п. Подготовительный раствор может представлять собой или включать в себя щелочной раствор для регулирования рН поверхности проппанта до щелочного уровня ($\text{pH} > 7$). Щелочной раствор может содержать один или несколько гидроксидов, аммиак или карбонат.

Подготовка в установке 208 предварительной обработки может быть улучшена путем комбинирования или смешивания подходящих поверхностно-активных веществ с подготовительными растворами. Подходящие поверхностно-активные вещества могут представлять собой, помимо прочего, анионные, катионные, неионные и амфотерные поверхностно-активные вещества или их комбинации. Согласно некоторым примерам осуществления подходящие поверхностно-активные вещества могут быть, помимо прочего, насыщенными или ненасыщенными длинноцепочечными жирными кислотами или кислыми солями, длинноцепочечными спиртами, полиспиртами, полисорбатами, диметилполисилоксаном и полиэтилгидросилоксаном. Согласно нескольким примерам осуществления подходящие поверхностно-активные вещества могут представлять собой, помимо прочего, линейные и разветвленные карбоновые кислоты и кислые соли, содержащие от приблизительно 4 до приблизительно 30 атомов углерода, линейные и разветвленные алкилсульфоновые кислоты и кислые соли, содержащие от приблизительно 4 до приблизительно 30 атомов углерода, линейный алкилбензолсульфонат, в котором линейная алкильная цепь содержит от приблизительно 4 до приблизительно 30 атомов углерода, сульфосукцинаты, фосфаты, фосфонаты, фосфолипиды, этоксилированные соединения, карбоксилаты, сульфонаты и сульфаты, полигликолевые эфиры, амины, соли акриловой кислоты, пиррофосфат и их смеси. Согласно одному или нескольким примерам осуществления, поверхностно-активное вещество представляет собой полисорбат, такой как Tween™ 20 (PEG(20) сорбитанмонолаурат).

Чистый проппант на линии 206 может контактировать с подготовительным раствором в установке 208 предварительной обработки при любых условиях, подходящих для получения подготовленного проппанта на линии 210. Подходящие условия могут предусматривать температуру приблизительно 10°C , приблизительно 25°C , приблизительно 30°C , приблизительно 35°C , приблизительно 40°C , от приблизительно 45°C до приблизительно 47°C , приблизительно 50°C , приблизительно 55°C , приблизительно 60°C , приблизительно 75°C или приблизительно 100°C при времени выдержки приблизительно 1 с, приблизительно 5 с, приблизительно 15 с, приблизительно 25 с, приблизительно 45 с или от приблизительно 55 с до приблизительно 65 с, приблизительно 75 с, приблизительно 100 с, приблизительно 2 минут (мин), приблизительно 5 мин или приблизительно 10 мин. Подготовительный раствор может иметь рН, составляющий по меньшей мере приблизительно 7,2, по меньшей мере приблизительно 8, по меньшей мере приблизительно 8,5, по меньшей мере приблизительно 9, по меньшей мере приблизительно 10, по меньшей мере приблизительно 11, по меньшей мере приблизительно 12, по меньшей мере приблизительно 12.5 или по меньшей мере приблизительно 13.

Подготовленный проппант на линии 210 могут извлекать из установки 208 предварительной обработки и подавать в одну или несколько установок 212 снижения мутности, причем подготовленный проппант на линии 210 могут приводить в контакт со вторым промывочным раствором с целью дополнительного удаления пыли и/или мелких частиц для получения на линии 214 промытого проппанта, который обладает пониженной мутностью по сравнению с подготовленным проппантом на линии 210. Установка 212 снижения мутности может представлять собой или содержать один или несколько резервуаров, одну или несколько емкостей, одну или несколько систем транспортировки или несколько трубопроводов и т.п. Второй промывочный раствор может представлять собой раствор такой же или аналогичный первому промывочному раствору и может предусматривать водный раствор, такой как вода или раствор с содержанием органической фазы, такой как жидкий углеводород. Второй промывочный раствор может также предусматривать сенсibilизатор, который способствует активатору на последующей стадии. Сенсibilизатор может представлять собой любой агент, который восстанавливает активатор, например хлорид олова, борогидрид натрия или гипофосфит натрия или любой другой восстановитель. Согласно одному или нескольким примерам осуществления второй промывочный раствор не содержит сенсibilизатора. После стадии сенсibilизатора может следовать другая стадия промывки, но согласно некоторым вариантам осуществления она может быть пропущена.

Промытый проппант по линии 214 могут извлекать из установки 212 снижения мутности и подавать в одну или несколько установок 216 восстановления катализатора, причем промытый проппант на линии 214 могут приводить в контакт с активирующим раствором. Активирующий раствор может активировать проппант путем присоединения к поверхности проппанта каталитически активного материала, такого как палладий, серебро или железо. Активирующий раствор может представлять собой или содержать одну или несколько солей палладия, таких как хлористый палладий или хлорпалладат аммония и/или нитрат серебра. Активирующий раствор может представлять собой раствор с содержанием водной фазы или раствор с содержанием органической фазы. Активирующий раствор может содержать соль палладия в концентрации от приблизительно 0,1 мг/л Pd^{2+} , приблизительно 0,5 мг/л, приблизительно 1 мг/л, приблизительно 5 мг/л, приблизительно 10 мг/л, или от приблизительно 20 мг/л до приблизительно 30 мг/л, приблизительно 35 мг/л, приблизительно 40 мг/л, приблизительно 50 мг/л или приблизительно 100 мг/л. Активирующий раствор может также содержать восстановитель или сенсibilизатор. Вос-

становитель может представлять собой или содержать соль олова, такую как хлористое олово. Согласно одному или нескольким примерам осуществления активирующий раствор не содержит восстановителя.

Промытый проппант по линии 214 может контактировать с активирующим раствором в установке 216 восстановления катализатора при любых подходящих условиях с целью получения активированного проппанта на линии 218. Подходящие условия могут предусматривать температуру приблизительно 20°C, приблизительно 35°C, приблизительно 50°C, приблизительно 65°C, приблизительно 75°C, от приблизительно 78 до приблизительно 82°C, приблизительно 85°C, приблизительно 90°C, приблизительно 95°C, приблизительно 100°C или приблизительно 105°C при времени выдержки приблизительно 1 мин, приблизительно 2 мин, приблизительно 3 мин, приблизительно 4 мин, приблизительно 5 мин или от приблизительно 7 мин до приблизительно 8 мин, приблизительно 9 мин, приблизительно 10 мин, приблизительно 12 мин, приблизительно 15 мин или приблизительно 20 мин или больше и/или до значительного истощения ванны. Активирующий раствор может иметь pH величиной приблизительно 7,1, приблизительно 7,2, приблизительно 7,4, приблизительно 7,6 или от приблизительно 7,8 до приблизительно 8, приблизительно 8,5, приблизительно 9, приблизительно 9,5, приблизительно 10, приблизительно 11, приблизительно 12 или приблизительно 13 или больше.

Активированный проппант могут извлекать из активационной установки 216 по линии 218 и подавать в одну или несколько промывочных установок 220, причем для удаления избытков активирующего раствора с активированного проппанта активированный проппант на линии 218 могут приводить в контакт с третьим промывочным раствором. Промывочная установка 220 может представлять собой или содержать один или несколько резервуаров, одну или несколько емкостей, одну или несколько систем транспортировки, один или несколько трубопроводов и т.п. Третий промывочный раствор может предусматривать водный раствор, такой как водопроводная вода или деминерализованная вода.

Промытый проппант могут по линии 222 извлекать из промывочной установки 220 и подавать в одну или несколько установок 224 металлизации, причем на промытый проппант на линии 222 могут наносить металлическое покрытие. Согласно одному или нескольким примерам осуществления промытый проппант на линии 222 может быть покрыт металлом путем приведения в контакт с электролитом любым подходящим способом. Раствор для нанесения покрытия могут разбрызгивать или осаждать на промытый проппант и/или промытый проппант на линии 222 могут погружать или окунать в ванну с электролитом (гальваническим раствором). Например, в установке 224 металлизации промытый проппант с линии 222 могут погружать в гальванический раствор температурой приблизительно 20°C, приблизительно 35°C, приблизительно 50°C, приблизительно 60°C или от приблизительно 70°C до приблизительно 75°C, приблизительно 80°C, приблизительно 90°C, приблизительно 95°C, приблизительно 100°C, приблизительно 110°C или приблизительно 120°C или выше при времени выдержки приблизительно 1 мин, приблизительно 2 мин, приблизительно 4 мин, приблизительно 8 мин, приблизительно 12 мин или от приблизительно 14 мин до приблизительно 16 мин, приблизительно 20 мин, приблизительно 25 мин, приблизительно 30 мин, приблизительно 45 мин или приблизительно 60 мин или больше и/или до значительного истощения ванны. После погружения пленка электропроводящего материала толщиной от приблизительно 10 нм, приблизительно 50 нм, приблизительно 100 нм, приблизительно 250 нм или от приблизительно 400 нм до приблизительно 500 нм, приблизительно 600 нм, приблизительно 700 нм, приблизительно 800 нм, приблизительно 900 нм, приблизительно 1000 нм, приблизительно 1200 нм, приблизительно 1500 нм, приблизительно 2000 нм или приблизительно 3000 нм может быть по существу равномерно нанесена на промытый проппант для получения электропроводящего проппанта.

Раствор для нанесения покрытия может представлять собой водный раствор, содержащий воду или раствор с органической фазой, в состав которого входят один или несколько углеводородов. Раствор для нанесения покрытия может представлять собой основной или кислый электролит и может содержать соль металла, комплексообразователь, восстановитель и буфер. Например, раствор для нанесения покрытия может содержать соль никеля, например сульфат никеля, гексагидрат сульфата никеля и хлорид никеля. Комплексообразователь может содержать ацетат, сукцинат, аминокетат, малонат, пирофосфат, малат или цитрат или любую их комбинацию. Восстановитель может содержать борогидрид натрия, диметиламинборан или гидразин или любую их комбинацию. Буфер может содержать уксусную кислоту, пропионовую кислоту, глутаровую кислоту, янтарную кислоту или адипиновую кислоту или любую их комбинацию. Специалистам в данной области техники будет понятно, что также могут применять любой традиционный раствор для нанесения покрытия путем химического осаждения никеля, меди, серебра или золота, например, такие растворы доступны для приобретения в таких фирмах, как Uyemura, Transene, Caswell и Metal-Chem. В способе нанесения покрытия путем химического осаждения могут быть предусмотрены дополнительные и/или альтернативные стадии. На фиг. 3 представлена технологическая схема, демонстрирующая стадии способа 300 нанесения покрытия путем химического осаждения электропроводящего материала на проппант, на которой изображены альтернативные стадии активации и осаждения металла. Частицы проппанта могут подвергаться щелочной подготовке 301, которая может представлять собой или быть аналогичной обработке в установке 208 предварительной подготовки, с тем, чтобы получить обработанные частицы проппанта.

После стадии 301 щелочной подготовки подготовленные частицы пропантанта могут быть подвергнуты стадии 302 активации перед химическим осаждением 303 металла. Подготовленные частицы могут быть сенсibilизированы при помощи сенсibilизирующего раствора 304 олова(II) с целью обеспечения сенсibilизированных частиц. Вслед за последующим воздействием активирующего раствора 305 палладия(II), палладий(II) восстанавливается на поверхности сенсibilизированных частиц до металлического палладия ($Pd^{2+} \rightarrow Pd^0$), а олово(II) окисляется до олова(IV) ($Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$). Раствор 306 ускорителя могут применять для удаления окисленного олова(IV) после воздействия активирующего раствора 305 палладия(II) и перед химическим осаждением 303 металла. Согласно другим вариантам осуществления применяют комбинированный активатор из олова(IV) и палладия(II) и коллоидную сенсibilизирующую суспензию 307, после чего может быть применен раствор 306 ускорителя. Раствор 306 ускорителя может представлять собой водный раствор и может содержать один или несколько ускорителей, которые, помимо прочего, предусматривают одно или несколько органических сульфидных соединений, таких как бис-(натрий сульфопропил)дисульфид, натриевая соль 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислоты, натриевая соль N,N-диметил-дитиокарбамил пропилсульфоновой кислоты или сульфонат 3-S-пропил-изоотиурония или их смеси. Другой подходящий ускоритель может предусматривать, помимо прочего, тиомочевину, аллилатиомочевину, ацетилтиомочевину и пиридин и т.п.

Согласно некоторым вариантам осуществления характерные для поверхности частиц пропантанта комбинации щелочной подготовки и/или сушки распылением могут обеспечить активацию с применением только палладиевого (Pd) активатора, как показано на стадии 308. Подготовленные частицы активируют при помощи раствора любой подходящей соли палладия, такой как хлористый палладий или хлорпалладат аммония, в концентрации от приблизительно 0,1, приблизительно 0,5, приблизительно 1, приблизительно 5, приблизительно 10, приблизительно 15 или от приблизительно 20 до приблизительно 25, приблизительно 30, приблизительно 35, приблизительно 40 или приблизительно 50 или более Pd^{2+} мг/л, причем pH раствора могут регулировать от 7 до 14 при помощи любых подходящих оснований, таких как, например, гидроокись натрия или аммиак.

Согласно одному или нескольким примерам осуществления самоактивация 309 поверхности может быть выполнена до химического осаждения 303 металла. Согласно этому варианту осуществления ион железа или ион любого другого подходящего металла во время прокаливания или спекания включенный в частицы пропантанта, которые оказались на поверхности пропантанта, может служить для непосредственной активации частиц. Согласно одному или нескольким примерам осуществления поверхность частиц активируют путем замачивания частиц в растворе восстановителя, например борогидрида натрия, гипофосфита натрия или цианоборгидрида натрия, причем этот раствор может быть непосредственно перенесен в раствор для нанесения покрытия путем химического осаждения с еще смоченными раствором частицами, или высушен на частицах перед покрытием 303 путем химического осаждения металла, или полностью смыт с частиц. Частицы керамического пропантанта могут содержать значительное количество окисленного железа. Согласно одному или нескольким примерам осуществления самоактивации 309 поверхности эти производные железа могут быть восстановлены до элементарного железа или другой восстановленной формы [железо(II)], которая каталитически активна по отношению к медным, никелевым и другим растворам благородных металлов для нанесения покрытия путем химического осаждения. За счет использования естественного содержания железа, характерного для частицы, им возможно покрывать частицы без применения палладиевых активаторов. Восстановление поверхностных ионов железа до атомарного железа может происходить в устройстве для спекания, таком как устройство 170 спекания, либо после спекания путем поддержания восстановительной среды в печи, причем для этой среды характерно присутствие окиси углерода или других продуктов неполного сгорания. Железо на поверхности частиц пропантанта может также быть восстановлено после изготовления путем воздействия на поверхности частиц пропантанта окисью углерода или водородом при любых подходящих температурах, таких, например, как приблизительно 200°C, приблизительно 300°C, приблизительно 400°C, приблизительно 500°C или от приблизительно 600 до приблизительно 750°C, приблизительно 900°C, приблизительно 1100°C или приблизительно 1500°C.

После активации 302 частиц активированный пропантанта 310 может быть преобразован в электропроводящий пропантанта 311 путем химического осаждения 303 металла. Способы покрытия путем электролитического или химического осаждения широко известны специалистам в данной области техники. Например, см. патент США № 3556839, раскрытие которого полностью включено в настоящий документ посредством ссылки. Согласно нескольким примерам осуществления и согласно традиционным способам автокаталитического или химического осаждения активированный образец пропантанта может быть покрыт металлом и сплавами металлов при помощи различных методов.

После активации 302 субстрат может быть погружен, опущен в раствор для нанесения покрытия путем химического осаждения 303 металла или раствор может быть распылен на субстрат или другим способом приведен с ним в контакт для получения электропроводящего пропантанта 311. Раствор для нанесения покрытия может быть нагрет до температуры от приблизительно 35°C, приблизительно 45°C, приблизительно 55°C, приблизительно 65°C или от приблизительно 75 до приблизительно 85°C, приблизительно 95°C, приблизительно 105°C или приблизительно 120°C или выше. Согласно одному или не-

скольким вариантам осуществления раствор для нанесения покрытия может представлять собой или содержать кислотный, никельсодержащий раствор 312 с высоким содержанием фосфора (приблизительно от 5 до 12 мас.% фосфора по весу от полученной в результате пленки из никель-фосфорного сплава). Раствор с высоким содержанием фосфора может предусматривать, например, водный раствор, который включает в себя соль никеля и фосфор-содержащий восстановитель, такой как гипофосфит натрия, в присутствии солей, таких как цитрат натрия и ацетат натрия. pH раствора с высоким содержанием фосфора для нанесения покрытия может составлять от приблизительно 2, приблизительно 3, приблизительно 3,5, приблизительно 4 или от приблизительно 4,5 до приблизительно 5, приблизительно 5,5, приблизительно 6 или приблизительно 6,5.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления раствор для нанесения покрытия может представлять собой щелочной, никельсодержащий раствор 313 с низким содержанием фосфора (приблизительно от >1 до приблизительно 4,9 мас.% фосфора по весу от полученной в результате пленки из никель-фосфорного сплава). pH щелочного раствора 313 для нанесения покрытия с низким содержанием фосфора может составлять от приблизительно 7, приблизительно 7,5, приблизительно 8, приблизительно 8,5 или от приблизительно 9 до приблизительно 10, приблизительно 10,5, приблизительно 11, приблизительно 12 или приблизительно 13 или выше. Щелочной раствор 313 для нанесения покрытия может хелатировать свободные ионы никеля, чтобы предотвратить способность раствора реагировать с палладием, что может происходить при расходовании палладиевого раствора, и тем самым обеспечить предпочтительную реакционную среду для материалов с большой площадью поверхности, таких как керамический проппант. Для щелочных растворов для нанесения покрытия могут потребоваться относительно долгие периоды времени нанесения покрытия, но это может привести к образованию более тонких непрерывных покрытий с более высокой проводимостью, которые могут улучшить обнаружение электромагнитными способами. Специалистам в данной области техники будет понятно, что может быть применен любой традиционный раствор для нанесения покрытия путем химического осаждения никеля, меди, серебра или золота в любом диапазоне pH, например, такие растворы доступны для приобретения в таких фирмах, как Metal-Chem, Enthone, Uyemura, Transene или Caswell. В одном или нескольких примерах осуществления раствор для нанесения покрытия может представлять собой или содержать в качестве восстановителя щелочной формальдегид 314, содержащий медь. Согласно одному или нескольким примерам осуществления раствор для нанесения покрытия путем химического осаждения может содержать благородные металлы 315, такие как серебро, золото и платина. Например, раствор для нанесения покрытия может представлять собой или содержать раствор нитрата серебра.

Электропроводящий проппант 311 может иметь любую подходящую толщину пленки электропроводящего материала, осажденного на его наружных поверхностях. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления пленка электропроводящего материала может иметь толщину от приблизительно 10 нм, приблизительно 50 нм, приблизительно 100 нм, приблизительно 250 нм или от приблизительно 400 нм до приблизительно 500 нм, приблизительно 600 нм, приблизительно 700 нм, приблизительно 800 нм, приблизительно 900 нм, приблизительно 1000 нм, приблизительно 1200 нм, приблизительно 1500 нм, приблизительно 2500 нм или приблизительно 3500 нм или больше, когда ее по существу равномерно наносят на проппант для получения электропроводящего керамического проппанта 311. Согласно одному или нескольким примерам осуществления толщина по существу равномерного покрытия электропроводящим материалом может составлять от приблизительно 50 до приблизительно 150 нм, от приблизительно 400 до приблизительно 600 нм, от приблизительно 500 до приблизительно 1200 нм, от приблизительно 550 до приблизительно 700 нм, от приблизительно 750 до приблизительно 1200 нм или от приблизительно 750 до приблизительно 1000 нм.

Электропроводящий материал может быть также включен в состав смолы. Керамический проппант или природные пески могут быть покрыты смолой, содержащей электропроводящий материал, например металлические кластеры, чешуйки металла, гранулы металла, металлический порошок, металлоиды, наночастицы металла, квантовые примеси, углеродные нанотрубки, бакминстерфуллерены и другие подходящие электропроводящие материалы с целью получения содержащего электропроводящий материал проппанта, который может быть обнаружен электромагнитными средствами. Способы покрытия смолы проппантов и природных песков широко известны специалистам в данной области техники. Например, подходящий процесс покрытия с растворителем описан в патенте США № 3929191, выданном Graham et al., раскрытие которого полностью включено в настоящий документ посредством ссылки. Другие подходящие способы, такие как способ, описанный в патенте США № 3492147, выданном Young et al., раскрытие которого полностью включено в настоящий документ посредством ссылки, предусматривают покрытие субстрата в виде частиц жидким некатализованным смолистым составом, который характеризуется способностью экстрагировать катализатор или отвердитель из неводного раствора. Также подходящая процедура покрытия горячим расплавом для применения новолачной фенолоформальдегидной смолы описана в патенте США № 4585064, раскрытие которого полностью включено в настоящий документ посредством ссылки. Специалистам в данной области техники будут известны другие подходящие способы покрытия смолы проппантов и природных песков. Электропроводящий проппант 311 может обладать любой подходящей электропроводностью. Согласно одному или нескольким вариантам осуществ-

ления пачка электропроводящего проппанта 311 обладает электропроводностью, составляющей по меньшей мере приблизительно 1 сименс на метр (См/м), по меньшей мере приблизительно 5 См/м, по меньшей мере приблизительно 15 См/м, по меньшей мере приблизительно 50 См/м, по меньшей мере приблизительно 100 См/м, по меньшей мере приблизительно 250 См/м, по меньшей мере приблизительно 500 См/м, по меньшей мере приблизительно 750 См/м, по меньшей мере приблизительно 1000 См/м, по меньшей мере приблизительно 1500 См/м или по меньшей мере приблизительно 2000 См/м. Электропроводность пачки электропроводящего проппанта 311 может также составлять от приблизительно 10 См/м, приблизительно 50 См/м, приблизительно 100 См/м, приблизительно 500 См/м, приблизительно 1000 См/м или от приблизительно 1500 См/м до приблизительно 2000 См/м, приблизительно 3000 См/м, приблизительно 4000 См/м, приблизительно 5000 См/м или приблизительно 6000 См/м. Пачка электропроводящего проппанта 311 может обладать любым подходящим удельным сопротивлением. Согласно одному или нескольким примерам осуществления, пачка электропроводящего проппанта 311 может обладать удельным сопротивлением, составляющим менее 100 Ом·см, менее 80 Ом·см, менее 50 Ом·см, менее 25 Ом·см, менее 15 Ом·см, менее 5 Ом·см, менее 2 Ом·см, менее 1 Ом·см, менее 0.5 Ом·см или менее 0.1 Ом·см.

Согласно одному или нескольким примерам осуществления повышение нагрузки или давления на пачку электропроводящего проппанта 311 в 2 раза, 5 раз или 10 раз может повысить электропроводность пачки электропроводящего проппанта 311 по меньшей мере приблизительно на 50%, по меньшей мере приблизительно на 75%, по меньшей мере приблизительно на 100%, по меньшей мере приблизительно на 150% или по меньшей мере приблизительно на 200%. Согласно одному или нескольким примерам осуществления повышение нагрузки или давления на пачку электропроводящего проппанта 311 в 2 раза, 5 раз или 10 раз может снизить удельное сопротивление пачки электропроводящего проппанта 311 от приблизительно на 1%, приблизительно на 2% или приблизительно от 5% до приблизительно 10%, приблизительно 15% или приблизительно 25%.

Как видно из фиг. 4, керамическое сырье пропускают через дробилку 105 и подают в мешалку 110, где керамическое сырье, воду, диспергирующий агент и/или реагент для регулирования уровня pH смешивают до формирования пульпы. Из мешалки 110 пульпу подают в резервуар 115, где пульпу непрерывно перемешивают и добавляют связующее вещество. Из резервуара 115 пульпу подают в теплообменник 120, который нагревает пульпу до требуемой температуры. Из теплообменника 120 пульпу подают в насосную систему 125, которая подает пульпу в флюидизатор 430. Флюидизатор 430 может представлять собой любую традиционную конструкцию, такую как описана в настоящем документе. Например, флюидизатор 430 может представлять собой такое же устройство, как флюидизатор 130, или быть аналогичным ему. Во флюидизаторе 430 может быть предусмотрена по меньшей мере одна распылительная форсунка 132 (на фиг. 4 показаны три распылительные форсунки 132). Флюидизатор 430 может также предусматривать распылительные форсунки 432 (на фиг. 4 показаны две распылительные форсунки 432), причем форсунка также представляет собой форсунку традиционной конструкции. Флюидизатор 430 дополнительно предусматривает слой 134 частиц, лежащий на решетке 136, через которую может проходить горячий воздух. Пульпу разбрызгивают под давлением через распылительные форсунки 132 и брызги пульпы покрывают затравки с образованием зеленых окатышей, которые по существу округлые и сферические и/или пульпа может самокристаллизоваться на своей собственной затравке. Зеленые окатыши, сформированные флюидизатором 430, могут накапливаться в слое 134 частиц. Распылительные форсунки 432 могут орошать зеленые окатыши активирующим раствором на линии 434 во флюидизаторе 430 и в слое 134 частиц для получения активированных зеленых окатышей. Активирующий раствор на линии 434 может представлять собой раствор с содержанием водной фазы или раствор с содержанием органической фазы. Например, активирующий раствор на линии 434 может представлять собой или содержать любой активирующий раствор, раскрытый в настоящем документе. Согласно одному или нескольким примерам осуществления в активирующем растворе на линии 434 могут быть предусмотрены металлы, например алюминий, олово, цинк, железо, медь, серебро, никель, золото, платина, палладий, родий и т.п. Согласно одному или нескольким примерам осуществления активирующий раствор на линии 434 может активировать зеленые окатыши путем присоединения к поверхностям зеленых окатышей каталитически активного материала, такого как палладий или серебро. Активирующий раствор на линии 434 может также представлять собой или содержать одну или несколько солей палладия, таких как хлористый палладий или хлорпалладат аммония, и/или нитрат серебра. Активирующий раствор на линии 434 может содержать соль палладия в концентрации от приблизительно 0,1 мг/л $Pd^{0,1+}$, приблизительно 0,5 мг/л, приблизительно 1 мг/л, приблизительно 5 мг/л, приблизительно 10 мг/л, или от приблизительно 20 мг/л до приблизительно 30 мг/л, приблизительно 35 мг/л, приблизительно 40 мг/л, приблизительно 50 мг/л или приблизительно 100 мг/л или больше. Активирующий раствор на линии 434 может также содержать восстановитель или сенсibilизатор. Восстановитель может представлять собой или содержать соль олова, такую как хлористое олово. Согласно одному или нескольким примерам осуществления активирующий раствор на линии 434 не содержит восстановителя. Согласно одному или нескольким примерам осуществления активирующий раствор на линии 434 может представлять собой или содержать

активирующий раствор 305, раствор 306 ускорителя и/или коллоидную суспензию 307 активатора и сенсибилизатора. Согласно одному или нескольким примерам осуществления активирующий раствор может предусматривать палладий(II) (Pd^{2+}), олово(IV) (Sn^{2+}), элементарное железо и/или железо(II). В непрерывном способе активированные зеленые окатыши, сформированные во флюидизаторе 430, извлекают через выходное отверстие 140 по сигналу об уровне продукта в слое 134 частиц во флюидизаторе 430, с тем чтобы поддерживать данную толщину слоя частиц. Поворотный клапан 150 пропускает активированные зеленые окатыши, извлеченные из флюидизатора 430, на транспортер 155, который подает активированные зеленые окатыши к системе 160 сортировки, где активированные зеленые окатыши разделяют на одну или несколько фракций, например слишком крупную фракцию, продуктовую фракцию и слишком мелкую фракцию. Слишком крупная фракция, выходящая из сортировочной установки 160, содержит те активированные зеленые окатыши, которые крупнее требуемого размера продукта. Согласно непрерывному способу слишком крупные активированные зеленые окатыши могут быть повторно использованы в резервуаре 115, где по меньшей мере некоторые слишком крупные активированные зеленые окатыши могут быть измельчены и смешаны с пульпой в резервуаре. Согласно другому варианту слишком крупные активированные зеленые окатыши могут быть измельчены и повторно использованы в слое 134 частиц флюидизатора 430. Слишком мелкая фракция, выходящая из системы 160 сортировки, содержит те активированные зеленые окатыши, которые мельче требуемого размера продукта. Согласно непрерывному способу эти активированные зеленые окатыши могут быть повторно использованы во флюидизаторе 430, куда они могут быть поданы через входное отверстие 162 в качестве затравок или в качестве вторичного питания флюидизатора 430.

Продуктовая фракция, выходящая из системы 160 сортировки, содержит те активированные зеленые окатыши, которые имеют требуемый размер продукта. Эти активированные зеленые окатыши отправляют в устройство 165 подготовки к спеканию, например в обжиговую печь, где активированные зеленые окатыши высушивают или прокаливают перед спеканием. Согласно некоторым вариантам осуществления активированные зеленые окатыши высушивают до содержания влаги менее чем приблизительно 18% по весу или менее чем приблизительно 15% по весу, приблизительно 12% по весу, приблизительно 10% по весу, приблизительно 5% по весу или приблизительно 1% по весу для получения высушенных зеленых окатышей.

Высушенные зеленые окатыши могут содержать металл(ы)-активаторы и/или каталитически активный материал(ы). Например, высушенные зеленые окатыши могут содержать палладий, железо, серебро и т.п. Согласно одному или нескольким примерам осуществления высушенные зеленые окатыши могут содержать металлический палладий (Pd^0), олово(IV) (Sn^{4+}), оксид железа(II), оксид железа(II, III) и/или оксид железа(III). Например, когда активирующий раствор 305 содержит палладий(II), палладий(II) восстанавливается на поверхности зеленых окатышей до металлического палладия ($\text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^0$), и когда активирующий раствор 305 содержит олово(II), олово(II) при окислении до олова(IV) ($\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$) может способствовать восстановлению палладия на поверхности зеленых окатышей. Согласно одному или нескольким примерам осуществления приблизительно 1 мас.%, приблизительно 2 мас.%, приблизительно 4 мас.%, приблизительно 8 мас.%, приблизительно 15 мас.%, приблизительно 30 мас.% или от приблизительно 40 до приблизительно 60 мас.%, приблизительно 70 мас.%, приблизительно 80 мас.%, приблизительно 90 мас.%, приблизительно 95 мас.% или приблизительно 99 мас.% каталитически активного материала может оказаться на внешних поверхностях зеленых окатышей в обжиговой печи.

После высушивания и/или прокаливания зеленые окатыши подают в устройство 170 спекания, в котором зеленые окатыши спекают в течение времени, достаточного, чтобы обеспечить выход спеченных, по существу округлых и сферических частиц, имеющих один или несколько из требуемых кажущихся удельных весов, объемных весов и прочностей на раздавливание. Согласно другому варианту устройство 165 подготовки к спеканию может быть исключено, если устройство 170 спекания может обеспечить достаточные условия для обжига и/или сушки, а затем достаточные условия для спекания.

После того как спеченные окатыши выходят из устройства 170 спекания, их могут дополнительно сортировать по размеру и тестировать с целью контроля качества. С целью ограничения объема окисления зеленых окатышей или предотвращения дальнейшего окисления каталитически активных зеленых окатышей также может быть применено спекание в инертной атмосфере. Способы замещения богатой кислородом атмосферы в устройстве спекания инертным газом, таким как аргон, азот или гелий, широко известны специалистам в данной области техники. Как правило, кислород могут замещать инертным газом таким образом, что в атмосфере спекания остается 0,005% кислорода или меньше.

После изготовления каталитически активных зеленых окатышей и согласно некоторым вариантам осуществления настоящего изобретения в установке 175 для нанесения покрытия на спеченные окатыши или пропанты наносят покрытие из электропроводящего материала. Например, спеченные окатыши или пропанты, извлеченные из устройства 170 спекания, могут подавать в установку 175 для нанесения покрытия, причем пропанты погружают в раствор для нанесения покрытия, раскрытый в настоящем документе, который может предусматривать температуру приблизительно от 55 до 95°C или приблизительно от 25 до 65°C. Погружение на период от приблизительно 1 до приблизительно 30 мин может да-

вать пленку никеля толщиной в диапазоне от приблизительно 0,05 мкм, приблизительно 0,1 мкм, приблизительно 0,25 мкм или приблизительно 0,5 мкм до приблизительно 1 мкм, приблизительно 2 мкм, приблизительно 3 мкм или приблизительно 5 мкм или больше, осажденную на поверхности субстрата. Раствор для нанесения покрытия могут непрерывно пополнять для поддержания постоянной концентрации химиката для нанесения покрытия в установке 175 для нанесения покрытия, или наоборот, он может существенно истощаться по мере того, как реагент для нанесения покрытия осаждается на субстрате, посредством чего регулируют толщину пленки металла. Электропроводящий проппант могут извлекать из установки 175 для нанесения покрытия по линии 180.

Как видно из фиг. 5 и 6, пульпу из керамического сырья формируют в мешалке 110 и подают в резервуар 115, где пульпу непрерывно перемешивают и добавляют связующее вещество. Из резервуара 115 пульпу подают в теплообменник 120, а затем в насосную систему 125, которая подает пульпу в флюидизатор 130 с целью получения зеленых окатышей. Зеленые окатыши, сформированные во флюидизаторе 130, затем извлекают через выходное отверстие 140. Зеленые окатыши, извлеченные из выходного отверстия 140, перед спеканием вступают в контакт с активирующим раствором, раскрытым в настоящем документе, любым подходящим способом и на любое подходящее время с целью получения активированных зеленых окатышей. Согласно системе на фиг. 5, зеленые окатыши, выходящие через поворотный клапан 150, могут любым подходящим способом контактировать на линии 505 с активирующим раствором, раскрытым в настоящем документе. Например, активирующий раствор на линии 502 могут разбрызгивать или другим способом орошать им зеленые окатыши, выходящие из поворотного клапана 150, с целью получения активированных зеленых окатышей. Зеленые окатыши, выходящие из поворотного клапана 150, могут также контактировать с жидким потоком или ванной активирующего раствора с целью получения активированных зеленых окатышей. Активированные окатыши затем могут быть поданы на транспортер 155. Согласно одному или нескольким примерам осуществления (не показаны) для получения активированных зеленых окатышей активирующий раствор может орошать зеленые окатыши по мере их выхода с транспортера и/или нахождения в системе 160 сортировки. Активированные зеленые окатыши, имеющие размер продукта, извлекают из системы 160 сортировки и направляют в устройство 165 подготовки к спеканию и/или устройство 170 спекания с тем, чтобы получить окисленные зеленые окатыши и/или проппанты. Согласно системе на фиг. 6 зеленые окатыши, имеющие размер продукта и выходящие из системы 160 сортировки, могут контактировать с активирующим раствором на линии 602. Согласно одному или нескольким примерам осуществления продуктовая фракция, выходящая из системы 160 сортировки, содержит те зеленые окатыши, которые имеют требуемый размер продукта. Эти зеленые окатыши могут контактировать с активирующим раствором любым подходящим способом. Например, активирующий раствор на линии 602 могут разбрызгивать или другим способом орошать им зеленые окатыши, имеющие требуемый размер продукта, с целью получения активированных зеленых окатышей. Зеленые окатыши, имеющие требуемый размер продукта, могут также контактировать с жидким потоком или ванной активирующего раствора с целью получения активированных зеленых окатышей. Активированные зеленые окатыши направляют в устройство 165 подготовки к спеканию и/или устройство 170 спекания с тем, чтобы получить окисленные зеленые окатыши и/или проппанты.

Согласно некоторым вариантам осуществления настоящего изобретения на проппанты, изготовленные в соответствии с системами на фиг. 5 и 6, наносят покрытие из электропроводящего материала. Например, спеченные окатыши или проппанты, извлеченные из устройства 170 спекания, могут подавать в установку 175 для нанесения покрытия и погружают в находящийся в нем раствор для нанесения покрытия, который может предусматривать температуру приблизительно от 55 до 95°C или приблизительно от 25 до 65°C. Погружение на период от приблизительно 1 до приблизительно 30 мин может давать пленку никеля толщиной в диапазоне от приблизительно 0,05 мкм, приблизительно 0,1 мкм, приблизительно 0,25 мкм или приблизительно 0,5 мкм до приблизительно 1 мкм, приблизительно 2 мкм, приблизительно 3 мкм или приблизительно 5 мкм или больше, осажденную на поверхности субстрата. Раствор для нанесения покрытия могут непрерывно пополнять с целью поддержания постоянной концентрации химиката для нанесения покрытия, или наоборот, он может существенно истощаться по мере того, как реагент для нанесения покрытия осаждается на субстрате, посредством чего регулируют толщину пленки металла и в результате получают электропроводящий проппант. Электропроводящий проппант могут извлекать из установки 175 для нанесения покрытия по линии 180.

Согласно системе на фиг. 7 спеченные окатыши или проппанты, извлеченные из устройства 170 спекания по линии 171, могут контактировать с активирующим раствором для получения активированного проппанта. Например, проппанты могут подавать по линии 171 в охладитель 172 проппанта, в котором активирующий раствор применяют к проппанту любым подходящим способом с целью получения охлажденного активированного проппанта на линии 174. Например, активирующий раствор могут разбрызгивать на проппанты в охладителе 172 проппанта на линии 174 через одну или несколько разбрызгивающих форсунок (не показаны), расположенных внутри охладителя 172 проппанта, с целью получения охлажденного активированного проппанта на линии 174. Охладитель 172 проппанта может представлять собой или содержать вращающийся охладитель. Вращающийся охладитель могут располагать рядом с устройством 170 спекания. Охладитель 172 проппанта может работать при температуре от при-

близительно 0 до приблизительно 500°C, от приблизительно 25 до приблизительно 250°C или от приблизительно 50 до приблизительно 150°C в течение периода времени от приблизительно 5 с, приблизительно 15 с, приблизительно 30 с или приблизительно 1 мин до приблизительно 5 мин, приблизительно 10 мин, приблизительно 20 мин или приблизительно 90 мин.

Согласно некоторым вариантам осуществления настоящего изобретения на пропанты, изготовленные в соответствии с системами на фиг. 5-7, наносят покрытие из электропроводящего материала. Например, спеченные окатыши или пропанты, извлеченные из устройства 170 спекания и/или охладителя 172 пропанта могут подавать в установку 175 для нанесения покрытия и погружать в находящийся в нем раствор для нанесения покрытия, который может предусматривать температуру приблизительно от 55 до 95°C или приблизительно от 25 до 65°C. Погружение на период от приблизительно 1 до приблизительно 30 мин может давать пленку никеля толщиной в диапазоне от приблизительно 0,05 мкм, приблизительно 0,1 мкм, приблизительно 0,25 мкм или приблизительно 0,5 мкм до приблизительно 1 мкм, приблизительно 2 мкм, приблизительно 3 мкм или приблизительно 5 мкм или больше, осажденную на поверхности субстрата. Раствор для нанесения покрытия могут непрерывно пополнять с целью поддержания постоянной концентрации химиката для нанесения покрытия, или наоборот, он может существенно истощаться по мере того, как реагент для нанесения покрытия осаждается на субстрате, посредством чего регулируют толщину пленки металла и в результате получают электропроводящий пропант. Электропроводящий пропант могут извлекать из установки 175 для нанесения покрытия по линии 180. Согласно одному или нескольким примерам осуществления, зеленые окатыши и/или спеченные пропанты могут подготавливать при помощи подготовительного раствора, раскрытого в настоящем документе, на любой стадии перед контактом с активирующим раствором. Например, зеленые окатыши и/или пропанты могут контактировать с подготовительным раствором во флюидизаторе 130, 430 с целью получения подготовленных зеленых окатышей. Подготовленные зеленые окатыши и/или пропанты затем могут контактировать с активирующим раствором согласно системам на фиг. 5-7. Например, подготовительный раствор может контактировать с зелеными окатышами с целью получения подготовленных зеленых окатышей во время, перед или после подачи на транспортер 155, систему 160 сортировки, устройство 165 подготовки к спеканию и/или устройство 170 спекания. Подготовительный раствор могут применять к зеленым окатышам и/или пропантам любым подходящим способом. Например, подготовительный раствор могут разбрызгивать или другим способом орошать им зеленые окатыши и/или пропанты. Согласно другому примеру, зеленые окатыши и/или пропанты могут контактировать с жидким потоком или ванной подготовительного раствора с целью получения подготовленных зеленых окатышей.

На фиг. 8 представлена схематическая иллюстрация системы отливки капель для получения по существу округлых и сферических частиц из пульпы, как описано в настоящем документе. Как видно из фиг. 8, керамическое сырье пропускают через дробилку 105 и подают в мешалку 110, где керамическое сырье, воду, диспергирующий агент и/или реагент для регулирования уровня pH смешивают, пока не сформируется пульпа. Из мешалки 110 пульпу подают в резервуар 115, где пульпу непрерывно перемешивают и добавляют связующее вещество. Из резервуара 115 пульпу подают в теплообменник 120, который нагревает пульпу до требуемой температуры. Из теплообменника 120 пульпу подают в насосную систему 125, которая подает пульпу в расходный резервуар 702. Форсунка 704 получает пульпу из расходного резервуара 704, содержащего керамическое сырье, которое находится во взвешенном состоянии в воде или любом другом подходящем водном растворе. Источник давления (не показан) подает давление к расходному резервуару 702, которое заставляет пульпу течь с заданной скоростью через форсунку 704 с образованием капель. Ниже форсунки 704 находится емкость 706 для коагуляции, в которую падают капли. Вибратор (не показан) соединен с форсункой 704, его применяют для подачи импульсов давления на форсунку или непосредственно на пульпу, текущую к форсунке 704. В результате вибрация потока пульпы через форсунку 704 приводит к тому, что поток, выходящий из форсунки 704, разделяется на капли одинакового размера по мере падения капель из форсунки 704 и в атмосферу, окружающую форсунку 704. Окружающая атмосфера может предусматривать любую подходящую газообразную среду, такую как воздух или азот. Во время падения капель в направлении емкости 706 для коагуляции под действием поверхностного натяжения капли превращаются в сферы. Затем эти падающие капли или сферы контактируют с поверхностью коагуляционной жидкости, которая содержится в емкости 706 для коагуляции. В коагуляционной жидкости капли затвердевают и образуют зеленые окатыши. Зеленые окатыши, образовавшиеся в сосуде для коагуляции, образуются, таким образом, без необходимости зольгель реакции, зоны падения без химически активного газа, вспененного слоя химически активной жидкости или химически активной жидкости, направляемой на капли перед их попаданием в ванну с химически активной жидкостью.

Пульпа в расходном резервуаре 702 может иметь любое подходящее содержание твердой фазы. Содержание твердой фазы в пульпе может находиться в диапазоне от приблизительно 15%, приблизительно 20%, приблизительно 25% или от приблизительно 35% до приблизительно 55%, приблизительно 65%, приблизительно 75% или приблизительно 85%. В одном или нескольких примерах осуществления содержание твердой фазы может составлять от приблизительно 25 до приблизительно 75%. Вязкость пульпы может составлять от приблизительно 1, приблизительно 10, приблизительно 25, приблизительно

50, приблизительно 100 или от приблизительно 250 до приблизительно 500, приблизительно 750, приблизительно 1000, приблизительно 2500 сантипуаз (сП) или больше. Регулирование вязкости пульпы может способствовать улучшению формирования капель и формирования сферических частиц. Вязкость пульпы могут оптимизировать или настраивать путем выбора типа реагента и/или концентрации реагента. Оптимизация типа и концентрации диспергирующего агента также может понижать вязкость пульпы. Диспергирующие агенты могут выбирать на основании цены, доступности и эффективности понижения вязкости выбранной пульпы. К диспергирующим агентам, которые могут применять для понижения вязкости пульпы, относят силикат натрия, аммонийполикрилат, полиметакрилат натрия, цитрат натрия, полисульфонат натрия и гексаметафосфат.

Пульпа в расходном резервуаре 702 может также содержать любой подходящий реагент, который будет вступать в реакцию с компонентой коагуляционной жидкости в емкости 706 с целью коагуляции для формирования полутвердого или нерастворимого соединения. Этот реагент может представлять собой или содержать текучие среды моносахарида, дисахарида, полисахарида, лимонной кислоты, метилцеллюлозы, поливинилового спирта, поливинилацетата или бората либо любую их комбинацию или смесь. Согласно одному или нескольким примерам осуществления реагент представляет собой полисахарид, такой как альгинат натрия. Альгинат натрия представляет собой природный полисахарид, который растворим в воде в виде натриевой соли, но образует связи между цепями для формирования геля в виде кальциевой соли.

Согласно одному или нескольким примерам осуществления реагент может представлять собой или содержать любой подходящий полимер или сополимер при помощи механизма двухвалентного обмена. Реагент может представлять собой или содержать поли(этиленоксид), сополимеры этилена и винилацетата, полимеры и сополимеры карбоновой кислоты, полимеры и сополимеры соли акриловой кислоты и полимеры и сополимеры метакрилата. Согласно одному или нескольким примерам осуществления реагент может представлять собой или содержать любой подходящий двухвалентный полимер или сополимер. Согласно одному или нескольким примерам осуществления реагент может представлять собой или содержать поли(малеиновую кислоту) (РМА), поли(акриловую кислоту) (РАА) или любую их комбинацию. Например, реагент может представлять собой или содержать сополимер РМА:РАА. Пульпа может содержать реагент в любых подходящих количествах. Концентрация реагента в пульпе может составлять приблизительно 0,01 мас.%, приблизительно 0,05 мас.%, приблизительно 0,1 мас.%, приблизительно 0,25 мас.%, приблизительно 0,5 мас.%, приблизительно 0,8 мас.%, приблизительно 1,2 мас.% или от приблизительно 1,5 до приблизительно 1,8 мас.%, приблизительно 2 мас.%, приблизительно 2,5 мас.%, приблизительно 3 мас.%, приблизительно 4 мас.%, приблизительно 5 мас.%, приблизительно 6 мас.% или приблизительно 8 мас.%. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления концентрация реагента в пульпе может составлять от приблизительно 0,2 до приблизительно 4 мас.%, от приблизительно 0,4 до приблизительно 2,8 мас.%, от приблизительно 0,6 до приблизительно 2,4 мас.%, от приблизительно 0,8 до приблизительно 1,8 мас.% или от приблизительно 1,2 до приблизительно 1,6 мас.%. Емкость 706 для коагуляции может содержать коагуляционную жидкость, которая превращает в гель химический реагент в пульпе. Другими словами, коагуляционная жидкость может содержать любой подходящий коагулянт, который преобразует реагент в гель. Коагулянт может представлять собой или содержать любое катионное вещество, подходящее для ионного обмена с реагентом. Коагулянт может представлять собой или содержать двухвалентное, трехвалентное катионное вещество или катионное вещество с большей валентностью. Согласно одному или нескольким примерам осуществления коагулянт может представлять собой или содержать одну или несколько солей кальция, магния, стронция, алюминия и/или железа. Например, коагулянт может представлять собой или содержать одну или несколько солей, среди которых хлорид кальция, хлорид магния и т.п. Коагуляционная жидкость может представлять собой или содержать водный раствор, содержащий коагулянт. Коагуляционная жидкость может содержать коагулянт в концентрации приблизительно 0,01 мас.%, приблизительно 0,05 мас.%, приблизительно 0,1 мас.%, приблизительно 0,5 мас.%, приблизительно 1 мас.%, приблизительно 2 мас.% или от приблизительно 4 до приблизительно 6 мас.%, приблизительно 8 мас.%, приблизительно 10 мас.%, приблизительно 15 мас.% или приблизительно 20 мас.% или больше. Согласно одному или нескольким примерам осуществления, коагуляционная жидкость для альгината натрия представляет собой раствор хлорида кальция с уровнями концентрации от 0,5 до 10% по весу.

Согласно одному или нескольким примерам осуществления коагуляционная жидкость в емкости 706 для коагуляции может содержать коагулянт, восстановитель и/или электропроводящий материал. Согласно одному или нескольким примерам осуществления раскрываемая в настоящем документе пульпа также может содержать восстановитель и/или электропроводящий материал.

Диаметр форсунки 704, вязкость пульпы, состав керамических частиц пульпы, давление подачи пульпы в форсунку, а также частоту и амплитуду вибрации, которые применяют в источнике вибрации, регулируют с целью получения капель требуемого размера. Эти переменные предпочтительно задавать как постоянные значения, поскольку сферы получают путем формирования партии окатышей из материала пропанта. Из окатышей разного размера можно получить разные партии. Предпочтительно, чтобы каждая партия была однородной по размеру (т.е. оставалась на одной сетке, например проходила через

сетку 20 меш, но оставалась на сетке 25 меш). Давление, которое применяют для подачи пульпы в форсунку, регулируют так, чтобы создавать ламинарный поток через форсунку. Давление подачи может составлять от 1 до 50 фунтов/кв. дюйм. Частоту регулируют для каждого набора условий пульпы таким образом, чтобы устанавливать резонанс в потоке пульпы на выходе из форсунки и далее получать сферические капли. Частота может составлять от 10 до 20000 Гц. Для создания одинаковых сферических форм давление и частоту оптимизируют методом последовательных приближений. Амплитуду регулируют с целью улучшения единообразной формы образующихся сферических капель. Расход пульпы через форсунку зависит от диаметра форсунки, давления подачи пульпы и свойств пульпы, таких как вязкость и плотность. Например, для каолиновых и глиноземных пульп, проходящих через форсунки диаметром до 500 мкм, расход на форсунку может составлять от 0,2 до 3 кг/ч, что равно массовому расходу от приблизительно 1 до приблизительно 15 кг/(мм²·ч). Расстояние между форсункой 704 и верхом жидкости в емкости 706 для коагуляции выбирают так, чтобы капли становились сферическими прежде, чем достигнут верха жидкости. Расстояние может составлять от 1 до 20 см, но обычно составляет от 1 до 5 см с тем, чтобы уменьшить искажение формы капли под воздействием поверхности жидкости, посредством чего исключают необходимость применения химически активного газа, слоя пены или направленной по касательной химически активной жидкости прежде, чем капли попадут в емкость 706 для коагуляции. Химический реагент в каплях пульпы вступает в реакцию с коагуляционной жидкостью в емкости 706 для коагуляции, и у капель формируется полутвердая поверхность, которая способствует сохранению сферической формы и предотвращает агломерацию окатышей. Предпочтительно, чтобы время выдержки окатышей в емкости 706 для коагуляции было достаточным и позволяло окатышам стать достаточно твердыми, чтобы предотвратить искажение сферической формы при их удалении и сушке, т.е. в полутвердом состоянии. Согласно некоторым вариантам осуществления окатыши могут падать в раствор коагуляционной жидкости, текущей вертикально снизу вверх так, что осаждение частиц в жидкости будет замедлено с целью увеличения длительности нахождения в емкости 706 для коагуляции.

Зеленые окатыши, сформированные при помощи системы для отливки капель на фиг. 8, могут быть промыты с целью удаления избытков коагулянта и поданы к другим устройствам, где они могут контактировать с подготовительными раствором (растворами) и/или активирующим раствором (растворами), раскрытыми в настоящем документе, с тем, чтобы получить подготовленные и/или активированные зеленые окатыши. Согласно одному или нескольким примерам осуществления зеленые окатыши могут контактировать с активирующим раствором на линии 708 от резервуара или емкости (не показаны) с активирующим раствором. Зеленые окатыши могут контактировать с активирующим раствором любым подходящим способом. Например, активирующий раствор на линии 708 могут разбрызгивать или другим способом орошать им зеленые окатыши с целью получения активированных зеленых окатышей. Зеленые окатыши могут также контактировать с жидким потоком или ванной активирующего раствора с целью получения активированных зеленых окатышей. Согласно одному или нескольким примерам осуществления активированные зеленые окатыши могут высушивать и/или прокалывать в устройстве 165 подготовки к спеканию и затем спекать в устройстве 170 спекания для получения окисленных зеленых окатышей и/или проппанта с содержанием каталитически активного материала.

Окисленные зеленые окатыши или проппанты, извлеченные из устройства 170 спекания, могут подавать в установку 175 для нанесения покрытия и погружают в находящийся в ней раствор для нанесения покрытия, который может предусматривать температуру приблизительно от 55 до 95°C или приблизительно от 25 до 65°C. Погружение на период от приблизительно 1 до приблизительно 30 мин может давать пленку никеля толщиной в диапазоне от приблизительно 0,05 мкм, приблизительно 0,1 мкм, приблизительно 0,25 мкм или приблизительно 0,5 мкм до приблизительно 1 мкм, приблизительно 2 мкм, приблизительно 3 мкм или приблизительно 5 мкм или больше, осажденную на поверхности субстрата. Раствор для нанесения покрытия могут непрерывно пополнять с целью поддержания постоянной концентрации химиката для нанесения покрытия, или наоборот, он может существенно истощаться по мере того, как реагент для нанесения покрытия осаждается на субстрате, посредством чего регулируют толщину пленки металла и в результате получают электропроводящий проппант. Электропроводящий проппант могут извлекать из установки 175 для нанесения покрытия по линии 180.

На фиг. 9 представлена модифицированная версия системы отливки капель с фиг. 8, в которой спеченные окатыши или проппанты извлекают из устройства 170 спекания по линии 171 для приведения в контакт с активирующим раствором в охладителе 172 проппанта с целью получения активированного проппанта на линии 174 из резервуара или емкости (не показано) с активирующим раствором. Например, активирующий раствор могут разбрызгивать на проппанты в охладителе 172 проппанта на линии 174 через одну или несколько разбрызгивающих форсунок (не показаны), расположенных внутри охладителя 172 проппанта, с целью получения охлажденного активированного проппанта на линии 174. Охладитель 172 проппанта может представлять собой или содержать вращающийся охладитель. Активирующий раствор могут напрямую подавать в разбрызгивающую форсунку или комбинировать его с любым подходящим раствором разбавителя, таким как вода, для управления скоростью разбрызгивания, концентрацией спрея, расстоянием разбрызгивания и распределением спрея во вращающемся охладителе. Положение разбрызгивающей форсунки во вращающемся охладителе также может быть выбрано таким, чтобы точ-

но управлять температурой проппанта, который контактирует с активирующим раствором, и, таким образом, скоростью высушивания активирующего раствора на поверхности проппанта. Вращающийся охладитель могут располагать рядом с устройством 170 спекания. Охладитель 172 проппанта может работать при температуре от приблизительно 0 до приблизительно 500°C, от приблизительно 25 до приблизительно 250°C или от приблизительно 50 до приблизительно 150°C, в течение периода времени от приблизительно 5 с, приблизительно 15 с, приблизительно 30 с или приблизительно 1 мин до приблизительно 5 мин, приблизительно 10 мин, приблизительно 20 мин или приблизительно 90 мин. Активированный проппант, извлекаемый из охладителя 172 проппанта по линии 174, могут подавать в установку 175 для нанесения покрытия и погружать в находящийся в ней раствор для нанесения покрытия, который может предусматривать температуру приблизительно от 55 до 95°C или приблизительно от 25 до 65°C. Погружение на период от приблизительно 1 до приблизительно 30 мин может давать пленку никеля толщиной в диапазоне от приблизительно 0,05 мкм, приблизительно 0,1 мкм, приблизительно 0,25 мкм или приблизительно 0,5 мкм до приблизительно 1 мкм, приблизительно 2 мкм, приблизительно 3 мкм или приблизительно 5 мкм или больше, осажденную на поверхности субстрата. Раствор для нанесения покрытия могут непрерывно пополнять с целью поддержания постоянной концентрации химиката для нанесения покрытия, или наоборот, он может существенно истощаться по мере того, как реагент для нанесения покрытия осаждается на субстрате, посредством чего регулируют толщину пленки металла и в результате получают электропроводящий проппант. Электропроводящий проппант могут извлекать из установки 175 для нанесения покрытия по линии 180. Согласно одному или нескольким примерам осуществления зеленые окатыши и/или спеченные проппанты могут обрабатывать в ванне с активирующим раствором, раскрытым в настоящем документе, на любой стадии перед погружением в раствор для нанесения покрытия в установке 175 для нанесения покрытия. Активирующий раствор могут применять к зеленым окатышам и/или проппантам любым подходящим способом. Например, активирующий раствор могут разбрызгивать или другим способом орошать им зеленые окатыши и/или проппанты в соответствии с системами на фиг. 8 и 9. Согласно другому примеру перед погружением в раствор для нанесения покрытия зеленые окатыши и/или проппанты могут контактировать с жидким потоком или ванной активирующего раствора.

Согласно одному или нескольким примерам осуществления зеленые окатыши и/или спеченные проппанты могут подготавливать при помощи подготовительного раствора, раскрытого в настоящем документе, на любой стадии перед контактом с активирующим раствором в соответствии с системами на фиг. 8 и 9. Подготовительный раствор могут применять к зеленым окатышам и/или проппантам любым подходящим способом. Например, подготовительный раствор могут разбрызгивать или другим способом орошать им зеленые окатыши и/или проппанты. Согласно другому примеру зеленые окатыши и/или проппанты могут контактировать с жидким потоком или ванной подготовительного раствора с целью получения подготовленных зеленых окатышей. Согласно одному или нескольким примерам осуществления установка 175 для нанесения покрытия, раскрытая в настоящем документе, может предусматривать одну или несколько разбрызгивающих форсунок (не показаны) с возможностью разбрызгивания или распыления раствора для нанесения покрытия на проппанты любым подходящим способом. Согласно одному или нескольким примерам осуществления установку 175 для нанесения покрытия могут дополнять или заменять на одну или несколько разбрызгивающих форсунок с возможностью разбрызгивать раствор для нанесения покрытия на зеленые окатыши и/или проппанты. Например, разбрызгивающие форсунки могут располагать на любой подходящей стадии любого из способов, проиллюстрированных на фиг. 4-9. Разбрызгивающие форсунки могут разбрызгивать раствор для нанесения покрытия на зеленые окатыши, прокаленные зеленые окатыши, высушенные зеленые окатыши и/или спеченный проппант перед, во время или после устройства 165 подготовки к спеканию и/или устройства 170 спекания.

На фиг. 10 представлена иллюстрация отливочного устройства 800, в котором предусмотрена форсунка 802 для отливки капель, расположенная в подготовительной насадке 804. Форсунка 802 для отливки капель может предусматривать наконечник 810, из которого выходят капли пульпы. Согласно одному или нескольким примерам осуществления, форсунка 802 для отливки капель может представлять собой такую же форсунку, как форсунка 704, или аналогичную ей. Форсунку 802 для отливки капель могут помещать в подготовительную насадку 804 таким образом, что поверхность подготовительной насадки 804 окружает форсунку 802 для отливки капель. Форсунка 802 для отливки капель и подготовительная насадка 804 могут быть соосны друг с другом. Между внутренней поверхностью подготовительной насадки 804 и внешней поверхностью форсунки 802 для отливки капель может существовать промежуток или кольцевое пространство 818. Подготовительная насадка 804 может иметь любую подходящую форму. Например, подготовительная насадка 804 может представлять собой или предусматривать цилиндрическое тело или тело в форме усеченного конуса, имеющее первый конец 808 и второй конец 806. Второй конец 806 подготовительной насадки 804 могут располагать вблизи от наконечника 810 форсунки 802 для отливки капель.

В примере осуществления жидкость, такая как раскрытый в настоящем документе подготовительный раствор (растворы) и/или активирующий раствор (растворы), могут подавать в подготовительную насадку 804 с первого конца 808 в направлении, указанном стрелками 814. Жидкость может образовать

вать 812 на внутренней поверхности подготовительной насадки 804 жидкую пленку, которая течет по меньшей мере через часть кольцевого пространства 818 в направлении ко второму концу 806. Когда жидкая пленка 812 достигает второго конца 806, жидкая пленка приходит в соприкосновение и охватывает капли, выходящие из форсунки 802 для отливки капель, с целью получения капель 816 с покрытием. Капли 816 с покрытием падают и затем попадают в емкость для коагуляции, где капли 816 с покрытием частично отвердевают с образованием активированных и/или подготовленных зеленых окатышей согласно раскрытому в настоящем документе способу (способам) отливки капель.

На фиг. 11 представлена иллюстрация отливочного устройства 900, в котором предусмотрена форсунка 902 для отливки капель, расположенная в подготовительной насадке 904, которая имеет входное отверстие 915. На фиг. 12 представлен вид сверху отливочного устройства 900, где показано входное отверстие 915, тангенциально соединенное с подготовительной насадкой 904. Форсунка 902 для отливки капель может предусматривать наконечник 910, из которого выходят капли пульпы. Согласно одному или нескольким примерам осуществления форсунка 902 для отливки капель может представлять собой такую же форсунку, как форсунки 704, 802 или аналогичную им. Подготовительную насадку 904 могут располагать вокруг форсунки 902 для отливки капель. Форсунка 902 для отливки капель и подготовительная насадка 904 могут быть соосны друг с другом. Между внутренней поверхностью подготовительной насадки 904 и внешней поверхностью форсунки 902 для отливки капель может существовать промежуток или кольцевое пространство 918. Подготовительная насадка 904 может иметь любую подходящую форму. Например, подготовительная насадка 904 может представлять собой или содержать цилиндрическое тело или тело в форме усеченного конуса, имеющее первый конец 908 и второй конец 906. Вторым концом 906 подготовительной насадки 904 могут располагать вблизи от наконечника 910 форсунки 902 для отливки капель. В примере осуществления жидкость, такая как раскрытые в настоящем документе подготовительный раствор (растворы) и/или активирующий раствор (растворы), могут по касательной подавать в подготовительную насадку 904 через входное отверстие 915, которое имеет жидкостное сообщение с подготовительной насадкой 904 вблизи от первого конца 908, в направлении, указанном стрелками 914. Жидкость может образовывать на внутренней поверхности подготовительной насадки 904 жидкую пленку, которая в форме воронки течет по меньшей мере через часть кольцевого пространства 918 в направлении ко второму концу 906, как показано стрелками 912. Когда жидкая пленка достигает второго конца 906, жидкая пленка приходит в соприкосновение и охватывает капли, выходящие из форсунки 902 для отливки капель, с целью получения капель 916 с покрытием. Капли 916 с покрытием падают и затем попадают в емкость для коагуляции, где капли 916 с покрытием частично отвердевают с образованием активированных и/или подготовленных зеленых окатышей согласно раскрытому в настоящем документе способу (способам) отливки капель.

Электромагнитные способы, описанные в настоящем документе, предусматривают подачу электрического тока в землю в трещины на глубине или рядом с ними и измерение электрических и магнитных откликов на поверхности земли или в соседних скважинах/стволах скважин. Описанные в настоящем документе электромагнитные способы обычно используют в обсаженных стволах скважин, таких как скважина 20 на фиг. 13. В частности, обсадная труба 22 проходит в скважине 20, и скважина 20 проходит через геологические пласты 24a-24d и 24f-24i так, что имеет трехмерные компоненты.

На фиг. 14 представлен вид в разрезе добывающей скважины 20, проходящей вертикально вниз через один или несколько геологических слоев 24a-24d и 24f-24i и горизонтально в слое 24i. Несмотря на то что скважины традиционно вертикальные, электромагнитные способы, описанные в настоящем документе, не ограничены применением с вертикальными скважинами. Таким образом, термины "вертикальная" и "горизонтальная" применены в общем смысле при ссылке на скважины с различными ориентациями.

Подготовка добывающей скважины 20 к гидравлическому разрыву может предусматривать бурение ствола 26 до требуемой глубины и затем в некоторых случаях продолжение ствола 26 в горизонтальном направлении так, что ствол 26 имеет любое требуемое соотношение вертикальных и горизонтальных участков. Обсадную трубу 22 могут цементировать 28 в скважине 20, чтобы изолировать ствол 26 от геологических слоев 24a-24d и 24f-24i, как показано на фиг. 14. В обсадной трубе 22 может быть предусмотрено множество перфорационных отверстий 30 и/или скользящих муфт (не показаны). На фиг. 14 показано, что перфорации 30 расположены в горизонтальной части скважины 20, но специалистам в данной области техники будет понятно, что перфорации могут располагать на любой требуемой глубине или горизонтальном расстоянии вдоль ствола 26, но, как правило, в местоположении углеводородосодержащей зоны в геологических слоях 24, которые могут представлять собой один или несколько геологических слоев 24a-24d и 24f-24j. Специалистам в данной области техники будет также понятно, что скважина 20 может не предусматривать обсадной трубы, как в случае скважины с открытым стволом. Углеводородосодержащая зона может содержать нефть и/или газ, а также другие текучие среды и материалы, имеющие свойства псевдожидкости. В углеводородосодержащей зоне в геологических слоях 24a-24d и 24f-24j выполняют гидравлический разрыв путем нагнетания текучей среды в обсадную трубу 22 и через перфорации 30 со скоростями и давлениями, достаточными для создания трещин 32, и затем вносят в текучую среду электропроводящий проппант, который будет сохранять созданные трещины 32 в откры-

том состоянии, когда давление гидроразрыва, примененное для создания трещин 32, будет ослаблено.

Трещины 32 гидроразрыва, показанные на фиг. 14, ориентированы в радиальном направлении от металлической обсадной трубы 22 скважины. Эта ориентация является примером. На практике трещины 32, вызванные гидравлическим разрывом, могут быть ориентированы в радиальном направлении, как на фиг. 14, в латеральном направлении или в направлении, промежуточном между ними. Различные ориентации являются примером и никоим образом не предназначены ограничивать или устанавливать пределы электромагнитных способов, описанных в настоящем документе.

Согласно некоторым вариантам осуществления электромагнитного способа настоящего изобретения, и как схематически показано на фиг. 15, электрический ток проходит по стволу скважины 20 до точки подключения к источнику тока, которую, как правило, будут располагать в пределах 10 м или более (выше или ниже) перфорационных отверстий 30 в обсадной трубе 22, причем электрический ток будет проходить по семижильному изолированному кабелю 34 наподобие тех, что хорошо известны специалистам в данной области техники и широко доступны для приобретения в фирмах Camesa Wire, Rochester Wire and Cable, Inc., WireLine Works, Novametal Group и Quality Wireline & Cable Inc. Согласно другим примерам осуществления изолированный кабель 34 может предусматривать от 1 до 6 жил или 8 и более жил. Канатный утяжелитель 36, подключенный к кабелю 34, контактирует или находится вблизи от обсадной трубы 22, посредством чего обсадная труба 22 скважины становится линейным источником тока, создающим электрическое и магнитное поля. Согласно другому примеру осуществления кабель 34 могут в дополнение или вместо канатного утяжелителя 36 подключать или другим способом соединять с центратором и/или любым подходящим скважинным инструментом. Эти поля взаимодействуют с трещинами 32, содержащими электропроводящий проппант, и порождают вторичное электрическое и магнитное поля, которые будут использованы для обнаружения, определения местонахождения и описания характеристик трещин 32, заполненных проппантом.

Согласно некоторым вариантам осуществления электромагнитного способа настоящего изобретения, и как схематически показано на фиг. 15, силовой блок 40 управления подключен к обсадной трубе 22 кабелем 42 так, что электрический ток подают в скважину 20 гидроразрыва путем прямого подключения обсадной трубы 22 к источнику тока на устье скважины. Согласно одному варианту осуществления, силовой блок 40 управления подключают беспроводным способом при помощи приемника/передатчика 43 к приемнику/передатчику 39, который установлен на аппаратной 41, смонтированной на грузовике. Специалистам в данной области техники будет понятно, что могут также применять другие подходящие способы подачи тока к точке подключения к источнику тока. На фиг. 15-17 схематически показано, что множество датчиков 38 электрического и магнитного поля будут расположены на поверхности земли в виде прямоугольных или других подходящих расстановок, покрывающих участок вокруг скважины 20 гидроразрыва и над ожидаемой трещиной 32. Согласно одному варианту осуществления, датчики 38 подключают беспроводным способом к приемнику/передатчику 39, который установлен на аппаратной 41, смонтированной на грузовике. Максимальный размер расстановки (апертура), как правило, должен составлять по меньшей мере 80% от глубины до трещинной зоны. Датчики 38 будут измерять x , y и z компоненту откликов электрического и магнитного полей. Именно эти отклики будут использовать для определения местоположения и описания характеристик электропроводящего проппанта путем сопоставления с численными моделями и/или инверсии измеренных данных с целью определения источника откликов. Отклики компонент электрического и магнитного поля будут зависеть от: ориентации скважины 20 гидроразрыва, ориентации трещины 32, электропроводности, магнитной проницаемости и диэлектрической проницаемости слоев 24a-24d и 24f-24j, электропроводности, магнитной проницаемости и диэлектрической проницаемости трещины 32, заполненной проппантом, и объема трещины 32, заполненной проппантом. Кроме того, на регистрируемые отклики оказывают влияние электропроводность, магнитная проницаемость и диэлектрическая проницаемость геологических слоев, залегающих между поверхностью и слоями 24a-24d и 24f-24j целевой толщи горных пород. По записанным в поле откликам можно определять характеристики заполненной проппантом трещины 32.

Согласно другому варианту осуществления электрические и магнитные датчики могут располагать в соседних скважинах/стволах скважин.

В зависимости от проводимости среды, окружающей обсадную трубу 22 скважины, по мере прохождения тока обратно к поверхности вдоль обсадной трубы 22 скважины ток может быть или не быть неизменным. Согласно обоим вариантам осуществления, представленным на фиг. 15, вдоль ствола 20 скважины происходят утечки тока, как, например, вдоль пути 50 или 52 и обратно к электрическому заземлению 54, которое установлено на устье скважины. Согласно описанию в заявке на выдачу патента США № 13/206,041, поданной 9 августа 2011 г. и называющейся "Моделирование прохождения тока через обсадную трубу скважины и искусственные трещины", раскрытие которой полностью включено в настоящий документ посредством ссылки, при анализе данных и численном моделировании обсадную трубу скважины представляют как линию передачи, дающую утечку. Численные моделирования показали, что для проводящей земли (проводимость превышает приблизительно 0,05 См/м) ток будет утекать в толщу горных пород, тогда как при проводимости ниже чем приблизительно 0,05 См/м ток вдоль обсадной трубы 22 скважины будет более или менее неизменным. Как показано на фиг. 18A и 18B, для лока-

лизации тока в обсадной трубе 22 скважины могут устанавливать соединения труб или трубные муфты с электрической изоляцией. Согласно варианту осуществления, представленному на фиг. 18А, изолированное соединение могут создавать путем покрытия соприкасающихся поверхностей 60 и 62 соединения материалом 64, обладающим высокой изоляционной способностью, таким как любой из широко известных и доступных для приобретения пластичных материалов или смол, которые обладают высокой изоляционной способностью и которые упругие и гибкие настолько, что прилегают к соединяемым поверхностям и остаются на месте между соединяемыми поверхностями. Согласно описанию в патенте США № 2940787, раскрытие которого полностью включено в настоящий документ посредством ссылки, к таким пластичным материалам или смолам относят эпоксидные смолы, фенольные смолы, резиновые смеси и алкидные смолы и различные их комбинации. К дополнительным материалам относят полиэфиримид и модифицированный полифениленоксид. Согласно варианту осуществления, представленному на фиг. 18В, соприкасающиеся концы 70 и 72 соединения контактируют посредством муфты 74 обсадной трубы с электрической изоляцией. Такое представление линии передачи способно работать в различных вариантах обсадных труб скважины, таких как только вертикальные, наклонные скважины, вертикальные и горизонтальные участки обсадной трубы, и единичные или множественные изоляционные прокладки.

Обнаружение, определение местоположения или описание характеристик электропроводящего проппанта в трещинах будет зависеть от нескольких факторов, к которым, помимо прочего, относят чистую электропроводность трещин, объем трещин, электропроводность, магнитную проницаемость и диэлектрическую проницаемость среды, которая окружает трещины и находится между трещинами и установленными на поверхности датчиками. Чистая электропроводность трещин означает комбинацию электропроводности трещин, проппанта и текучих сред, когда все они находятся под землей, за вычетом электропроводности толщ горных пород земли в отсутствие трещин, проппанта и текучих сред. Кроме того, суммарная электропроводность заполненных проппантом трещин представляет собой комбинацию электропроводности, возникшей при образовании трещин, плюс электропроводность нового/модифицированного проппанта, плюс электропроводность текучих сред, плюс электрокинетические эффекты движения текучих сред через пористое тело, такое как пачка проппанта. Объем очень упрощенной трещины с геометрической формой в виде плоскости определяют путем умножения высоты на длину и на ширину (то есть, зазор) трещины. Для численных моделей могут применять трехмерный (3D) конечно-разностный электромагнитный алгоритм решения электромагнитных уравнений Максвелла. Для того, чтобы на поверхности Земли можно было обнаружить электромагнитный отклик заполненных проппантом трещин на глубине, чистая проводимость трещин, умноженная на объем трещин в одной расчетной ячейке конечно-разностной сетки, должна быть больше чем приблизительно 100 См^2 для модели сланцев типа Барнетт, где суммарный объем трещин составляет приблизительно 38 м^3 . В модели сланцев Барнетт глубина трещин составляет 2000 м. Эти требования к численным моделям могут быть приведены к свойствам при применении на месторождениях, где толщи горных пород отличаются от сланцев Барнетт.

Распространение и/или рассеяние электромагнитных волновых полей через трехмерную (3D) геологическую среду описывается электромагнитными уравнениями Максвелла.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения для определения местоположения пачки проппанта измеренные трехмерные компоненты откликов электрического и магнитного поля могут анализировать при помощи способов построения изображения, например, алгоритма инверсии на основе уравнений Максвелла и электромагнитной миграции и/или голографии. Инверсия измеренных данных для определения местоположения пачки проппанта предусматривает настройку параметров модели среды, которая включает в себя, помимо прочего, местоположение проппанта в трещине или трещинах и чистую электропроводность трещины с целью получения наилучшего соответствия с расчетами по прямой модели откликов для предполагаемой модели среды. Как описано в работе L.C. Bartel "Применение интегрального метода волновой миграции к электромагнитным данным", Расширенные тезисы технической программы SEG, 1994, с. 361-364, электромагнитный метод интегральной волновой миграции использует теорему Гаусса, где для получения изображения пачки проппанта полученные в апертуре данные проецируют в подземные толщи. Кроме того, согласно описанию в работе L.C. Bartel "Применение электромагнитных голографических методов к скважинным данным от вертикального электрического источника для картирования разливов дизельного топлива", Расширенные тезисы технической программы SEG, 1987, с. 49-51, электромагнитный голографический метод основан на сейсмическом голографическом методе и опирается на усиливающую и ослабляющую интерференцию, где для формирования изображения пачки проппанта данные и форму колебаний источника проецируют в объем среды. Благодаря большой длине волн низкочастотных электромагнитных откликов для миграции и голографических способов может быть необходимо преобразование данных в другую область, где длины волн короче. Как описано в работе K.H. Lee и др. "Новый подход к моделированию электромагнитного отклика проводящей среды", ж. Geophysics, вып. 54, № 9 (1989), эту область называют q-областью. Кроме того, как описано в работе K.H. Lee и др. "Томографическое изображение электропроводности с использованием низкочастотных электромагнитных полей", изд. Lawrence Berkeley Lab, 1992 г., длина волны изме-

няется, когда применяют преобразование. Кроме того, комбинируя электромагнитные уравнения Максвелла с уравнениями состояния, подходящими для независимой от времени изотропной среды, получают систему из шести связанных дифференциальных уравнений первого порядка в частных производных, которую называют ЕН-системой. Название происходит от зависимых переменных, которые в нее входят, а именно, вектора напряженности электрического поля E и вектора напряженности магнитного поля H . Коэффициенты в ЕН-системе представляют собой три свойства материалов, а именно, проводимость электрического тока, магнитную проницаемость и диэлектрическую проницаемость. Все эти параметры могут изменяться в зависимости от положения в 3D пространстве. Неоднородные члены в ЕН-системе представляют разные телесные источники электромагнитных волн, к их числу относят источники тока, источники магнитной индукции и источники тока смещения. Источники тока проводимости, представляющие собой прохождение тока в проводах, электрокабелях и обсадных трубах в стволе скважины, являются наиболее широко используемыми источниками в полевых экспериментах по сбору электромагнитных данных. С целью решения ЕН-системы для трех компонент вектора напряженности электрического поля E и трех компонент вектора напряженности магнитного поля H в зависимости от положения и времени используют явный конечно-разностный численный метод во временной области. Необходимо трехмерное сеточное представление параметров электромагнитной среды, которое называют "моделью среды", его можно построить по имеющимся каротажным диаграммам и геологической информации. В алгоритм также вводят величину, направление и форму колебаний для источника тока. Форма колебаний может быть импульсной (типа гауссова импульса) или может представлять собой повторяющийся прямоугольный импульс, в состав которого входят фрагменты и положительной, и отрицательной полярности, причем форма колебаний не ограничена этими двумя частными случаями. Выполнение численного алгоритма создает электромагнитные отклики в виде временных рядов, записанных в местоположениях приемников, распределенных на или внутри сеточной модели среды. Эти отклики представляют собой три компоненты вектора E или H или их производные по времени. Повторное выполнение численного конечно-разностного алгоритма по мере изменения важных параметров моделирования позволяет делать количественную оценку величины и частотного состава электромагнитных откликов (измеренных на поверхности земли или в соседних стволах скважин). Например, глубина источника тока может изменяться от малой до большой. Источник тока может быть локализован в точке или может быть пространственно протяженной линией передачи, например, обсадной трубой под током в стволе скважины. По спектральному составу форма колебания может быть широкополосной или узкополосной. Наконец, в электромагнитной модели среды могут быть сделаны изменения, например, для оценки экранирующего эффекта близповерхностных проводящих слоев. Цель таких мероприятий по моделированию состоит в оценке чувствительности зарегистрированных электромагнитных данных к изменениям соответствующих параметров. В свою очередь, эту информацию используют для проектирования оптимальной геометрии сбора полевых данных, обладающей расширенными возможностями построения изображения заполненных пропантом трещин на глубине.

Электрические и магнитные отклики масштабируют по величине входного тока. Для получения откликов, превышающих фоновые электромагнитные помехи, может потребоваться большая сила тока порядка от 10 до 100 А. Импеданс электрокабеля до точки токового контакта и сопротивление контакта со средой будут определять напряжение, необходимое для получения требуемого тока. Ожидается, что сопротивление контакта будет небольшим и не будет оказывать преобладающего влияния на требуемое напряжение. Кроме того, может быть необходимо суммировать множество повторов измерения данных с тем, чтобы получить уровень сигнала, поддающийся измерению на фоновом уровне помех. В сценариях полевого приложения и моделирования могут использовать форму колебаний источника тока во временной области. Типичная форма колебаний во временной области содержит чередование времени включения положительного тока, времени выключения положительного тока и времени включения отрицательного тока. Другими словами, + ток, затем выключение, затем - ток, затем снова выключение. Частоту повторения могут определять по тому, как долго ток должен быть включен до достижения стационарного состояния или, иначе, как долго ток возбуждения должен быть выключен до затухания полей почти до нуля. Согласно этому примеру способы измеренные отклики могут анализировать с использованием значений стационарного состояния и полей, затухающих после выключения тока. Преимущество анализа данных при нулевом токе возбуждения (затухающие поля) состоит в том, что вклад первичного поля (отклик от проводника-передатчика, т.е. обсадной трубы в скважине) исключен и измеряют только отклики среды. Кроме того, период отключения входного сигнала во временной области позволяет анализировать электрические поля постоянного тока, которые возникают в силу электрокинетических эффектов, помимо прочего, от течения текучих сред и пропанта в процессе гидроразрыва. Свойства трещин (ориентацию, длину, объем, высоту и асимметрию) будут определять путем инверсии измеренных данных и/или формы голографической реконструкции той части среды (трещин), которая дала измеренные электрические отклики или вторичные поля. Согласно некоторым вариантам осуществления для выделения вторичных полей, источником которых являются трещины, будет выполнена съемка перед гидроразрывом. Специалистам в данной области техники будет понятно, что также могут быть применены другие способы анализа зарегистрированных электромагнитных данных, такие как использование формы колебания

импульсного источника тока и полноволновая инверсия наблюдаемых электромагнитных данных.

Для тестирования представления линии передачи с источником тока в виде обсадной трубы скважины был проведен эксперимент по сбору полевых данных. Рассчитанное электрическое поле и измеренное электрическое поле хорошо согласуются друг с другом. Этот тест демонстрирует, что осуществление источника тока линии передачи в 3D конечно-разностной электромагнитной системе дает точные результаты. Согласованность, конечно, зависит от точного описания модели электромагнитных свойств среды. Для описания электрических свойств среды, окружающей ствол тестовой скважины, и построения модели среды в этом полевом эксперименте по сбору данных использовали традиционные диаграммы электрического каротажа.

Следующие примеры приведены для демонстрации иллюстративных вариантов осуществления настоящего изобретения. Специалистам в данной области техники будет очевидно, что раскрываемые в этих примерах технологии носят только иллюстративный характер и не являются ограничивающими. Конечно, в свете настоящего раскрытия изобретения специалистам в данной области техники будет очевидно, что, не выходя за пределы сущности и объема изобретения, в конкретные описанные примеры осуществления может быть внесено много изменений, и при этом будет получен аналогичный или похожий результат.

Пример 1.

Традиционные керамические пропанты низкой плотности и средней плотности, которые доступны для приобретения в компании CARBO Ceramics Inc. из Хьюстона, штат Техас, под торговыми наименованиями CARBOLITE® (CL) 20/40, CARBONHYDROPROP® (HP или HYDROPROP) 40/80, CARBOPROP® 20/40 и CARBOPROP 40/70, были покрыты тонкими слоями металлов путем ВЧ магнетронного напыления. Для осаждения применяли три металлических цели, а именно алюминий, медь и никель. Осаждения осуществляли в распылительной камере с применением ВЧ мощности 200 Вт, давления осаждения 5 миллиторр и расхода аргоновой среды 90 стандартных кубических метров. Распылительная камера была оборудована тремя шарнирными держателями двухдюймовых целей, которые могут применять для покрытия поверхностей сложной формы. Система также предусматривала вращающийся водоохлаждаемый предметный столик, который применяли в конфигурации с распылением вниз. Перед покрытием пропантов скорости осаждения для трех металлов определяли путем распыления металлов на кремниевые подложки и измерения толщины покрытия при помощи перекрестного анализа под растровым электронным микроскопом (РЭМ) модели Zeiss Neon 40 SEM. Пропанты загружали в распылительную камеру в алюминиевой чаше диаметром 12 дюймов с высотой стенок 1 дюйм. Для каждого эксперимента с покрытием применяли приблизительно 130 г пропанта. Это количество пропанта соответствует приблизительно одному слою пропанта на дне чаши. Во время осаждения пропант перемешивали при помощи тонкой металлической проволоки длиной 6 дюймов, которая была подвешена над чашей и приведена в контакт с пропантом в чаше. Время осаждения покрытия удваивали по сравнению с тем, что было определено по измерениям толщины покрытия кремниевой подложки для того, чтобы предусмотреть грубое покрытие одной стороны пропантов, их переворачивание и затем покрытие другой стороны. На пропанте каждого типа каждым из трех металлов были напылены покрытия приблизительно 100 и приблизительно 500 нм.

После процесса покрытия пропант исследовали визуально и под оптическим микроскопом. Результаты показали, что самое тонкое покрытие пропанта толщиной приблизительно 100 нм в целом было неравномерным покрытием, тогда как покрытие пропанта толщиной приблизительно 500 нм было равномерным.

Пример 2.

Традиционные керамические пропанты малой плотности и средней плотности, которые доступны для приобретения в компании CARBO Ceramics Inc. из Хьюстона, штат Техас, под торговым наименованием CARBOLITE 20/40, CARBONHYDROPROP 40/80, CARBOPROP 20/40 и CARBOPROP 40/70, были сенсibilизированы и активированы путем погружения в 2,0%-ный раствор хлористого олова приблизительно на 3 мин, промыты в воде, погружены в 0,01%-ный раствор хлористого палладия приблизительно на 3 мин и в конце тщательно промыты в воде.

Был приготовлен раствор для нанесения никелевого покрытия путем химического осаждения, содержащий 25 г гексагидрат сульфата никеля, 20 г гипофосфата натрия, 11 г цитратдигидрата натрия и 10 г ацетата натрия на литр дистиллированной воды. pH в ванне для металлизации было отрегулировано до 5 при помощи серной кислоты, затем ванна для металлизации была нагрета до температуры 90°C. В ванну были помещены предварительно сенсibilизированные и активированные образцы пропанта, время покрытия составляло от 1 до 30 мин для получения пропанта, покрытого электропроводящим никелем. После процесса покрытия образцы пропанта с покрытием исследовали визуально и под оптическим микроскопом.

Пример 3.

Традиционные керамические проппанты малой плотности и средней плотности, которые доступны для приобретения в компании CARBO Ceramics, Inc. из Хьюстона, штат Техас, под торговым наименованием CARBOLITE 20/40, CARBOHYDROPROP 40/80, CARBOPROP 20/40 и CARBOPROP 40/70, были сенсibilизированы и активированы путем погружения в 2,0%-ный раствор хлористого олова приблизительно на 3 мин промыты в воде, погружены в 0,01%-ный раствор хлористого палладия приблизительно на 3 мин и в конце тщательно промыты в воде.

Был приготовлен раствор для нанесения медного покрытия путем химического осаждения, содержащий 53 г виннокислого калий-натрия, 19 г сульфата меди, 13 гидроокиси натрия и 21 г карбоната натрия на 1 л дистиллированной воды. Затем в ванну для металлизации добавляли 10-40 мл формальдегида на 1 л концентрата. Затем ванну для металлизации нагревали до 45°C. В ванну были помещены предварительно сенсibilизированные и активированные проппанты, время покрытия составляло от 1 до 30 мин для получения проппанта, покрытого электропроводящей медью. После процесса покрытия образцы проппанта с покрытием исследовали визуально и под оптическим микроскопом.

Пример 4.

В этом примере 57 г CARBOLITE 20/40 погружали в 20 мл деминерализованной воды, содержащей 10 мг борогидрид натрия и 1 мкг Tween™ 20 (PEG(20)сорбитанмонолаурат). Затем этот состав испаряли с поверхности частиц путем высушивания в печи при температуре 85°C. Эти высушенные частицы затем были перенесены в ванну с раствором из набора Caswell Electroless Nickel Plating Kit, который доступен для приобретения в фирме Caswell Inc. of Lyons, Нью-Йорк, где сразу началось нанесение покрытия. Этот пример демонстрирует, что поверхность керамических частиц можно активировать без применения палладия или других драгоценных металлов. Было обнаружено, что поверхность частиц можно активировать путем замачивания частиц в растворе восстановителя, например, борогидрида натрия или цианоборгидрида натрия, причем этот раствор может быть либо высушен на частицах или частицы, увлажненные этим раствором, могут переносить в ванну для нанесения покрытия путем химического осаждения, причем оба эти способа достаточны для того, чтобы вызвать осаждение покрытия.

Пример 5.

Было обнаружено, что некоторые керамические смеси, применяемые для изготовления проппантов, содержат значительное количество окисленного железа или производных железа. Эти производные железа можно восстанавливать до элементарного железа, которое каталитически активно по отношению к медным и никелевым растворам для нанесения покрытия путем химического осаждения. В этом примере 57 г CARBOPROP 20/40 помещали в лодочку из глинозема, которую помещали в трубчатую печь с атмосферой из аргона с 5% водорода. Температуру в течение двух часов поднимали до 700°C и CARBOPROP 20/40 замачивали на 2 ч. Затем печи давали остыть естественным образом, и после изъятия из печи образец был готов к нанесению покрытия. Этот пример показывает, что за счет естественного содержания железа на частицы проппанта можно наносить покрытие без дополнительных активаторов, таких как палладий. Восстановление поверхностных ионов железа до атомарного железа может быть вызвано ближе к концу процесса изготовления путем поддержания восстановительной среды в печи, причем для этой среды может быть характерно присутствие окиси углерода или других продуктов неполного сгорания. Железо на поверхности частиц проппанта может также быть восстановлено после изготовления путем воздействия окисью углерода или водородом при повышенных температурах, которые могут составлять от приблизительно 300 до приблизительно 1100°C. Наконец, железо на поверхности частиц может быть восстановлено путем помещения частиц в раствор восстановителя, такого как борогидрид натрия. После восстановления этих поверхностных участков железа на частицы могут наносить покрытие при помощи растворов для нанесения покрытия путем химического осаждения.

При применении в качестве проппанта описанные в настоящем документе частицы могут применяться таким же способом, как и традиционные проппанты. Например, частицы могут доставлять на скважину в мешках или насыпью вместе с другими материалами, применяемыми при гидравлическом разрыве. Для размещения частиц в толще горных пород в качестве проппанта могут применять традиционное оборудование и технологии. Например, эти частицы смешивают с жидкостью гидроразрыва, которую затем нагнетают в трещины в толще горных пород.

Пример 6.

Традиционные керамические проппанты низкой плотности, которые доступны для приобретения в компании CARBO Ceramics Inc. из Хьюстона, штат Техас, под торговыми наименованиями CARBOLITE 20/40 и CARBOHYDROPROP 40/80, при помощи планетарного настольного смесителя с В-образными лопатками и нагревательным кожухом были покрыты тонкими слоями проводящего полимера. Для каждого эксперимента с покрытием применяли приблизительно 500 г проппанта. Покрытия, составляющие по весу 0,1 и 0,4% от проппанта, были получены как показано в табл. 1.

Таблица 1

Проводящий полимер	0,1% покрытие	0,4% покрытие
PEDOT:PSS Получено из компании Sigma-Aldrich в виде 1,2% раствора в воде	42 г	167 г
PANI (полианилин) Получено из компании Sigma-Aldrich в виде 5% раствора полианилина в тетрагидрофуране, допированного 4-додецилбензолсульфоновой кислотой в молярном соотношении 1:1.	10 г	40 г
PPY (полипиррол) Получено из компании Sigma-Aldrich в виде допированной 5% дисперсной системы в воде	10 г	40 г

В каждом случае проппант нагревали в печи до температуры 150-200°C и добавляли в стальную чашу для смешивания. Для улучшения связи между неорганическим субстратом и органическим полимером к нагретому проппанту добавляли усилитель адгезии, такой как аминопиррол триэтоксисилан, аминофункциональный связующий агент, и глицидилоксипропил триметоксисилан, функциональный органосилановый связующий агент. Чашу для смешивания устанавливали во внешний нагревательный кожух, чтобы по мере внесения добавок в системе сохранялось тепло. В-образные лопатки перемещались по круговым орбитам вдоль поверхности стенок чаши для смешивания со средней скоростью приблизительно 280 об/мин, в то время как чаша для смешивания оставалась на месте, посредством чего за короткое время происходило полное смешивание. Типичный режим для обработки партии представлен в табл. 2.

Таблица 2

Режим нанесения покрытия на керамический материал

Ингредиент	Время добавления
Субстрат	0 с
Усилитель адгезии	7 с
Проводящий полимер	15 с
Завершение цикла	5-10 мин

Кроме того, покрытия в 0,1 и 0,4% были нанесены путем добавления PEDOT:PSS в фенолформальдегидное (Novolac) покрытие при помощи планетарного смесителя с В-образной лопаткой и нагревательным кожухом, как описано выше. Для каждого эксперимента с покрытием применяли приблизительно 500 г проппанта. Для покрытия в 0,1 и 0,4% от веса проппанта приблизительно 42 г и 167 г PEDOT:PSS соответственно добавляли к 500 г проппанта с 20 г фенолформальдегидной (Novolac) смолы, сшитой гексамином (13% гексамина на основу из фенолформальдегидной (Novolac) смолы) с усилителем адгезии и без усилителя адгезии, как описано выше. Типичный режим для обработки партии представлен в табл. 3.

Таблица 3

Режим нанесения на керамику покрытия из фенолформальдегидной смолы

Ингредиент	Время добавления
Субстрат	0 с
Фенолформальдегидная смола	0 с
Усилитель адгезии	7 с
Уротропин (сшиватель)	30 с
Проводящий полимер	1,5-2 мин
Завершение цикла	5-10 мин

После процесса покрытия образцы проппанта с покрытием исследовали визуально и под оптическим микроскопом.

Пример 7.

Электропроводность различных образцов проппанта, подготовленных согласно примерам 1-3, 6 и 7, а также образцов проппанта без покрытия измеряли при помощи тестового устройства, представленного на фиг. 19. Как видно из фиг. 19, тест-устройство 1000 предусматривает изолирующую форму 1002 из нитрида бора с наружным диаметром 0,5 дюйма и внешним диаметром 1,0 дюйм, вставленную в отверстие 1004 стальной формы 1006, причем внутренний диаметр отверстия 1004 составляет 1,0 дюйм. Верхний и нижний стальные поршни 1008 и 1010 с наружным диаметром 0,5 дюйма были вставлены в верхний и нижний концы 1012, 1014 соответственно изолирующей формы 1002 из нитрида бора, так что между передним концом 1018 верхнего поршня 1008, передним концом 1020 нижнего поршня 1010 и внутренней стенкой 1022 муфты 1002 из нитрида бора образовалась камера 1016. Верхний поршень 1008 вынули из изолирующей формы 1002 из нитрида бора и в камеру 1016 загружали проппант до тех пор, пока слой проппанта 1024 не достиг высоты приблизительно от 1 до 2 см выше переднего конца 1020 нижнего поршня 1010. Затем верхний поршень 1008 вставляли обратно в изолирующую форму 1002 из нитрида бора до тех пор, пока передний конец 1018 верхнего поршня 1008 не соприкасался с проппантом 1024. К верхнему поршню 1008 и одному полюсу источника 1028 тока и одному полюсу вольтметра 1030 подключали медный провод 1026. К нижнему поршню 1010 и другому полюсу источника 1028 тока и другому полюсу вольтметра 1030 подключали медный провод 1032. Источник тока может представлять собой любой подходящий источник постоянного тока, широко известный специалистам в данной области техники, например прибор для измерения высоких напряжений Keithley 237, работающий в режиме источника постоянного тока, и вольтметр может представлять собой любой подходящий вольтметр, широко известный специалистам в данной области техники, например универсальный измерительный прибор Fluke 175 True RMS, который для некоторых образцов могут применять в режиме измерения малых постоянных напряжений, а для образцов с более высоким сопротивлением в режиме омметра.

Источник тока включали и затем определяли сопротивление тест-устройства 1000 со слоем проппанта 1024 в камере 1016. Затем универсальным измерительным прибором измеряли сопротивление проппанта 1024 в зависимости от давления, при этом верхний поршень 1008 и нижний поршень 1010 использовали в качестве электродов и для приложения давления к слою проппанта 1024. В частности, $R = V/I$ - сопротивление устройства с соприкасающимися поршнями вычитали из значений, измеренных в присутствии слоя проппанта 1024 в камере 1016, и удельное сопротивление $\rho = R \times A/t$, где A - площадь, занятая слоем проппанта 1024 и t - толщина слоя проппанта 1024 между верхним поршнем 1008 и нижним поршнем 1010. Были получены следующие результаты.

Электрические измерения базовых проппантов без добавления проводящего материала выполняли при 100 В постоянного тока на образцах, которые представляли собой 50 об.% проппанта в воске, спрессованных в виде дисков диаметром 1 дюйм и толщиной приблизительно 2 мм. Применяя эти значения для расчета сопротивления и применяя измеренное сопротивление для чистого воска, представленные ниже значения экстраполировали путем построения графика зависимости логарифма сопротивления от объемной доли проппанта и экстраполировали до объемной доли, равной 1:

CARBOPROP 40/70: 2×10^{12} Ом·см

CARBOPROP 20/40: 0.6×10^{12} Ом·см

CARBOHYDROPROP: 1.8×10^{12} Ом·см

CARBOECONOPROP: 9×10^{12} Ом·см

Следует отметить, что представленные выше измеренные сопротивления образцов очень высокие и не подходят для обнаружения в настоящем изобретении. Выполняли электрические измерения базовых проппантов с покрытием алюминием толщиной 100 и 500 нм, подготовленных согласно примеру 1, и базовых проппантов с покрытием 0,1 или 0,4% поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT) с аminosиланом или без аminosилана. Результаты приведены в табл. 4 и на фиг. 20.

Таблица 4

Описание	Сопротивление (Ом·см)				
	0 фунтов на квадратн ый дюйм	1500 фунтов на квадратн ый дюйм	2500 фунтов на квадратн ый дюйм	3000 фунтов на квадратн ый дюйм	5000 фунтов на квадратн ый дюйм
Базовый материал - без покрытия/без изменения	9x10 ¹²	Не измеряли	Не измеряли	Не измеряли	Не измеряли
CL с 0.1% PEDOT	Не измеряли	от 1000 до 5000	от 1000 до 5000	от 1000 до 5000	от 1000 до 5000
CL с 0.1% PEDOT/аминосиан	Не измеряли	от 10 000 до 100 000	от 10 000 до 50 000	от 10 000 до 25 000	Не измеряли
CL с 0.4% PEDOT	Не измеряли	от 1000 до 5000	от 1000 до 5000	от 1000 до 5000	от 1000 до 5000
CL с 0.4% PEDOT/аминосиан	Не измеряли	от 5 000 до 10 000	~5000	~5000	Не измеряли
CL с Al покрытием 100 нм	Не измеряли	1000	1000	1000	Не измеряли
CL с Al покрытием 500 нм	от 5 до 10	~0	0,1-0	0,1-0	0,1-0
CL с Al покрытием 500 нм	Не измеряли	~0	0,27	Не измеряли	Не измеряли
HP с Al покрытием 100 нм	Не измеряли	>1 000 000	>1 000 000	>1 000 000	>1 000 000
HP с Al покрытием 500 нм	Не измеряли	0-1	0,30	0-1	0-1

Как видно из фиг. 20, наилучшие результаты с точки зрения проводимости были получены на CARBOLITE 20/40 и CARBOHYDROPROP 40/80 с алюминиевым покрытием толщиной 500 нм.

Выполняли электрические измерения смесей базовых пропантов с разными долями таких базовых пропантов с алюминиевым покрытием толщиной 500 нм, подготовленных согласно примеру 1. Результаты приведены в табл. 5 и 6 и на фиг. 21, 22.

В табл. 5 представлены данные для смесей CARBOLITE 20/40 с алюминиевым покрытием 500 нм и CARBOLITE 20/40 без добавления проводящего материала. Для каждого образца, представленного в табл. 5, в 0,5-дюймовую форму помещали 3 г материала образца, чтобы обеспечить площадь 0,196 кв. дюймов. В каждом тесте подавали ток 5 мА, тесты проводили при комнатной температуре.

Таблица 5

80% CARBOLITE с 500 нм покрытием алюминием и 20% CARBOLITE 20/40				
Загрузка (фунты)	Давление (фунты на квадратный дюйм)	Напряжение (мВ)	Сопротивление (Ом·м)	Удельное сопротивление (Ом·см)
100	509	6,1	1,22	1,107
200	1019	5,6	1,12	1,016
300	1528	5,0	1,00	0,907
400	2037	4,7	0,94	0,853
500	2546	4,5	0,90	0,817
60% CARBOLITE с 500 нм покрытием алюминием и 40% CARBOLITE 20/40				
Загрузка (фунты)	Давление (фунты на квадратный дюйм)	Напряжение (мВ)	Сопротивление (Ом·м)	Удельное сопротивление (Ом·см)
200	1019	20,0	4,00	3,630
300	1528	17,8	3,56	3,230
400	2037	17,0	3,40	3,085
500	2546	16,1	3,22	2,922
600	3056	15,8	3,16	2,867
40% CARBOLITE с 500 нм покрытием алюминием и 60% CARBOLITE 20/40				
Загрузка (фунты)	Давление (фунты на квадратный дюйм)	Напряжение (мВ)	Сопротивление (Ом·м)	Удельное сопротивление (Ом·см)
100	509	253	50,60	46,516
200	1019	223	44,60	41,000
300	1528	218	43,60	40,080
400	2037	226	45,20	41,552
500	2546	221	44,20	40,632

В табл. 6 представлены данные для смесей HYDROPROP 40/80 с алюминиевым покрытием 500 нм и HYDROPROP 40/80 без добавления проводящего материала. Для каждого образца, представленного в табл. 6, в 0,5-дюймовую форму помещали 3 г материала образца, чтобы обеспечить площадь 0,196 кв. дюймов. В каждом тесте подавали ток 5 мА, тесты проводили при комнатной температуре.

Таблица 6

80% HYDROPROP 40/80 с 500 нм покрытием алюминием и 20% HYDROPROP 40/80				
Загрузка (фунты)	Давление (фунты на квадратный дюйм)	Напряжение (мВ)	Сопротивление (Ом·м)	Удельное сопротивление (Ом·см)
100	509	5,9	1,18	1,083
200	1019	5,3	1,06	0,973
300	1528	4,9	0,98	0,900
400	2037	4,6	0,92	0,845
500	2546	4,4	0,88	0,808
60% HYDROPROP 40/80 с 500 нм покрытием алюминием и 40% HYDROPROP 40/80				
Загрузка (фунты)	Давление (фунты на квадратный дюйм)	Напряжение (мВ)	Сопротивление (Ом·м)	Удельное сопротивление (Ом·см)
200	1019	17,5	3,50	3,167
300	1528	15,6	3,12	2,823
400	2037	14,5	2,90	2,624
500	2546	13,8	2,76	2,497
40% HYDROPROP 40/80 с 500 нм покрытием алюминием и 60% HYDROPROP 40/80				
Загрузка (фунты)	Давление (фунты на квадратный дюйм)	Напряжение (мВ)	Сопротивление (Ом·м)	Удельное сопротивление (Ом·см)
200	1019	550	110,00	99,532
300	1528	470	94,00	85,055
400	2037	406	81,20	73,473
500	2546	397	79,40	71,844

Как видно из табл. 5 и 6, а также на фиг. 21, 22, сопротивление пачек пропантa, независимо от относительных количеств пропантa с покрытием и без покрытия, имеет тенденцию уменьшаться с увеличением давления смыкания. Кроме того, по мере увеличения количества пропантa без покрытия и уменьшения количества пропантa с покрытием сопротивление пачки пропантa резко увеличивается. Наконец, наименьшее сопротивление было достигнуто при 100% пропантa, покрытого алюминием. Никакие смеси пропантa с покрытием и пропантa без покрытия не дали измеренного сопротивления ниже, чем у 100% пропантa, покрытого алюминием.

Также проводили электрические измерения пропантов с покрытием никелем и медью. Результаты приведены в табл. 7 и на фиг. 23. В табл. 7 представлены данные для CARBOLITE 20/40 с покрытием никелем и CARBOLITE 20/40 с покрытием медью. Для каждого образца, представленного в табл. 7, материал образца помещали в 0,5-дюймовую форму. В каждом тесте прикладывали напряжение 0,005 В.

Таблица 7

CARBOLITE 20/40 с покрытием никелем				
Загрузка (фунты)	Давление (фунты на квадратный дюйм)	Сила тока (мА)	Сопротивление (Ом·м)	Проводимость (См/м)
100	509	5,9	0,85	766,04
200	1019	6,1	0,75	966,44
300	1528	7,4	0,68	1182,18
400	2037	7,8	0,64	1327,66
500	2546	8,1	0,62	1449,91
800	4074	8,6	0,58	1684,37
1000	5093	8,9	0,56	1847,51
CARBOLITE 20/40 с покрытием медью				
Загрузка (фунты)	Давление (фунты на квадратный дюйм)	Сила тока (мА)	Сопротивление (Ом·м)	Проводимость (См/м)
100	509	9,3	0,54	2098,05
200	1019	10,6	0,47	3330,51
300	1528	10,9	0,46	3766,11
400	2037	11,1	0,45	4108,19
500	2546	8,1	0,45	4298,15
800	4074	11,2	0,43	4962,66
1000	5093	11,5	0,43	5222,51

Также проводили электрические измерения пропантов с покрытием никелем различной толщины. Результаты приведены в табл. 8 и на фиг. 24. В табл. 8 представлены данные для CARBOLITE 20/40 с покрытием никелем толщиной 0,27, 0,50, 0,96, 2,47 и 3,91 мкм. Образец 9006 на фиг. 24 окислился и поэтому не был достаточно проводящим для целей настоящего примера. Для каждого образца, представленного в табл. 8, материал образца помещали в 0,5-дюймовую форму. В каждом тесте прикладывали напряжение 0,01 В.

Таблица 8

CARBOLITE 20/40 с никелевым покрытием толщиной 0,27 микрон				
Загрузка (фунты)	Давление (фунты на квадратный дюйм)	Сила тока (мА)	Сопротивление (Ом·м)	Проводимость (См/м)
200	1019	1,0E-07	1,00E+08	3,738E-06
400	2037	0,004	2,56E+03	0,146
600	3056	0,021	4,76E+02	0,786
800	4074	0,040	2,50E+02	1,498
1000	5093	0,055	1,82E+02	2,060
CARBOLITE 20/40 с никелевым покрытием толщиной 0,50 микрон				
Загрузка (фунты)	Давление (фунты на квадратный дюйм)	Сила тока (мА)	Сопротивление (Ом·м)	Проводимость (См/м)
200	1019	0,06	1,82E+02	2,060
400	2037	0,23	4,35E+01	8,674

600	3056	0,39	2,56E+01	14,800
800	4074	0,52	1,92E+01	19,833
1000	5093	0,61	1,64E+01	23,347
CARBOLITE 20/40 с никелевым покрытием толщиной 0,96 микрон				
Загрузка (фунты)	Давление (фунты на квадратный дюйм)	Сила тока (мА)	Сопротивление (Ом·м)	Проводимость (См/м)
200	1019	2,8	3,57	117,198
400	2037	3,9	2,56	171,292
600	3056	4,5	2,22	203,110
800	4074	4,9	2,04	225,317
1000	5093	5,3	1,89	248,375
CARBOLITE 20/40 с никелевым покрытием толщиной 2,47 микрон				
Загрузка (фунты)	Давление (фунты на квадратный дюйм)	Сила тока (мА)	Сопротивление (Ом·м)	Проводимость (См/м)
200	1019	13,2	7,58E-01	994,508
400	2037	15,3	6,54E-01	1374,809
600	3056	16,3	6,13E-01	1612,612
800	4074	17,0	5,88E-01	1809,833
1000	5093	17,4	5,75E-01	1936,619
CARBOLITE 20/40 с никелевым покрытием толщиной 3,91 микрон				
Загрузка (фунты)	Давление (фунты на квадратный дюйм)	Сила тока (мА)	Сопротивление (Ом·м)	Проводимость (См/м)
200	1019	19,5	0,513	2850,607
400	2037	20,9	0,478	3862,317
600	3056	21,5	0,465	4480,414
800	4074	21,9	0,457	4988,307
1000	5093	22,1	0,452	5279,416

Также проводили электрические измерения пропантов с покрытием никелем и медью в зависимости от воздействия KCl. Результаты приведены в табл. 9 и на фиг. 25. В табл. 9 представлены данные для CARBOLITE 20/40 с покрытием никелем и CARBOLITE 20/40 с покрытием медью. Каждый образец в течение 0, 1, 3 и 7 дней подвергали воздействию 2% раствора KCl с pH, равным 10, и температурой 120°C. Для каждого образца, представленного в табл. 9, материал образца помещали в 0,5-дюймовую форму под давлением 3560 фунтов/кв. дюйм.

Таблица 9

Время (сут)	CARBOLITE с никелевым покрытием	CARBOLITE с медным покрытием
	Проводимость (См/м)	Проводимость (См/м)
0	1880	4314
1	1874	1536
3	1718	812
7	1763	1272

Как видно из табл. 7 и фиг. 23, медное покрытие обеспечивает большую проводимость, чем проводимость, которую обеспечивает никель. Как видно из табл. 8 и фиг. 24, повышение толщин никелевого покрытия обеспечивает повышение проводимости. Как видно из табл. 7 и 8, а также фиг. 23 и 24, про-

димось пачек проппанта, независимо от относительных количеств проппанта с покрытием и без покрытия, имеет тенденцию повышаться с увеличением давления смыкания. Наконец, воздействие раствора КС1 значительно снижает проводимость проппанта с медным покрытием, но оказывает слабо заметное влияние на проводимость проппанта с никелевым покрытием. В примере способа гидроразрыва подземной толщи горных пород рабочую жидкость нагнетают в толщу горных пород со скоростью и давлением, достаточными для раскрытия в ней трещин, и текучую среду, содержащую спеченные округлые и сферические частицы, которые подготовлены согласно способу (способам), описанному в настоящем документе, или имеют одно или несколько свойств согласно настоящему описанию, нагнетают в трещины для поддержания трещин в открытом состоянии. Примеры осуществления настоящего раскрытия изобретения дополнительно относятся к одному или нескольким из следующих пунктов.

1. Способ изготовления электропроводящих частиц проппанта, предусматривающий подготовку пульпы, содержащей воду, связующее вещество и глиноземсодержащее сырье; распыление пульпы на капли; покрытие затравок, содержащих глинозем, каплями для формирования множества зеленых окатышей;

контактирование множества зеленых окатышей с активирующим раствором, содержащим по меньшей мере одно каталитически активное вещество, для получения активированных зеленых окатышей, содержащих по меньшей мере одно каталитически активное вещество;

спекание активированных зеленых окатышей для получения множества частиц проппанта, причем спекание окисляет каталитически активное вещество; и

контактирование множества частиц проппанта с раствором для нанесения покрытия, содержащим один или несколько электропроводящих материалов для получения электропроводящих частиц проппанта.

2. Способ согласно параграфу 1, в котором частицы электропроводящего проппанта содержат по существу однородное покрытие электропроводящим материалом толщиной по меньшей мере 10 нм, сформированное на внешней поверхности каждой из упомянутых частиц проппанта.

3. Способ согласно параграфам 1 или 2, в котором по меньшей мере один каталитически активный материал выбирают из группы, содержащей железо, олово, палладий и серебро или любую их комбинацию.

4. Способ согласно параграфу 3, в котором контактирование множества зеленых окатышей с активирующим раствором предусматривает разбрызгивание активирующего раствора на зеленые окатыши, причем активирующий раствор представляет собой водный раствор.

5. Способ согласно любому из параграфов от 1 до 4, в котором множество зеленых окатышей перед контактированием с активирующим раствором контактирует с щелочным раствором, имеющим рН выше 8.

6. Способ согласно любому из параграфов от 1 до 5, в котором электропроводящий материал содержит металл, выбранный из группы, в которую входят алюминий, олово, цинк, медь, серебро, никель, золото, платина, палладий и родий.

7. Способ согласно параграфу 6, в котором раствор для нанесения покрытия представляет собой щелочной раствор, содержащий никель.

8. Способ изготовления электропроводящих частиц проппанта, предусматривающий подготовку пульпы, содержащей воду, связующее вещество и глиноземсодержащее сырье;

распыление пульпы на капли;

покрытие затравок, содержащих глинозем, каплями для формирования множества зеленых окатышей;

спекание зеленых окатышей для получения множества частиц проппанта;

контактирование множества частиц проппанта с активирующим раствором, содержащим по меньшей мере одно каталитически активное вещество, для получения активированных частиц проппанта, содержащих по меньшей мере одно каталитически активное вещество; и

контактирование множества активированных частиц проппанта с раствором для нанесения покрытия, содержащим один или несколько электропроводящих материалов для получения электропроводящих частиц проппанта.

9. Способ согласно параграфу 8, в котором частицы электропроводящего проппанта содержат по существу однородное покрытие электропроводящим материалом толщиной по меньшей мере 10 нм, сформированное на внешней поверхности каждой из упомянутых частиц проппанта.

10. Способ согласно параграфам 8 или 9, в котором по меньшей мере один каталитически активный материал выбирают из группы, содержащей железо, олово, палладий и серебро или любую их комбинацию.

11. Способ согласно параграфу 10, в котором контактирование множества частиц проппанта с активирующим раствором предусматривает разбрызгивание активирующего раствора на зеленые окатыши, причем активирующий раствор представляет собой водный раствор.

12. Способ согласно любому из параграфов от 8 до 11, в котором множество зеленых окатышей перед спеканием контактирует с щелочным раствором, имеющим рН выше 8.

13. Способ согласно любому из параграфов от 8 до 12, в котором электропроводящий материал содержит металл, выбранный из группы, в которую входят алюминий, олово, цинк, медь, серебро, никель, золото, платина, палладий и родий.

14. Способ согласно параграфу 13, в котором раствор для нанесения покрытия представляет собой щелочной раствор, содержащий никель.

15. Способ изготовления частиц проппанта, предусматривающий получение пульпы из керамического сырья, причем пульпа содержит реагент; течение пульпы через форсунку в газе при вибрации пульпы для формирования капель; падение капель в емкость, содержащую жидкость, верхняя поверхность которой непосредственно контактирует с газом, причем жидкость содержит коагулянт; вступление реагента в реакцию с коагулянтом, чтобы вызвать коагуляцию с реагентом в каплях; удаление капель из жидкости;

высушивание капель для формирования зеленых окатышей; контактирование зеленых окатышей с активирующим раствором, предусматривающим по меньшей мере один каталитически активный материал, для получения активированных зеленых окатышей, содержащих по меньшей мере один каталитически активный материал; и спекание активированных зеленых окатышей в выбранном диапазоне температур для формирования частиц проппанта.

16. Способ согласно параграфу 15, дополнительно предусматривающий контактирование частиц проппанта с раствором для нанесения покрытия, содержащим один или несколько электропроводящих материалов, для получения электропроводящих частиц проппанта.

17. Способ согласно параграфу 16, в котором частицы электропроводящего проппанта содержат по существу однородное покрытие электропроводящим материалом толщиной по меньшей мере 10 нм, сформированное на внешней поверхности каждой из упомянутых частиц проппанта.

18. Способ согласно любому из параграфов с 15 по 17, в котором реагент содержит полисахарид, многоосновную карбоновую кислоту или и то и другое.

19. Способ согласно любому из параграфов с 15 по 18, в котором коагулянт содержит одну или несколько солей кальция, магния, стронция, алюминия или железа.

20. Способ согласно любому из параграфов от 15 до 19, в котором пульпа вибрирует по мере протекания через форсунку за счет вибрации форсунки и в котором пульпа течет через форсунку со скоростью от приблизительно 1 до приблизительно 15 кг/(мм²·ч).

21. Способ согласно любому из параграфов от 15 до 20, в котором керамическое сырье выбирают из группы, содержащей боксит, каолин и глинозем и их смеси.

22. Способ согласно любому из параграфов от 15 до 21, в котором по меньшей мере один каталитически активный материал выбирают из группы, содержащей железо, олово, палладий и серебро и любую их комбинацию.

23. Способ согласно параграфу 22, в котором контактирование множества зеленых окатышей с активирующим раствором предусматривает разбрызгивание активирующего раствора на зеленые окатыши, причем активирующий раствор представляет собой водный раствор.

24. Способ согласно любому из параграфов от 15 до 23, в котором зеленые окатыши перед контактированием с активирующим раствором контактируют с щелочным раствором, имеющим рН выше 8.

25. Способ согласно параграфу 16, в котором электропроводящий материал содержит металл, выбранный из группы, в которую входят алюминий, олово, цинк, медь, серебро, никель, золото, платина, палладий и родий.

26. Способ согласно параграфу 25, в котором раствор для нанесения покрытия представляет собой щелочной раствор, содержащий никель.

27. Способ изготовления частиц проппанта, предусматривающий получение пульпы из керамического сырья, причем пульпа содержит реагент; получение активирующего раствора, причем активирующий раствор предусматривает по меньшей мере один каталитически активный материал; течение пульпы через первую форсунку в газе при вибрации пульпы для формирования капель; течение пленки активирующего раствора через вторую форсунку, окружающую первую форсунку; контактирование пленки активирующего раствора с каплями для формирования активированных капель;

падение активированных капель в емкость, содержащую жидкость, которая содержит коагулянт; вступление реагента в реакцию с коагулянтом, чтобы вызвать коагуляцию реактива в активированных каплях;

удаление активированных капель из жидкости; высушивание активированных капель для формирования активированных зеленых окатышей;

спекание активированных зеленых окатышей в выбранном диапазоне температур для формирова-

ния частиц проппанта;

контактирование частиц проппанта с раствором для нанесения покрытия, предусматривающим один или несколько электропроводящих материалов для получения электропроводящих частиц проппанта.

28. Способ изготовления электропроводящих частиц проппанта, предусматривающий получение пульпы из керамического сырья, причем пульпа содержит реагент; течение пульпы через форсунку в газе при вибрации пульпы для формирования капель; падение капель в емкость, содержащую жидкость, верхняя поверхность которой непосредственно контактирует с газом, причем жидкость содержит коагулянт; вступление реагента в реакцию с коагулянтом, чтобы вызвать коагуляцию с реагентом в каплях; удаление капель из жидкости; высушивание капель для формирования зеленых окатышей; спекание зеленых окатышей в выбранном диапазоне температур для формирования множества частиц проппанта;

контактирование множества частиц проппанта с активирующим раствором, предусматривающим по меньшей мере один каталитически активный материал, для получения активированных частиц проппанта, содержащих по меньшей мере один каталитически активный материал; и

контактирование множества активированных частиц проппанта с раствором для нанесения покрытия, причем раствор содержит один или несколько электропроводящих материалов для получения электропроводящих частиц проппанта.

29. Способ согласно параграфу 28, в котором частицы электропроводящего проппанта содержат по существу однородное покрытие электропроводящим материалом толщиной по меньшей мере 10 нм, сформированное на внешней поверхности каждой из упомянутых частиц проппанта.

30. Способ согласно параграфам 28 или 29, в котором реагент содержит полисахарид, многоосновную карбоновую кислоту или и то и другое.

31. Способ согласно любому из параграфов с 28 по 30, в котором коагулянт содержит одну или несколько солей кальция, магния, стронция, алюминия или железа.

32. Способ согласно любому из параграфов от 28 до 31, в котором пульпа вибрирует по мере протекания через форсунку за счет вибрации форсунки и в котором пульпа течет через форсунку со скоростью от приблизительно 1 до приблизительно 15 кг/(мм²·ч).

33. Способ согласно любому из параграфов от 28 до 32, в котором керамическое сырье выбирают из группы, содержащей боксит, каолин и глинозем и их смеси.

34. Способ согласно любому из параграфов от 28 до 33, в котором по меньшей мере один каталитически активный материал выбирают из группы, содержащей железо, олово, палладий и серебро и любую их комбинацию.

35. Способ согласно любому из параграфов от 28 до 34, в котором контактирование множества частиц проппанта с активирующим раствором предусматривает разбрызгивание активирующего раствора на частицы проппанта, причем активирующий раствор представляет собой водный раствор.

36. Способ согласно любому из параграфов от 28 до 35, в котором множество зеленых окатышей перед спеканием контактирует с щелочным раствором, имеющим рН выше 8.

37. Способ согласно любому из параграфов от 28 до 36, в котором электропроводящий материал содержит металл, выбранный из группы, в которую входят алюминий, олово, цинк, медь, серебро, никель, золото, платина, палладий и родий.

38. Способ согласно любому из параграфов от 28 до 37, в котором раствор для нанесения покрытия представляет собой щелочной раствор, содержащий никель.

39. Способ изготовления частиц проппанта, предусматривающий получение пульпы из керамического сырья, причем пульпа содержит реагент; течение пульпы через форсунку в газе при вибрации пульпы для формирования капель; падение капель в емкость, содержащую жидкость, верхняя поверхность которой непосредственно контактирует с газом, причем жидкость содержит коагулянт, восстановитель и электропроводящий материал;

восстановление электропроводящего материала на керамическом сырье в пульпе;

вступление реагента в реакцию с коагулянтом, чтобы вызвать коагуляцию с реагентом в каплях;

удаление капель из жидкости;

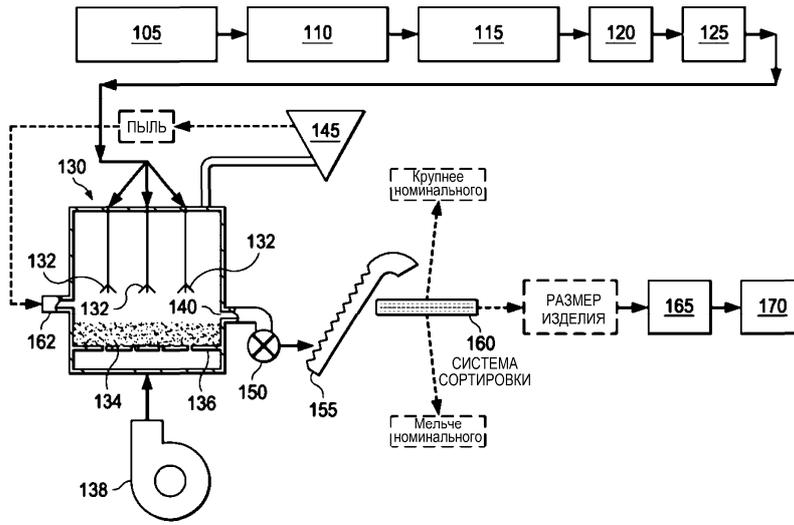
высушивание капель для формирования зеленых окатышей, содержащих электропроводящий материал;

спекание зеленых окатышей в выбранном диапазоне температур для формирования множества электропроводящих частиц проппанта.

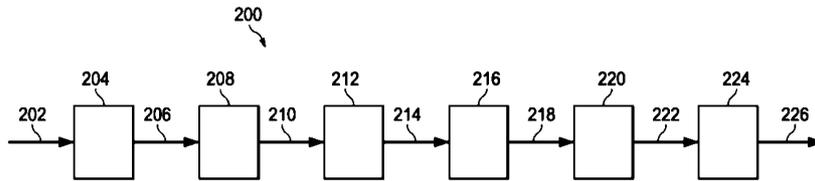
Приведенное выше описание и варианты осуществления предназначены проиллюстрировать изобретение, не ограничивая его посредством этого. Понятно, что в изобретение могут быть внесены различные изменения, не выходящие за пределы его сущности и объема.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

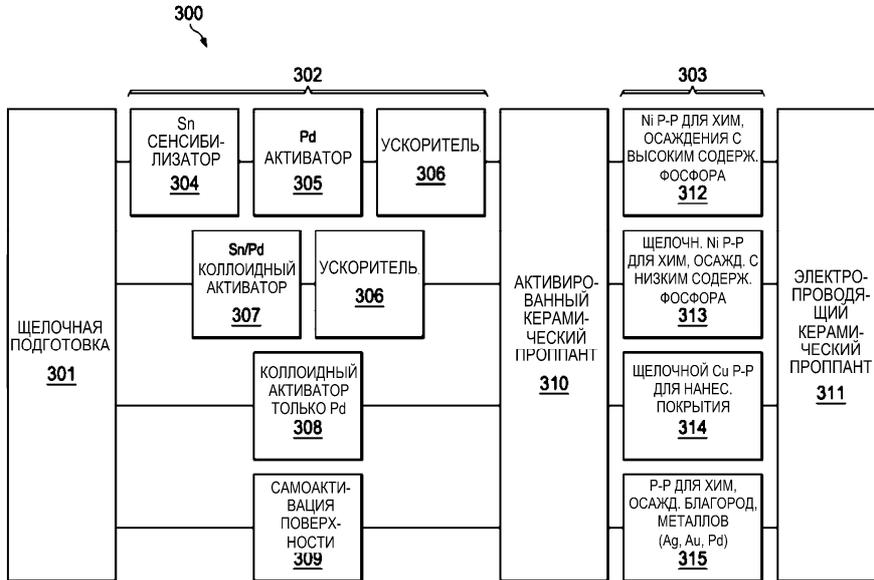
1. Способ изготовления электропроводящих частиц проппанта, предусматривающий подготовку воды с содержанием пульпы, связующего вещества и глиноземсодержащего сырья; распыление пульпы в виде капель; покрытие глиноземсодержащих затравок каплями для формирования множества зеленых окатышей; контактирование множества зеленых окатышей с активирующим раствором, содержащим по меньшей мере один каталитически активный материал, с целью получения множества активированных зеленых окатышей, которые содержат по меньшей мере один каталитически активный материал; спекание множества активированных зеленых окатышей для получения множества частиц проппанта, при этом спекание окисляет каталитически активный материал; и контактирование множества частиц проппанта с раствором для нанесения покрытия, который предусматривает один или несколько электропроводящих материалов, с целью получения электропроводящих частиц проппанта.
2. Способ по п.1, в котором частицы электропроводящего проппанта содержат покрытие электропроводящим материалом толщиной по меньшей мере 10 нм, сформированное на внешней поверхности каждой из упомянутых частиц проппанта.
3. Способ по п.1, в котором по меньшей мере один каталитически активный материал содержит палладий.
4. Способ по п.3, в котором контактирование множества зеленых окатышей с активирующим раствором предусматривает разбрызгивание активирующего раствора на зеленые окатыши, причем активирующий раствор представляет собой водный раствор.
5. Способ по п.1, в котором множество зеленых окатышей перед контактированием с активирующим раствором контактирует с щелочным раствором, имеющим рН выше 8.
6. Способ по п.1, в котором электропроводящий материал содержит никель.
7. Способ по п.6, в котором раствор для нанесения покрытия представляет собой щелочной раствор, содержащий никель.
8. Способ по п.1, в котором электропроводящий материал содержит никель и электропроводящие частицы проппанта содержат покрытие из электропроводящего материала, имеющего толщину от приблизительно 10 до приблизительно 1500 нм, осажденное на наружной поверхности каждой указанной частицы проппанта.
9. Способ по п.1, в котором электропроводящий материал имеет толщину от приблизительно 10 до приблизительно 700 нм.
10. Способ по п.1, в котором активирующий раствор по существу не содержит восстановителя.
11. Способ изготовления электропроводящих частиц проппанта, предусматривающий подготовку воды с содержанием пульпы, связующего вещества и глиноземсодержащего сырья; распыление пульпы в виде капель; покрытие глиноземсодержащих затравок каплями для формирования множества зеленых окатышей; спекание зеленых окатышей для получения множества частиц проппанта; контактирование множества частиц проппанта с активирующим раствором, содержащим по меньшей мере один каталитически активный материал, и высушивание активирующего раствора на частицах для получения активированных частиц проппанта, которые содержат по меньшей мере один каталитически активный материал; и контактирование множества активированных частиц проппанта с раствором для нанесения покрытия, предусматривающим один или несколько электропроводящих материалов, для получения электропроводящих частиц проппанта.
12. Способ по п.11, в котором частицы электропроводящего проппанта содержат покрытие электропроводящим материалом толщиной по меньшей мере 10 нм, сформированное на внешней поверхности каждой из упомянутых частиц проппанта.
13. Способ по п.11, в котором по меньшей мере один каталитически активный материал содержит палладий.
14. Способ по п.13, в котором контактирование множества частиц проппанта с активирующим раствором предусматривает разбрызгивание активирующего раствора на зеленые окатыши, причем активирующий раствор представляет собой водный раствор.
15. Способ по п.11, в котором множество зеленых окатышей перед спеканием контактирует с щелочным раствором, имеющим рН выше 8.
16. Способ по п.11, в котором электропроводящий материал содержит никель.
17. Способ по п.16, в котором раствор для нанесения покрытия представляет собой щелочной раствор, содержащий никель.
18. Способ по п.11, в котором контактирование множества зеленых окатышей с активирующим раствором осуществляют во время высушивания активирующего раствора.
19. Способ по п.11, в котором активирующий раствор по существу не содержит восстановителя.



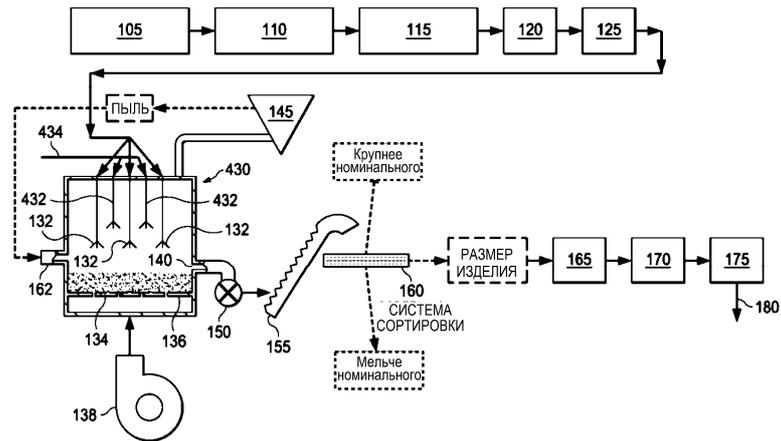
Фиг. 1



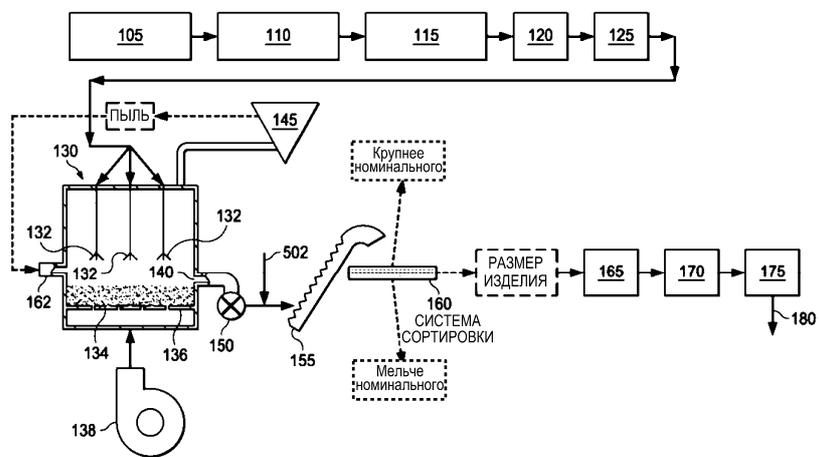
Фиг. 2



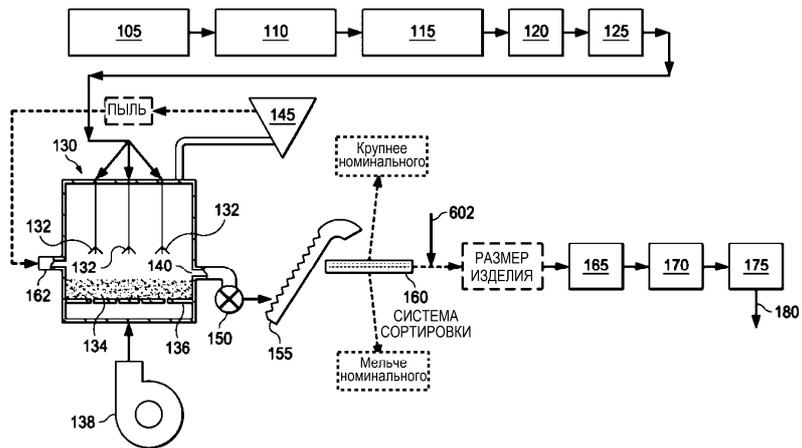
Фиг. 3



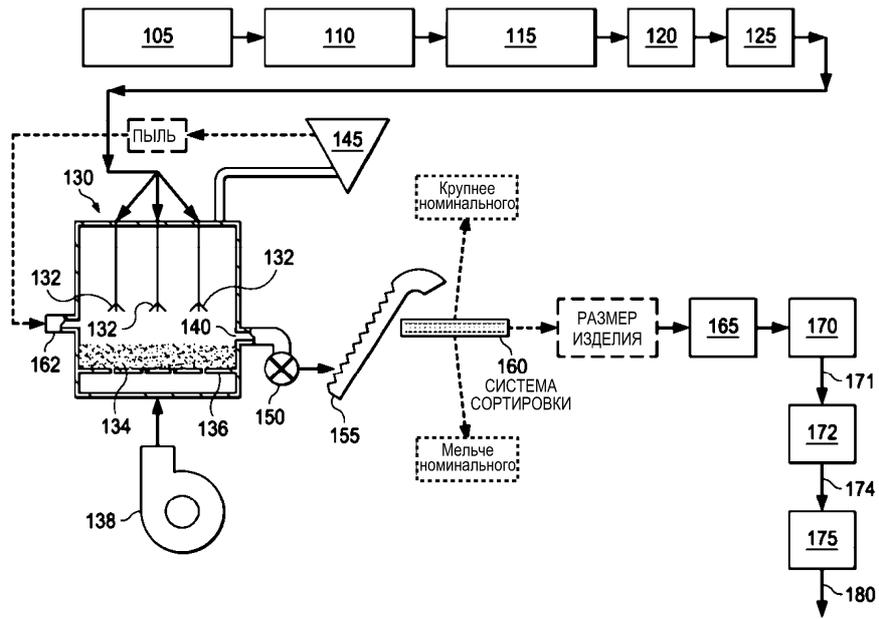
Фиг. 4



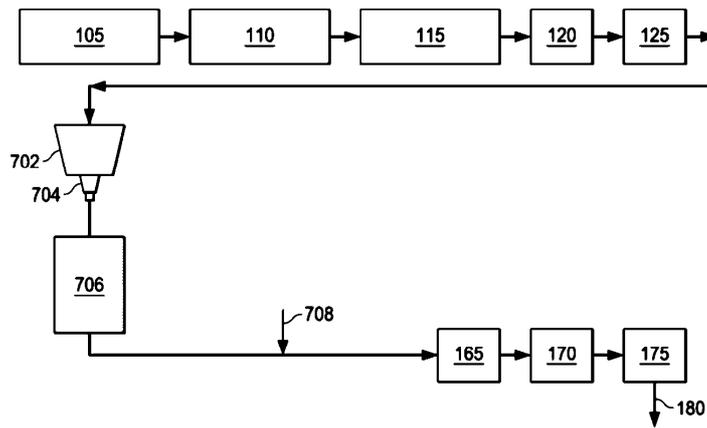
Фиг. 5



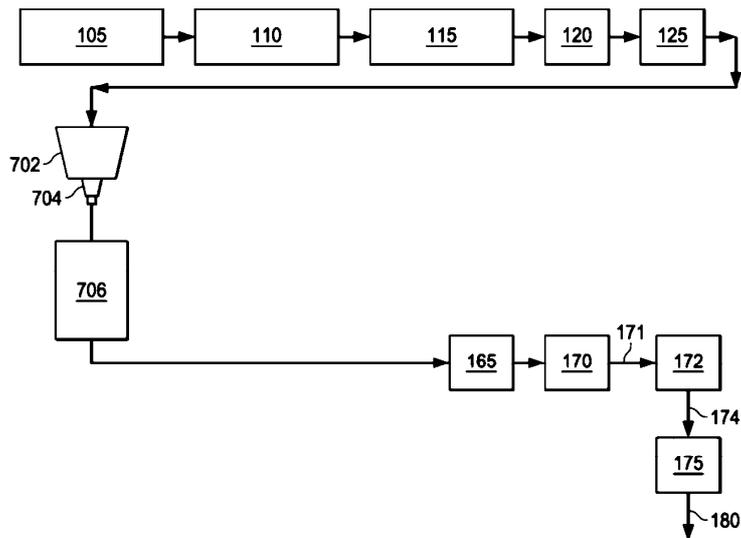
Фиг. 6



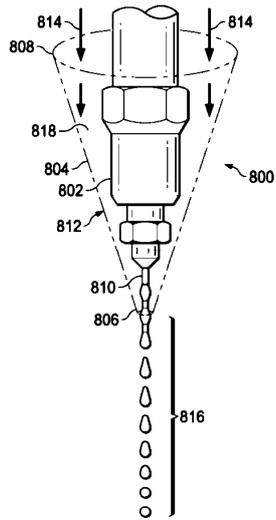
Фиг. 7



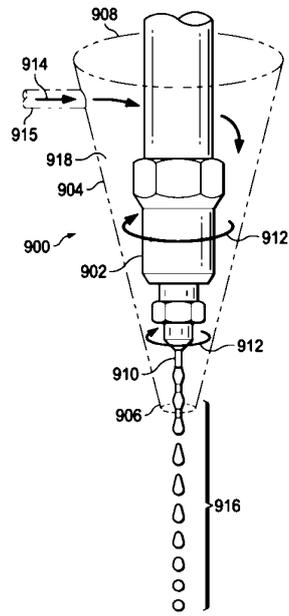
Фиг. 8



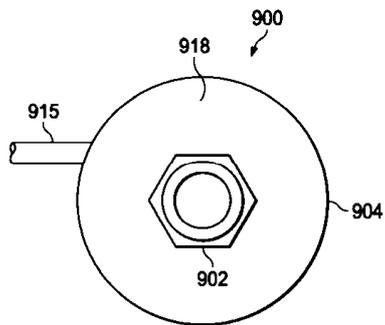
Фиг. 9



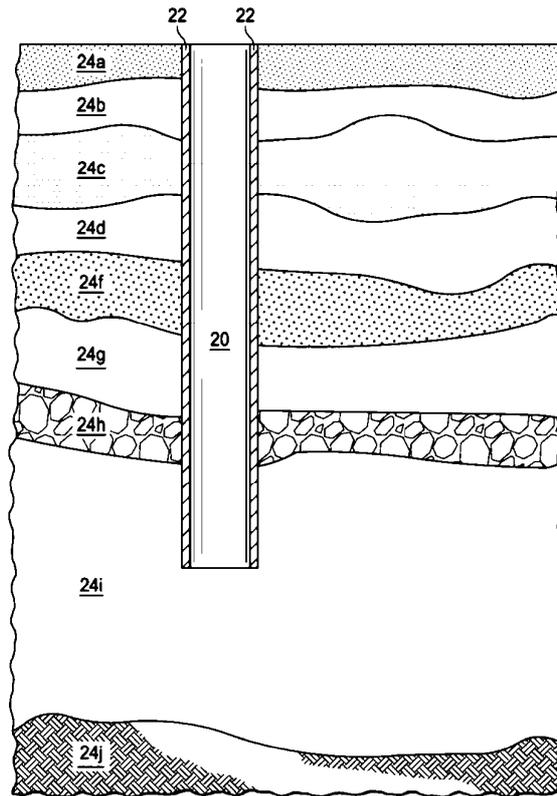
Фиг. 10



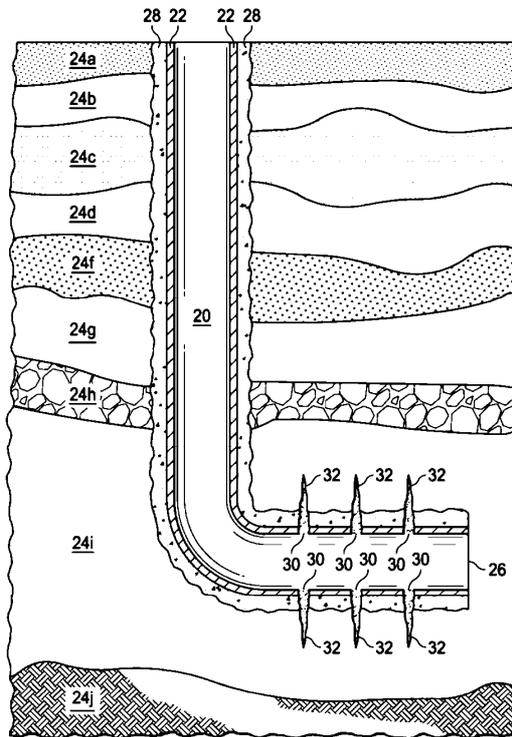
Фиг. 11



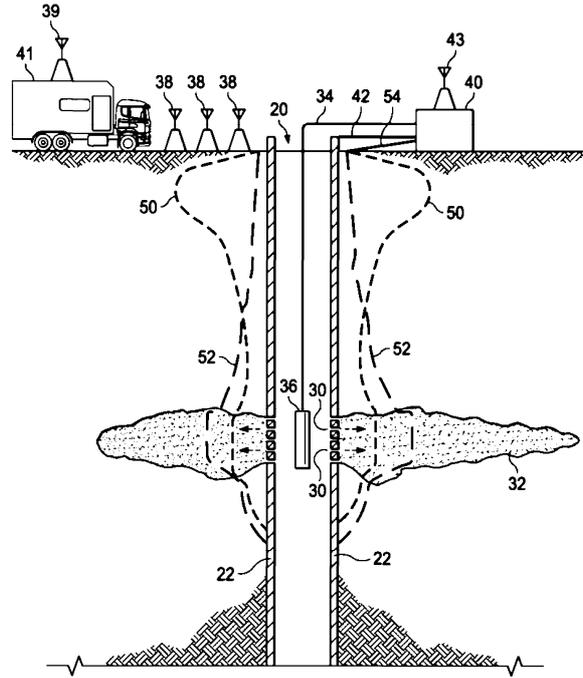
Фиг. 12



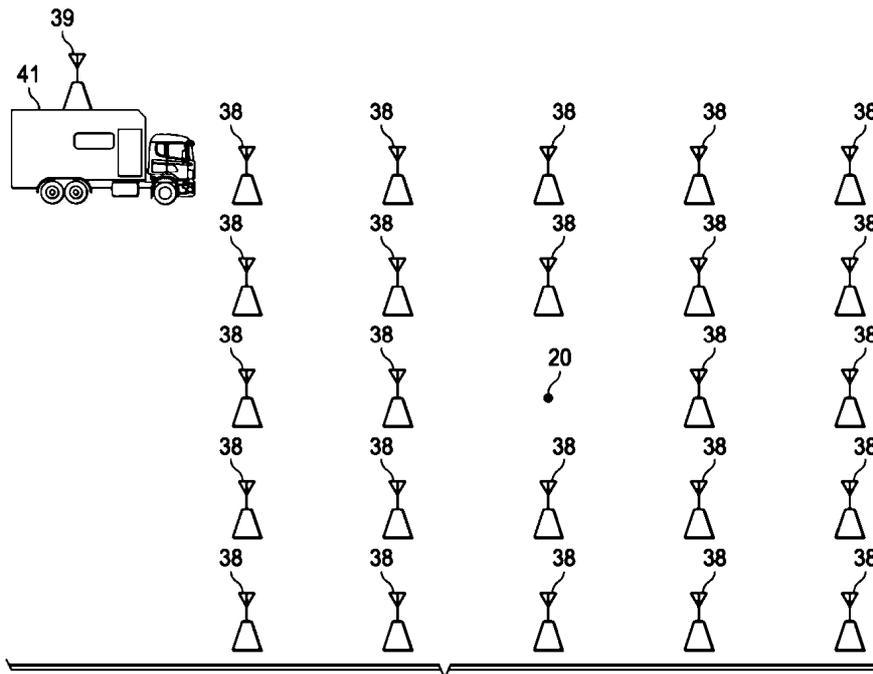
Фиг. 13



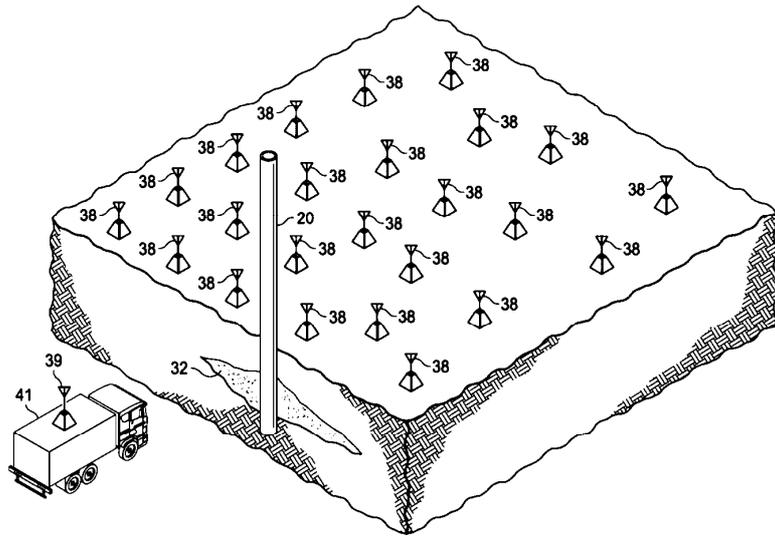
Фиг. 14



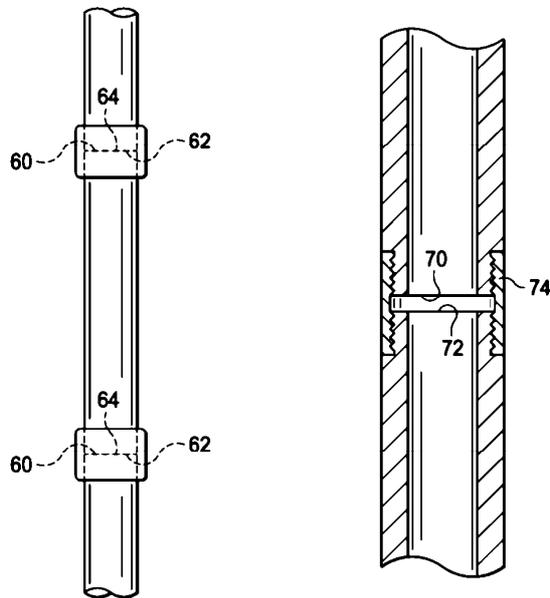
Фиг. 15



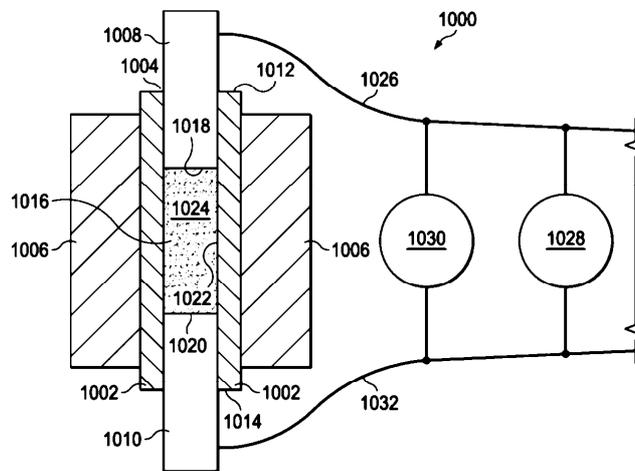
Фиг. 16



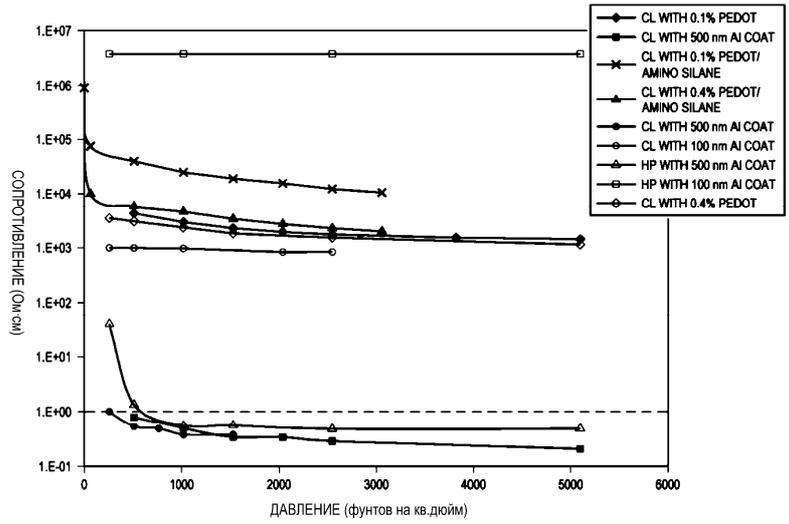
Фиг. 17



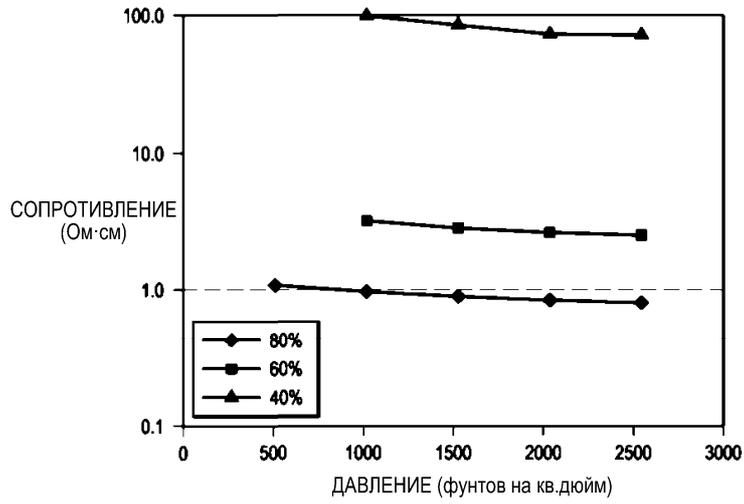
Фиг. 18



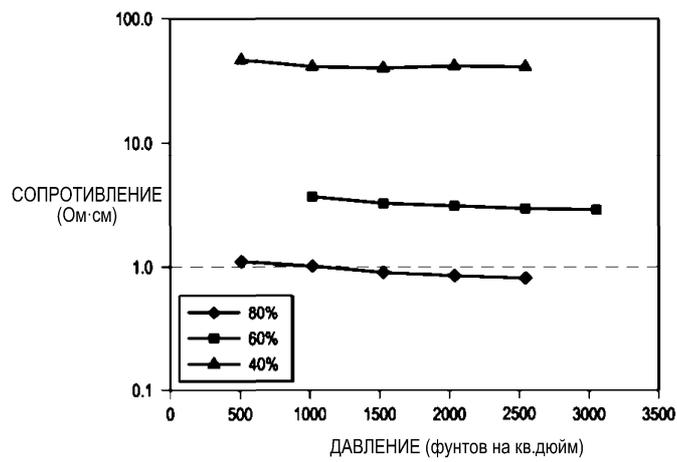
Фиг. 19



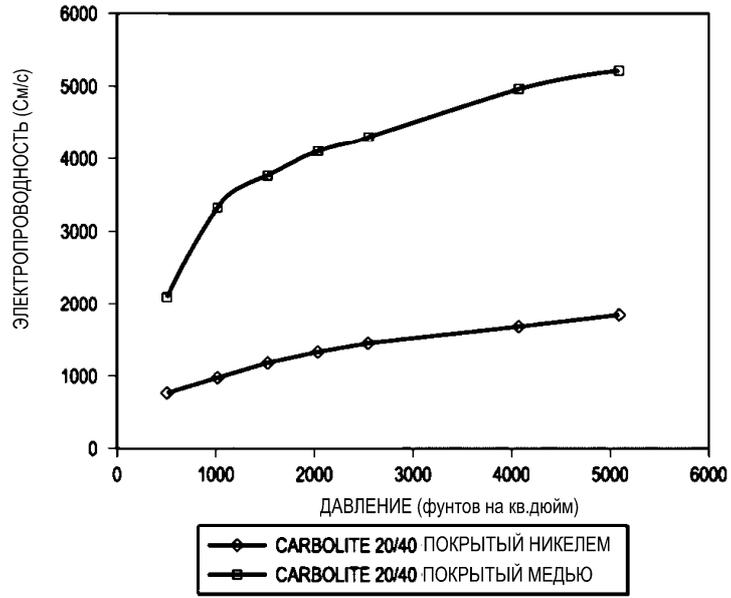
Фиг. 20



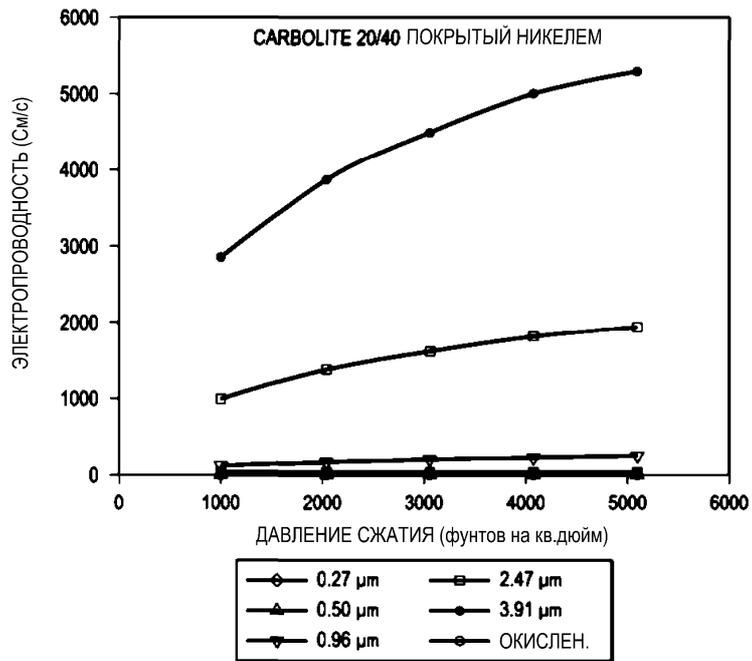
Фиг. 21



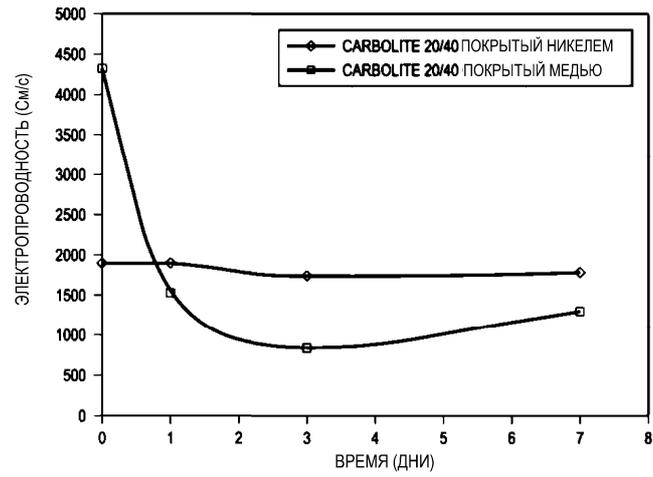
Фиг. 22



Фиг. 23



Фиг. 24



Фиг. 25

