

06.1;03.4

## Модифицированные одностенными углеродными нанотрубками гуаровые гели для гидроразрыва пласта

© А.В. Минаков, М.И. Пряжников, А.Л. Неверов, А.Д. Скоробогатова, П.Д. Шульженко

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия  
E-mail: arrivent@yandex.ru

Поступило в Редакцию 4 марта 2024 г.

В окончательной редакции 6 мая 2024 г.

Принято к публикации 7 мая 2024 г.

Исследована реология сшитых гелей для гидроразрыва пласта, модифицированных одностенными углеродными нанотрубками (ОСУНТ). В качестве гелеобразователя использовался гуар. Массовая концентрация ОСУНТ в гелях варьировалась от 0.01 до 0.1 wt.%. Получены зависимости реологических характеристик от концентрации ОСУНТ. Установлено, что добавка нанотрубок в концентрации 0.025 wt.% способна до 4 раз увеличить эффективную вязкость модифицированных гелей. Впервые показано, что добавка 0.01 wt.% ОСУНТ на два порядка увеличивает микрореологический индекс упругости сшитых гелей и в 5 раз снижает их индекс текучести.

**Ключевые слова:** жидкости для гидроразрыва пласта, одностенные углеродные нанотрубки, вязкость, реология, микрореология.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.17.58571.19911

Гидроразрыв пласта (ГРП) является сложнейшей операцией в нефтегазодобывающей промышленности. Для ее успешного проведения жидкость, которая используется для гидроразрыва, должна обладать определенными физико-химическими свойствами, удовлетворять многочисленным жестким эксплуатационным требованиям [1]. Применение сшитых гелей во многом обусловило успех развития современных технологий ГРП. Для сшивания гелей обычно используются соединения бора, титана или циркония, которые фактически невозможно извлечь из отработанных жидкостей. В связи с этим в последнее время актуальны исследования по разработке новых экологически инертных сшивающих агентов. Результаты недавних работ [2–5] показали, что для повышения эффективности сшивки гелей для ГРП могут использоваться наночастицы. Было установлено, что из-за высокой удельной площади поверхности концентрация наночастиц, необходимая для повышения эффективной вязкости гелей, существенно меньше концентраций типичных структурообразователей. Кроме того, наночастицы не подвержены термодеструкции и химически инертны. Несмотря на многообещающие результаты, механизмы сшивания гелей с наночастицами в данный момент еще до конца не изучены, и эта область интенсивно исследуется. При этом большинство исследований посвящено модификации жидкостей для ГРП сферическими наночастицами.

В настоящей работе впервые исследовано влияние одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) на реологические свойства гелей для ГРП. В качестве гелеобразователя в жидкости для ГРП был выбран сшитый гуаровый биополимер. Модификация проводилась одностенными углеродными нанотрубками TUBALL™ (ООО „ОКСИА.ру“, Новосибирск, Россия).

Средний диаметр нанотрубок составлял  $1.6 \pm 0.4$  nm, а удельная поверхность по данным БЭТ (метод Брунауэра–Эммета–Теллера) равнялась  $510 \text{ m}^2/\text{g}$ . По данным атомно-силовой микроскопии длина ОСУНТ превышала  $4 \mu\text{m}$ , а их средняя и насыпная плотности равны  $1.8$  и  $0.1 \text{ g/cm}^3$  соответственно. Результаты характеристики ОСУНТ с помощью электронной микроскопии их суспензий с использованием электроакустической спектроскопии приведены в нашей недавней работе [6].

Концентрация ОСУНТ варьировалась от 0.01 до 0.1 wt.%. Сшитые гели с ОСУНТ готовились следующим образом. Сначала готовилась водная суспензия ОСУНТ. Необходимое количество порошка ОСУНТ и поверхностно-активного вещества (ПАВ) засыпалось в емкость с дистиллированной водой. В качестве ПАВ использовался лаурилсульфат натрия. Концентрация ПАВ во всех случаях была такой же, как и соответствующая концентрация ОСУНТ. Далее суспензия подвергалась механическому перемешиванию на высокоскоростном диспергаторе ИКА типа статор-ротатор с последующей ультразвуковой обработкой при помощи ультразвукового аппарата „Волна“ УЗТА-0.4/22-ОМ (22 kHz, 400 W, 50%). Процесс приготовления суспензии ОСУНТ включал в себя несколько стадий перемешивания на высокоскоростном (20 min) и ультразвуковом (20 min) диспергаторах. Время ультразвуковой обработки на максимальной мощности составляло 120 min. Минимальная энергия, которую необходимо было передать суспензии, должна была быть не менее  $2000 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{l}^{-1}$ .

Далее в приготовленную таким способом суспензию добавляли необходимое количество гелеобразователя и снова перемешивали на мешалке еще в течение 15 min.

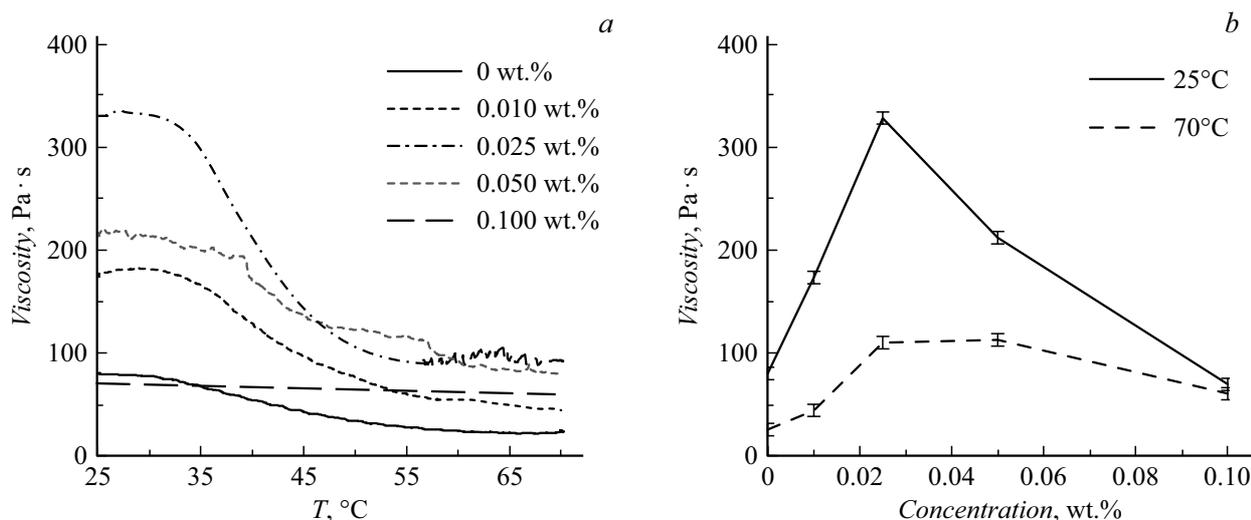


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости гелей, модифицированных ОСУНТ, от температуры (а) и концентрации (б).

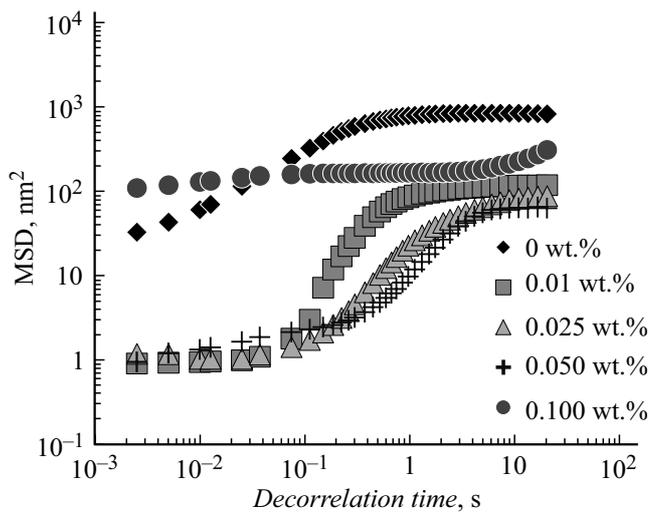
В качестве гелеобразователя использовался биополимер гуаровой камеди (ALTRAFINE GUMS, Индия) с концентрацией 0.4 wt.%. После этого шага линейный гель был готов. Для получения сшитого геля добавляли сшиватель и перемешивали до получения эффекта Вайсенберга. При этом режим перемешивания не менялся с момента засыпания биополимера. В качестве типичного сшивателя использовался тетраборат натрия в глицерине (0.1 wt.%). Методические исследования показали, что такая концентрация гелеобразователя и сшивателя является оптимальной для получения необходимых реологических свойств гелей и с экономической точки зрения. Визуально углеродные нанотрубки однородно распределены в объеме геля. Гели являются коллоидно-устойчивыми и обладают ярко выраженными упругими свойствами. Таким образом, в результате многочисленных лабораторных исследований удалось отработать рецептуру получения устойчивых гелей, модифицированных ОСУНТ.

Проведено исследование температурной зависимости эффективной сдвиговой вязкости модифицированных гелей. Гели для ГРП должны обладать высокой вязкостью в широком диапазоне пластовой температуры. В настоящей работе температура варьировалась от 25 до 70°C. Для изучения вязкости гелей использовался ротационный вискозиметр Brookfield DV2T (Ametek, США) с цилиндрическим шпинделем LV-64. Вискозиметр позволяет измерять коэффициент вязкости в широком диапазоне скоростей сдвига от 0.0212 до 42.4 s<sup>-1</sup>. Доверительный интервал погрешности результата измерений не превышал 5%. Исследование вязкости сшитого геля включало в себя измерение образца в течение 40 min при фиксированной скорости сдвига 0.212 s<sup>-1</sup>: первые 10 min температура образца поддерживалась равной 25°C, далее происходил нагрев до 70°C со скоростью 2°C/min с последующей выдержкой. Значения вязкости

записывались каждые 2 s и затем усреднялись. Таким образом, была исследована температурная зависимость эффективной вязкости гелей при различной концентрации углеродных нанотрубок (рис. 1, а).

Было получено, что, во-первых, исследуемые жидкости являлись неньютоновскими (псевдопластическими), их вязкость с увеличением скорости сдвига уменьшается. Во-вторых, зависимость эффективной вязкости от концентрации носит немонотонный характер. При малых концентрациях ОСУНТ (ниже 0.05 wt.%) значительно повышается эффективная вязкость гелей. Так, при концентрации 0.025 wt.% эффективная вязкость при 25°C повышается по сравнению с таковой для базового геля в 4.1 раза, однако при дальнейшем увеличении концентрации происходит ее снижение (рис. 1, б). Рост вязкости обусловлен взаимодействием нанотрубок и молекул гуаровой камеди с образованием структуры в виде сетки за счет адсорбции мицелл и усилением водородных связей. Однако из-за наличия сильной адсорбционной способности отрицательного поверхностного заряда трубок при их больших концентрациях (выше 0.05 wt.%) увеличивается электростатическое отталкивание между мицеллами, что препятствует сшивке молекул гуара. При максимальном рассматриваемом содержании ОСУНТ в геле наблюдается снижение вязкости на 15% по сравнению с вязкостью базового сшитого геля.

Анализ температурной зависимости (рис. 1, а) показывает, что с повышением температуры эффективная вязкость всех образцов существенно снижается. При этом установлено, что вязкость наномодифицированных гелей менее чувствительна к изменению температуры. Так, вязкость базового геля без наночастиц снизилась в 3.2 раза при нагреве с 25 до 70°C, а гелей с 0.025 wt.% ОСУНТ — в 2.9 раза. При дальнейшем увеличении концентрации ОСУНТ (до 0.1 wt.%) снижение вязкости при увеличении температуры (с 25 до 70°C) составляет

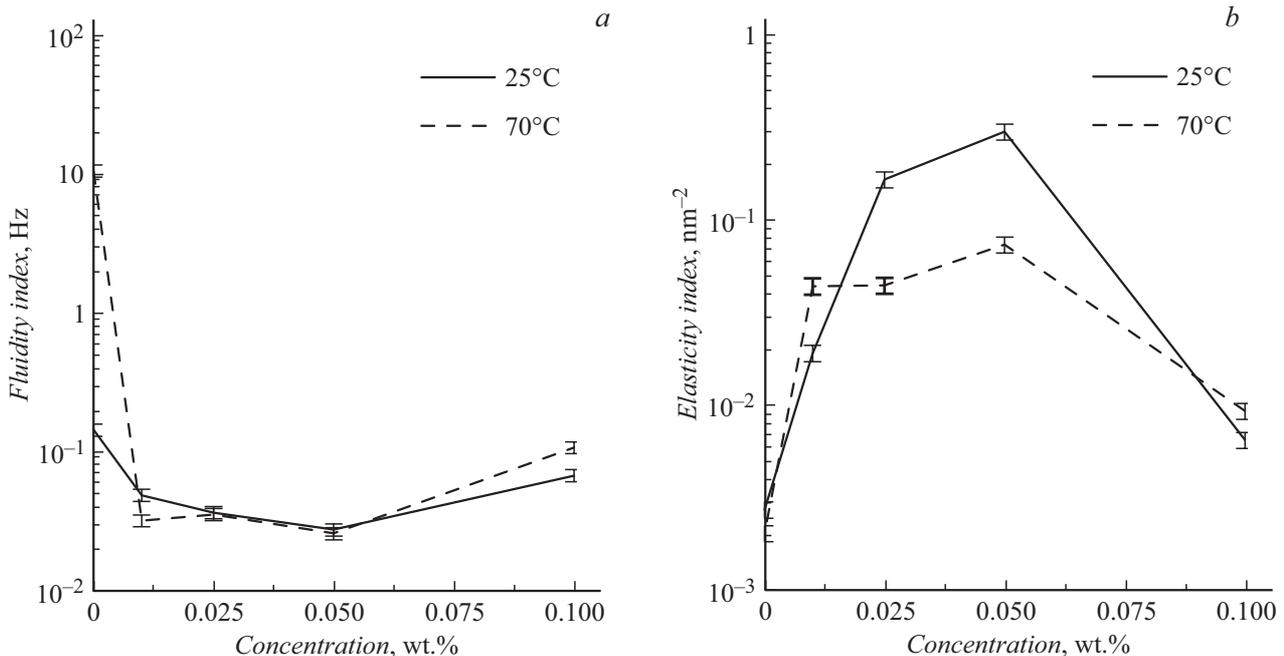


**Рис. 2.** Кривые среднеквадратичного смещения частиц (MSD) в гелях с различной концентрацией ОСУНТ.

всего 15%. Эффект значительного повышения вязкости при концентрациях ОСУНТ ниже 0.05 wt.% также сохраняется. Это очень важно для их практического применения.

В жидкостях с высоким содержанием ОСУНТ образуется перколяционная решетка. Перколяция начинается при таких критических концентрациях ОСУНТ, при которых среднее расстояние между углеродными нанотрубками оказывается порядка расстояния действия ван-дер-ваальсовых сил между ними. Наличие перколяционной решетки определяет наличие у жидкостей

вязкоупругих свойств. Образование перколяционной решетки углеродных нанотрубок является пороговым явлением, способствующим тому, что вязкость модифицированного геля возрастает по сравнению с вязкостью базового. Проведено исследование вязкоупругих характеристик гелей для ГПП, модифицированных нанотрубками. Это исследование было выполнено с помощью анализатора микрореологии Rheolaser MASTER (Formulation, Франция). Принцип действия анализатора основан на измерении динамического рассеяния лазерного излучения частицами (метод диффузионно-волновой спектроскопии). Прибор позволяет вычислять среднеквадратичное смещение (MSD) частиц в зависимости от времени в процессе восстановления структуры геля, пока не будет достигнуто вязкоупругое равновесие. Типичное поведение MSD в зависимости от времени для гелей с различной концентрацией одностенных нанотрубок показано на рис. 2. Наличие горизонтального плато на кривых MSD (характерное время от  $10^{-1}$  до 10 s) свидетельствует о проявлении упругих свойств у образца. Наклон кривой MSD на плато упругости является характеристикой отношения между упругим и текучим поведением образца. Анализ MSD показывает, что добавка нанотрубок приводит к более быстрому появлению упругих свойств у шитых гелей. По поведению кривых MSD можно рассчитать индекс текучести, характеризующий вязкоупругие свойства жидкости (рис. 3, a). Это величина, обратная характерному времени декорреляции. Если значение меньше 1 Hz, это указывает на то, что образец ведет себя как вязкоупругая жидкость. Установлено, что базовый шитый гель без наночастиц при равновесии имеет индекс текучести



**Рис. 3.** Результаты микрореологического исследования: индекс текучести (a) и индекс упругости (b) модифицированных ОСУНТ гелей.

0.17 Hz. Добавка наночастиц снижает индекс текучести. Это свидетельствует о том, что модифицированные гели сильнее приобретают упругие свойства. При этом отметим, что добавка ОСУНТ усиливает проявление этих свойств. Минимальная текучесть гелей наблюдается при концентрации частиц 0.05 wt.%.

Также анализатор микрореологии позволяет определить индекс упругости, который рассчитывается по уровню плато MSD (рис. 3, *b*). Было установлено, что добавка нанотрубок в концентрации 0.05 wt.% на два порядка увеличивает индекс упругости геля. При этом вид зависимости индекса упругости сшитых гелей от концентрации трубок имеет немонотонный характер. Концентрация ОСУНТ, при которой упругость геля возрастает максимально, составляет 0.05 и 0.025 wt.% при температуре 25 и 70°C соответственно.

Таким образом, в результате исследования впервые показано, что добавка малой концентрации ОСУНТ (ниже 0.05 wt.%) в 4 раза увеличивает эффективную вязкость сшитых гелей, при этом делает ее менее чувствительной к изменению температуры, в 5 раз снижает индекс текучести, а индекс упругости гелей, напротив, увеличивает. В связи с этим применение добавок ОСУНТ для управления свойствами жидкостей для ГРП представляется перспективным.

## Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-30022 (<https://rscf.ru/project/23-79-30022/>).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] A.P. Stabinskas, Sh.Kh. Sultanov, V.Sh. Mukhametshin, L.S. Kuleshova, A.V. Churakov, A.R. Safiullina, E.M. Veliev, *SOCAR Proc., Spec. Iss. 2*, 172 (2021). DOI: 10.5510/OGP2021SI200599
- [2] C. Zhang, Y. Wang, Z. Wang, H. Wang, S. Liang, N. Xu, D. Li, *Coll. Surf. A*, **676**, 132154 (2023). DOI: 10.1016/J.COLSURFA.2023.132154
- [3] Z. Mao, L. Cheng, D. Liu, T. Li, J. Zhao, Q. Yang, *ACS Omega*, **7** (34), 29543 (2022). DOI: 10.1021/ACSOMEGA.2C02897
- [4] C. Wang, Z. Zhang, J. Du, X. Li, M. Zhao, Z. Zhang, *Micro Nano Lett.*, **14** (10), 1096 (2019). DOI: 10.1049/MNL.2018.5730
- [5] T. Hurnaus, J. Plank, *Energy Fuels*, **29** (6), 3601 (2015). DOI: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.5b00430
- [6] Е.И. Лысакова, А.Д. Скоробогатова, В.А. Жигарев, М.И. Пряжников, А.В. Минаков, *Письма в ЖТФ*, **49** (19), 35 (2023). DOI: 10.61011/PJTF.2023.19.56271.19663 [E.I. Lysakova, A.D. Skorobogatova, V.A. Zhigarev, M.I. Pryazhnikov, A.V. Minakov, *Tech. Phys. Lett.*, **49** (10), 30 (2023)].