

EDN: WXFFPX

УДК 544.77

Colloidal Stability of Guar-Based Hydraulic Fracturing Gels with the Addition of Nanoparticles

Andrey V. Minakov, Alexander L. Neverov,
Maxim I. Pryazhnikov and Angelica D. Skorobogatova*,
*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 03.05.2024, received in revised form 24.08.2024, accepted 28.08.2024

Abstract. A study of the colloidal stability of modified fracturing gels was performed. Guar-based cross-linked gels were considered. Spherical nanoparticles of silicon oxide and aluminum oxide of different sizes, as well as single-walled carbon nanotubes, were used as modifiers. The mass concentration of nanoparticles varied from 0.01 to 0.4 %, and carbon nanotubes – from 0.01 to 0.1 %. The cross-linked gels studied were shown to be resistant to particle aggregation and sedimentation. It was found that with increasing concentration of nanoparticles and their average size, the colloidal stability of hydraulic fracturing gels increases. Gels with single-walled carbon nanotubes were found to have higher colloidal stability.

Keywords: hydraulic fracturing fluids, cross-linked gels, nanoparticles, nanotubes, nanofibers, colloidal stability.

Acknowledgment. The research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation No. 23–79–30022, <https://rscf.ru/project/23–79–30022/>

Citation: Minakov A. V., Neverov A. L., Pryazhnikov M. I., Skorobogatova A. D. Colloidal stability of guar-based hydraulic fracturing gels with the addition of nanoparticles. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2024, 17(3), 438–447. EDN: WXFFPX



Коллоидная устойчивость гелей гидроразрыва пласта на основе гуара с добавкой наночастиц

А. В. Минаков, А. Л. Неверов,
М. И. Пряжников, А. Д. Скоробогатова*
*Сибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Выполнено изучение коллоидной устойчивости модифицированных гелей гидроразрыва пласта. Рассмотрены сшитые гели на основе гуара. В качестве модификаторов выступали сферические наночастицы оксида кремния и оксида алюминия разного размера, а также одностенные углеродные нанотрубки. Массовая концентрация наночастиц варьировалась от 0,01 до 0,4 %, а углеродных нанотрубок – от 0,01 до 0,1 %. Показано, что исследованные сшитые гели являются устойчивыми к агрегации и седиментации частиц. Установлено, что с увеличением концентрации наночастиц и их среднего размера коллоидная устойчивость гелей гидроразрыва пласта увеличивается. Получено, что гели с одностенными углеродными нанотрубками обладают более высокой коллоидной устойчивостью.

Ключевые слова: жидкости для ГРП, сшитые гели, наночастицы, нанотрубки, коллоидная устойчивость.

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

Цитирование: Минаков А. В., Неверов А. Л., Пряжников М. И., Скоробогатова А. Д. Коллоидная устойчивость гелей гидроразрыва пласта на основе гуара с добавкой наночастиц. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 438–447. EDN: WXFFPX

Введение

Глобальный спрос на энергию увеличился ввиду продолжающегося роста населения и экономического прогресса. Нефть и газ по-прежнему доминируют в энергетической потребности, и такая тенденция будет сохраняться. Месторождения с низкопроницаемыми коллекторами стали основным объектом нынешних разработок. Технология гидроразрыва пласта (ГРП) является одним из средств достижения экономичной и эффективной разработки таких коллекторов [1]. В то же время ГРП является сложнейшей операцией в нефтегазодобывающей промышленности. Предъявляются высокие требования к свойствам жидкостей для ГРП, спрос на которые увеличивается по мере продвижения разведки и разработки ресурсов нефти и газа. Жидкости ГРП должны обладать необходимыми свойствами (транспортировать проппант с наименьшим загрязнением пласта и трещин; быть совместимыми с материалом пласта; обладать удерживающей способностью проппанта; обладать требуемой вязкостью; легко удаляться из пласта после обработки; обладать высокой стабильностью; быть относительно простыми в приготовлении) [2].

К настоящему моменту времени в качестве жидкостей для ГРП широкое применение нашли гели на основе гуаровой камеди, обладающие достаточной способностью переносить и удерживать проппант. К недостаткам, которые ограничивают их применение при ГРП, относится низкая термостойкость в высокотемпературных пластах. Улучшение термостойкости за счет повышения высокой концентрации жидкости для гидроразрыва гуаровой камеди приведёт к образованию большего количества остатков разрушенного гуара, что нанесёт ущерб пласту и увеличит стоимость добычи.

Для решения этой проблемы активно проводятся исследования по поиску эффективных добавок. Применение наночастиц может стать одной из таких технологий по созданию эффективных жидкостей для ГРП [3–7].

В работах [3–5] было показано, что наночастицы могут эффективно использоваться для сшивания гелей в жидкостях ГРП. Наночастицы обладают высокой поверхностной активностью, которая может привести к сшиванию наночастиц и мицелл поверхностно-активного вещества. Достоинством применения наночастиц для жидкостей ГРП является возможность изменять свойства жидкостей путем модификации поверхности наночастиц.

Одной из первых работ в этом направлении была работа [6], в которой наночастицы латекса использовали для дополнительной сшивки борной кислотой гуаровой камеди. Размер наночастиц латекса был 15 нм. Высокая удельная поверхность наномодифицированных частиц позволила обеспечить высокую эффективность сшивания и при более низкой концентрации. В результате было показано, что использование наночастиц латекса позволяет в 20 раз снизить концентрацию борной кислоты по сравнению с традиционным способом сшивания.

Механизмы сшивки гуаровой камеди наночастицами оксидов металлов исследованы в работе [7]. Было установлено, что основной механизм состоит в образовании водородной связи между гидроксильной группой на поверхности наночастиц, образующейся в результате гидролиза и гидроксильных групп молекул гуара. При этом размер наночастиц играет ключевую роль в процессе сшивки. Показано, что увеличение размера наночастиц существенно ухудшает условия сшивки молекул гуара. В более поздних работах было показано, что влияние наночастиц не столь однозначно. Так, в работе [3] было установлено, что зависимость эффективной вязкости наномодифицированного диоксидом кремния геля является немонотонной и при высоких концентрациях наночастиц становится ниже, чем для базового случая. Авторы сделали предположение, что добавленные наночастицы за счет соединенной мицелла-частица при малых концентрациях частиц приводят к росту мицелл, что ведет к увеличению эффективной вязкости. При дальнейшем увеличении концентрации наночастиц исходная сетевая структура молекул полимера разрушается, образуются более крупные мицеллы, которые перепутываются между собой, препятствуя сшивке. Из-за этого вязкость геля начинает снижаться.

Целью работы являлось изучение коллоидной устойчивости модифицированных сшитых гелей на основе гуара при помощи наночастиц и нанотрубок. В нашей работе представлены результаты изучения влияния концентрации, размера, материала и формы добавок на коллоидную устойчивость гелей.

1. Приготовление сшитых гелей

Проведено систематическое исследование фильтрационных потерь в гелях ГПП, модифицированных наночастицами. В качестве базового гелеобразователя использовалась гуаровая камедь (ALTRAFINE GUMS, Индия), а сшивателем выступал раствор тетрабората натрия в глицерине. Массовая концентрация гуара и сшивателя, используемая в гелях, была равной 0,4 и 0,1 % соответственно.

Выбор применяемых нанодобавок был обусловлен предыдущим опытом исследования наносuspензий, который говорит о том, что существенное влияние на свойства наносuspензий оказывают такие факторы, как концентрация, размер, материал и форма наночастиц, и каждый из этих факторов мы постарались учесть в данной работе.

В качестве добавок наночастиц для жидкостей ГПП были использованы различные наноматериалы. Среди них – порошки сферических наночастиц SiO_2 и Al_2O_3 разного размера (ООО «Бардаханов», Новосибирск, Россия). Средний размер наночастиц варьировался от 11 до 114 нм, а их массовая концентрация от 0,01 до 0,4 %. Помимо этого в работе впервые исследована устойчивость гелей, модифицированных одностенными углеродными нанотрубками. Использовались одностенные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) TUBALL (ООО «ОКСиАл.ру», Новосибирск, Россия). Средний диаметр нанотрубок составлял $1,6 \pm 0,4$ нм. Детальная характеристика нанотрубок была проведена в работе [8]. Концентрация ОСУНТ варьировалась от 0,01 до 0,1 %. В качестве ПАВ для стабилизации суспензии ОСУНТ в процессе приготовления геля использовался лаурилсульфат натрия. Концентрация ПАВ во всех случаях была такой же, как и концентрация ОСУНТ.

Порядок приготовления модифицированных сшитых гелей:

1. Порошок наночастиц размешивался в дистиллированной воде при помощи высокоскоростной мешалки в течение 15 минут.
2. Затем полученная суспензия обрабатывалась ультразвуковым аппаратом «Волна» (22 кГц, 200 Вт) для разрушения агломератов в течение 10 минут.
3. Далее в суспензию добавлялся гуар, и раствор диспергировался на высокоскоростной мешалке в течение 15 минут.
4. Добавлялся сшиватель, и образец перемешивался до получения эффекта Вайсенберга, не меняя режима перемешивания.

Фотография приготовленных гелей, модифицированных наночастицами SiO_2 , приведена на рис. 1. Визуально наночастицы распределены в объеме геля однородно.

2. Анализ коллоидной устойчивости

Коллоидная устойчивость суспензий контролировалась с помощью анализатора Turbiscan LAB (Formulaction, Франция). Принцип работы анализатора основан на методе многократного рассеяния света. Измерены профили пропускания и обратного рассеяния света (ИК-область, 880 нм) в течение длительного времени. Два синхронных оптических сенсора измеряют интенсивность прошедшего через образец излучения (180° от падающего пучка, детектор на пропускание) и излучения, рассеянного образцом в обратном направлении (45° от падающего пучка, детектор обратного рассеяния). Прибор сканирует образец по высоте виалы (до 55 мм), производя измерение пропускания и обратного рассеяния каждые 40 мкм. Измерение повторных

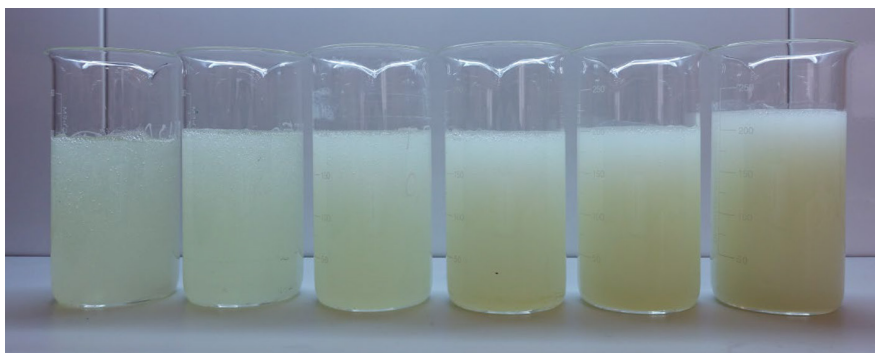


Рис. 1. Фотография сшитых гелей, модифицированных наночастицами оксида кремния со средним размером 50 нм. Концентрация наночастиц в геле (слева направо): 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4 %

Fig. 1. Photograph of cross-linked gels modified with silica nanoparticles with an average size of 50 nm. Concentration of nanoparticles in the gel (from left to right): 0; 0.01; 0.05; 0.1; 0.2; 0.4 %

профилей пропускания и обратного рассеивания в разные моменты времени позволяет охарактеризовать изменения, протекающие в исследуемом образце [9].

Для количественной оценки используется индекс дестабилизации, основанный на вычислении накопительной суммы отклонений каждого следующего скана от предыдущего:

$$TSI = \sum_i \frac{\sum_h |scan_i(h) - scan_{i-1}(h)|}{H},$$

где H – высота столба жидкости в виае. Чем более устойчива суспензия, тем ниже для нее параметр TSI . Проведено сравнение индекса устойчивости TSI различных суспензий.

3. Результаты исследования

Изучено влияние добавки частиц на коллоидную устойчивость сшитых гелей. Для этого использовался оптический анализатор Turbiscan, позволяющий выполнять анализ устойчивости образцов на основе метода многократного рассеяния света. Исследована динамика изменения профиля пропускания и обратного рассеяния света по высоте измерительной ячейки, заполненной образцом сшитого геля. На рис. 2 показаны профили для гелей с разной концентрацией SiO_2 размером 18 нм. Анализ проводился в течение 1 часа. Для базового геля (без наночастиц) наблюдались небольшие изменения в профиле светопропускания. В гелях с наночастицами SiO_2 с размером 18 нм эти изменения уменьшались. Всё это свидетельствовало о стабильности сшитых гелей.

Для количественного анализа скорости процесса используется индекс дестабилизации TSI . Этот параметр рассчитывается как интегрированная по высоте ячейки с образцом разность профилей (светопропускания или обратного рассеяния света) в разные моменты времени: чем ниже индекс, тем устойчивее гель. Зависимость индекса дестабилизации TSI гелей с разной концентрацией от времени и от концентрации SiO_2 (18 нм) после 1 ч наблюдений представлена на рис. 3. Показано, что добавка наночастиц снижает кинетику дестабилизации сшитых гелей. Так для базового геля (без наночастиц) индекс TSI после 1 ч измерений составлял 7,6, а при малых концентрациях наночастиц (0,01–0,05 %) устанавливалось его снижение. Заметное, более чем в 2 раза,

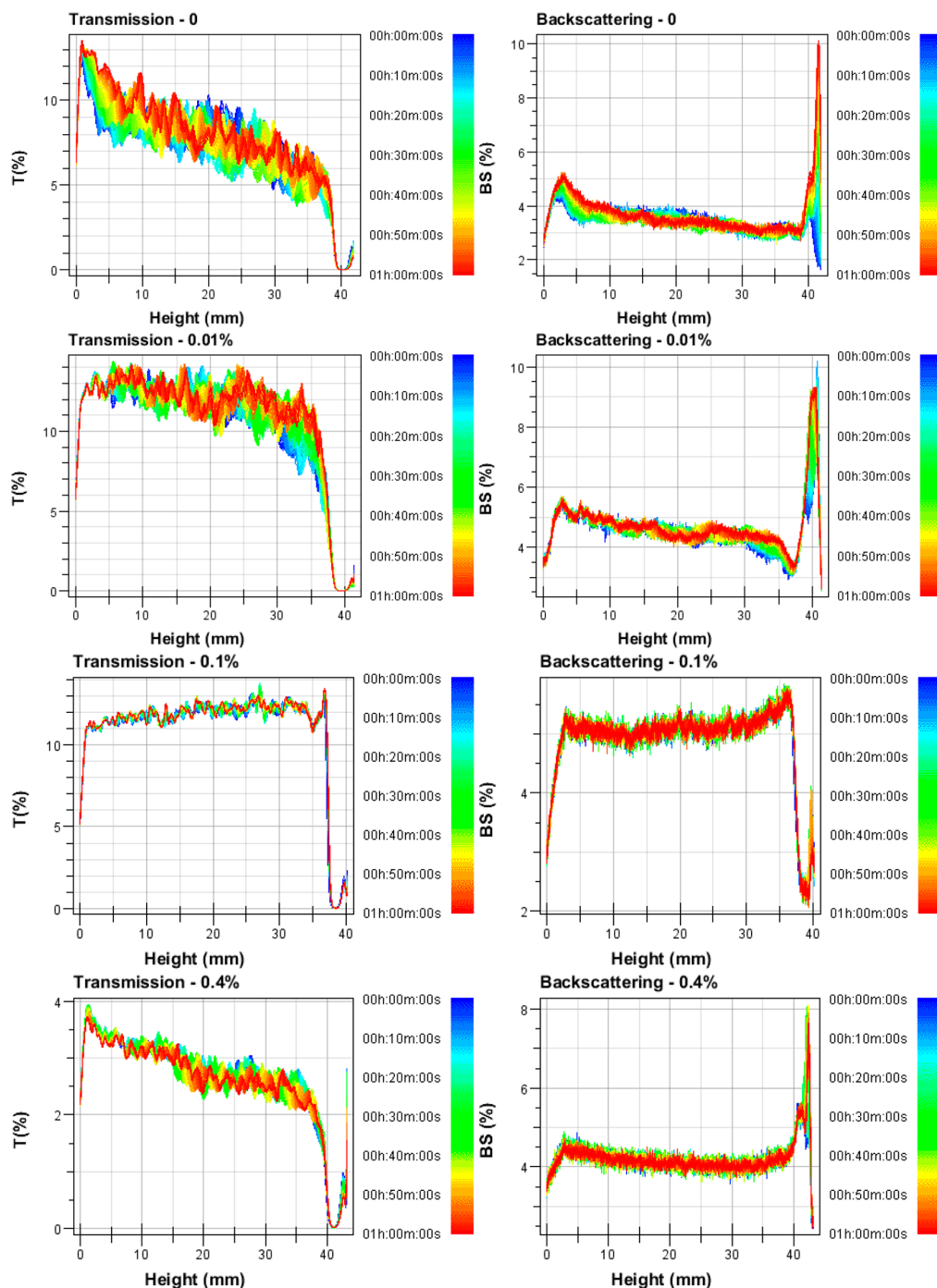


Рис. 2. Профили пропускания (слева) и обратного рассеяния (справа) гелей с разной концентрацией наночастиц SiO_2 (18 нм)

Fig. 2. Transmission (left) and backscattering (right) profiles of gels with different concentrations of SiO_2 nanoparticles (18 nm)

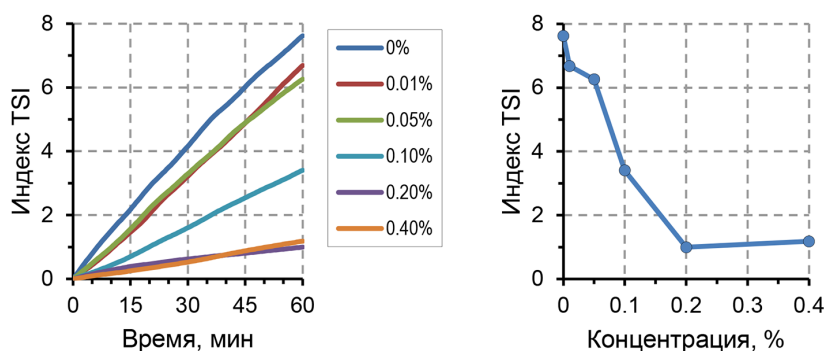


Рис. 3. Индекс устойчивости TSI гелей с наночастицами SiO₂ размером 18 нм. Слева – зависимости TSI от времени, справа – индекс устойчивости от концентрации после 1 ч

Fig. 3. Stability index TSI of gels with SiO₂ nanoparticles 18 nm in size. On the left are the dependences of TSI on time, on the right is the stability index on concentration after 1 h

снижение индекса дестабилизации TSI гелей (рис. 4) наблюдалось при концентрации наночастиц более 0,1 % в шитом геле. Методические измерения нескольких десятков образцов позволили сделать вывод о том, что при индексе TSI менее 5 гели оставались стабильными.

Была проведена серия анализа устойчивости шитых гелей с наночастицами SiO₂ другого размера. Использовались наночастицы со средним первичным размером 50 нм. Анализ профилей пропускания и обратного света, а также индекса TSI показал, что их поведение аналогично поведению для гелей с меньшим размером. Однако снижение индекса дестабилизации TSI гелей (рис. 4) наблюдалось уже при концентрации наночастиц 0,05 %. Таким образом, было получено, что добавка наночастиц в гелях положительно сказывается на их устойчивости. С увеличением концентрации наночастиц кинетика дестабилизации снижалась. Индекс дестабилизации (интегрированная по высоте образца разность профилей в разные моменты времени) гелей снижался более чем в два раза при концентрациях выше 0,05–0,1 %.

Проведено исследование влияния среднего размера наночастиц на коллоидную устойчивость шитых гелей. Для этого рассмотрено 3 шитых геля с наночастицами SiO₂ (со средним

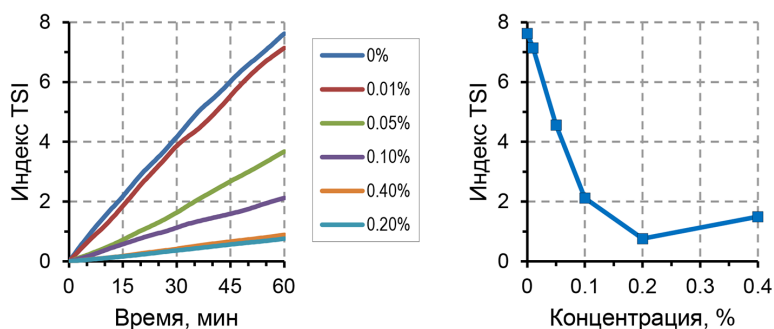


Рис. 4. Индекс устойчивости TSI гелей с наночастицами SiO₂ размером 50 нм. Слева – зависимости TSI от времени, справа – индекс устойчивости от концентрации после 1 ч

Fig. 4. Stability index TSI of gels modified with SiO₂ nanoparticles 50 nm in size. On the left are the dependences of TSI on time, on the right is the stability index on concentration after 1 h

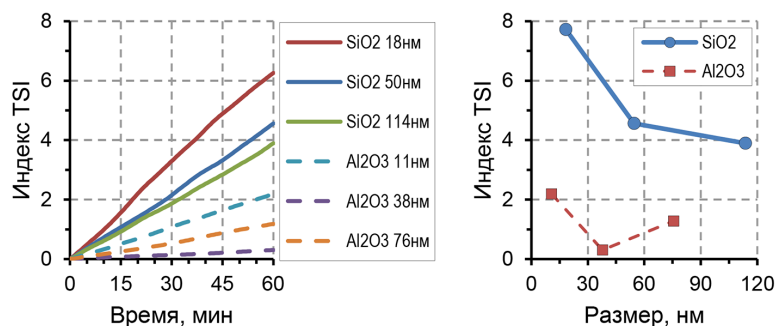


Рис. 5. Индекс устойчивости TSI гелей с наночастицами разного размера. Слева – зависимости TSI от времени, справа – индекс устойчивости от концентрации после 1 ч

Fig. 5. Stability index TSI of gels with nanoparticles of different sizes. On the left are the dependences of TSI on time, on the right is the stability index on concentration after 1 h

размером 18, 50 и 114 нм) и 3 сшитых геля с наночастицами Al_2O_3 (со средним размером 11, 38 и 76 нм). Массовая концентрация наночастиц в гелях была одинаковой и составляла 0,05 %. Было обнаружено, что индекс дестабилизации TSI снижался при увеличении размера наночастиц (рис. 5). Так для гелей с наночастицами SiO_2 со средним размером 18, 50 и 114 нм индекс TSI составлял 6,3, 4,6 и 3,9 соответственно. Также отметим, что гели с наночастицами оксида алюминия, судя по индексу дестабилизации, являлись более стабильными, чем с наночастицами оксида кремния (индекс TSI менее 2,5).

Проведено исследование коллоидной устойчивости гелей с одностенными углеродными нанотрубками. Массовая концентрация ОСУНТ варьировалась от 0,01 до 0,1 %. Использование частиц несферической формы, а именно ОСУНТ, позволило сделать следующие выводы. Гели с одностенными углеродными нанотрубками обладают высокой коллоидной устойчивостью (рис. 6). Изменения в профилях пропускания и обратного рассеяния в течение времени малы, а индекс дестабилизации TSI значительно снижался при минимальной рассматриваемой концентрации ОСУНТ – 0,01 % (рис. 7). Такое поведение значительно отличается от сшитых гелей со сферическими наночастицами, в которых основным процессом дестабилизации является седиментация. ОСУНТ обладают высоким аспектным соотношением (отношение длины к диаметру), поэтому в сшитых гелях происходят процессы перколяции, в результате которых формируется устойчивая структура из УНТ типа сетки, которая стабилизирует гели.

Заключение

Выполнено исследование коллоидной устойчивости модифицированных сшитых гелей ГРП. Модификаторами выступали различные сферические наночастицы оксида кремния и оксида алюминия, а также одностенные углеродные нанотрубки. Изучено влияние концентрации, размера, материала и формы добавок на устойчивость гелей.

Анализ профилей пропускания и обратного рассеяния показал, что рассмотренные гели обладают высокой коллоидной устойчивостью. Сшитые гели являются коллоидно-устойчивыми. Минимальная концентрация наночастиц, при которой наблюдается существенная стабильность, составляет 0,1 % для сферических наночастиц (SiO_2 , Al_2O_3) и 0,01 % для углеродных нанотрубок.

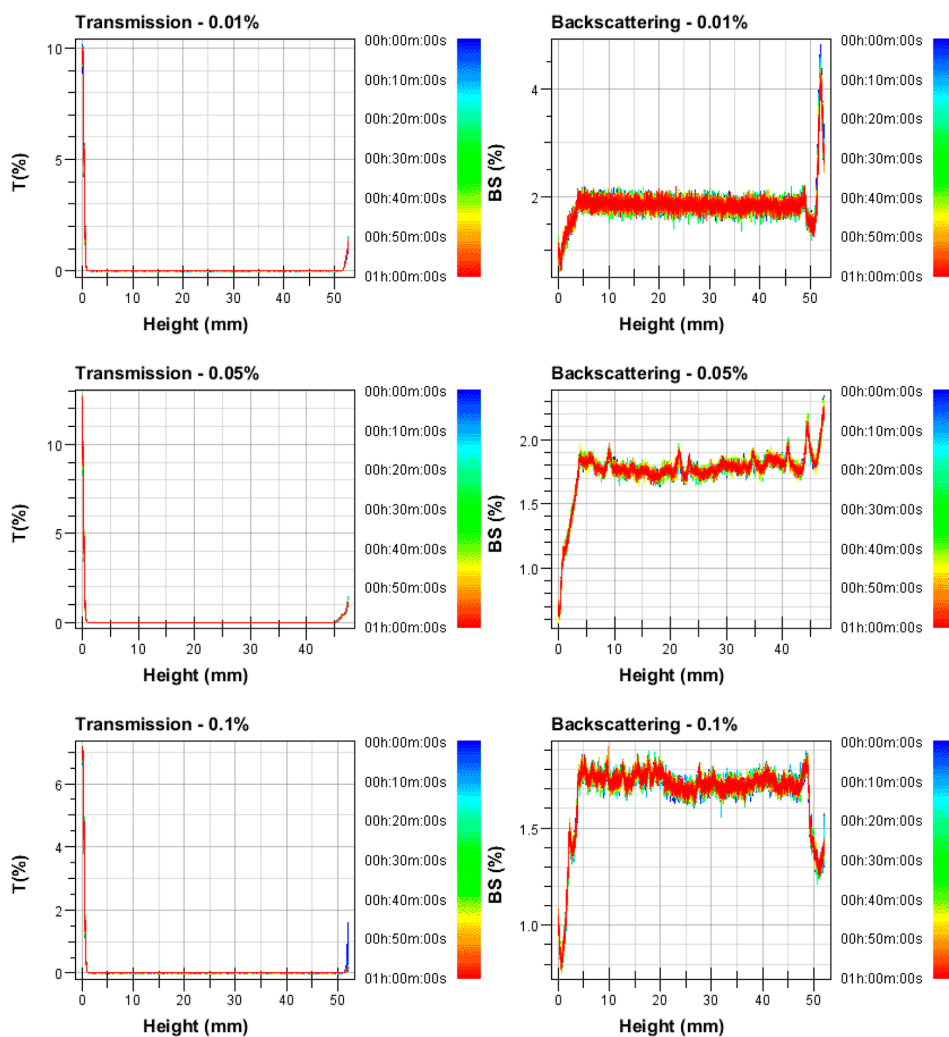


Рис. 6. Профили пропускания (слева) и обратного рассеяния (справа) гелей с разной концентрацией ОСУНТ

Fig. 6. Transmission (left) and backscattering (right) profiles of gels with different SWCNT concentrations

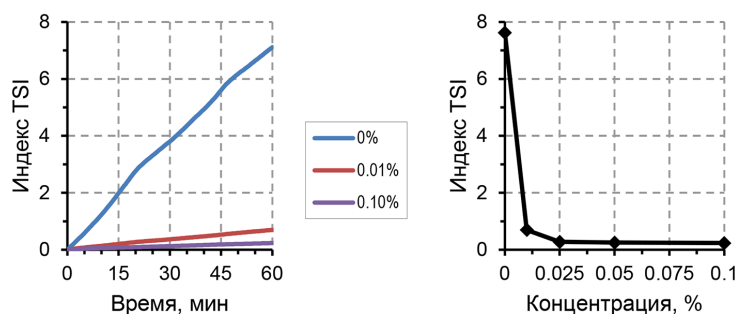


Рис. 7. Индекс устойчивости TSI гелей с разной концентрацией ОСУНТ. Слева – зависимости TSI от времени, справа – индекс устойчивости от концентрации после 1 ч

Fig. 7. TSI stability index of gels with different SWCNT concentrations. On the left are the dependences of TSI on time, on the right is the stability index on concentration after 1 h

Таблица 1. Сводная таблица по индексу устойчивости TSI всех исследуемых модифицированных гелей.

Table 1. Summary table of the TSI stability index of all studied modified gels.

Нанома- териал	Размер, нм	Концент- рация, %	TSI	Нанома- териал	Диа-метр, нм	Концент- рация, %	TSI
SiO ₂	18	0,01	6,68	без частиц	-	0	7,62
SiO ₂	18	0,05	6,26	SiO ₂	114	0,05	3,90
SiO ₂	18	0,1	3,41	Al ₂ O ₃	11	0,05	2,19
SiO ₂	18	0,2	1,00	Al ₂ O ₃	38	0,05	0,31
SiO ₂	18	0,4	1,18	Al ₂ O ₃	76	0,05	1,28
SiO ₂	50	0,01	7,14	ОСУНТ	1,6	0,01	0,70
SiO ₂	50	0,05	4,56	ОСУНТ	1,6	0,025	0,70
SiO ₂	50	0,1	2,12	ОСУНТ	1,6	0,05	0,25
SiO ₂	50	0,2	0,76	ОСУНТ	1,6	0,1	0,24
SiO ₂	50	0,4	0,89				

Список литературы / References

[1] Speight J.G. *Handbook of Hydraulic Fracturing*, First Edition. John Wiley & Sons, Inc. Published, 2016.

[2] Zhao Y., Zhang Y., He P. Introduction. In: *Hydraulic Fracturing and Rock Mechanics*. Springer, Singapore, 2023.

[3] Zhao M., Zhang Y., Zou C., Dai C., Gao M., Li Y., Lv W., Jiang J., Wu Y. Can More Nanoparticles Induce Larger Viscosities of Nanoparticle-Enhanced Wormlike Micellar System (NEWMS). *Materials*, 2017, 10(9): 1096/

[4] Marsden H., Basu S., Striolo A., MacGregor M. Advances of nanotechnologies for hydraulic fracturing of coal seam gas reservoirs: potential applications and some limitations in Australia. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2022, 9(27): 1–18.

[5] Mao Z., Cheng L., Liu D., Li T., Zhao J., Yang Q. Nanomaterials and Technology Applications for Hydraulic Fracturing of Unconventional Oil and Gas Reservoirs: A State-of-the-Art Review of Recent Advances and Perspectives. *ACS Omega*, 2022, 7(34): 29543–29570.

[6] Lafitte V., Tustin G., Drochon B., Parris M. Nanomaterials in fracturing applications. *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition*; Society of Petroleum Engineers, 2012.

[7] Hurnaus T., Plank J. Behavior of titania nanoparticles in cross-linking hydroxypropyl guar used in hydraulic fracturing fluids for oil recovery. *Energy & Fuel*. 2015, 29(6): 3601–3608.

[8] Лысакова Е.И., Скоробогатова А.Д., Жигарев В.А., Пряжников М.И., Минаков А.В. Влияние добавок одностенных и многостенных углеродных нанотрубок на реологические характеристики обратных эмульсий. *Письма в ЖТФ*, 2023, 49(19), 35 [Lysakova E.I., Skorobogatova A.D., Zhigarev V.A., Pryazhnikov M.I., Minakov A.V. The effect of additives of single-wall and multi-wall carbon nanotubes on the rheological characteristics of reverse emulsions. *Letters to the ZHTF*, 2023, 49(19), 35].

[9] Mengual O., Meunier G., Cayré I., Puech K., Snabre P. TURBISCAN MA 2000: Multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis. *Talanta*, 1999, 50, 445–456.