

А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.), С. С. Григорьева (асп.), С. У. Ягудина (студ.),
И. М. Борисов (д.х.н., проф.), П. Н. Шадрина (к.т.н., доц.)^{*}, А. С. Павлик (асс.)^{*}

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСОРБЦИИ НАНОМАРКЕРА С ПОВЕРХНОСТИ ПРОПАНТА

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии,

^{*} кафедра разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: fohtf@mail.ru

A. D. Badikova, S. S. Grigoryeva, S. U. Yagudina,
I. M. Borisov, P. N. Shadrina, A. S. Pavlik

STUDY OF THE PROCESS OF DESORPTION OF NANOMARKER FROM THE SURFACE OF PROPPANT

¹ Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: fohtf@mail.ru

Изучены кинетические закономерности десорбции 4 видов серосодержащих наномаркеров с поверхности пропантa ForeProp 16/20. Показано, что десорбция наномаркеров происходит в равновесных условиях. Скорость и степень десорбции наномаркеров зависит от их размеров: чем меньше размер частиц, тем выше скорость десорбции и быстрее достигается равновесие. Степень десорбции наномаркера зависит от способа реализации контакта поверхности маркированного пропантa с жидкой фазой: в статических условиях (когда с поверхностью контактирует один и тот же объем жидкости) степень десорбции низкая, а в условиях перемешивания реакционной системы «пропант+жидкость» (постоянная смена объема контактирующей жидкости) десорбция идет с более высокой скоростью и равновесие достигается за меньший период времени.

Ключевые слова: кинетические закономерности; наномаркер; пропант (расклинивающий агент при гидроразрыве пласта); равновесная десорбция маркера с поверхности пропантa

Kinetic regularities of desorption of 4 types of sulfur-containing nanomarkers from the surface of ForeProp 16/20 proppant were studied. It was shown that desorption of nanomarkers occurs under equilibrium conditions. The rate and degree of desorption of nanomarkers depends on their size: the smaller the particle size, the higher the desorption rate and the faster the equilibrium is reached. The degree of desorption of the nanomarker depends on the method of implementing the contact of the surface of the marked proppant with the liquid phase: under static conditions (when the same volume of liquid contacts the surface), the degree of desorption is low, and under conditions of mixing of the «proppant+liquid» reaction system (constant change in the volume of the contacting liquid), desorption occurs at a higher rate and equilibrium is reached in a shorter period of time.

Key words: equilibrium desorption of the marker from the proppant surface; kinetic patterns; nanomarker; proppant (proppant in hydraulic fracturing)

Для интенсификации работы нефтяных и газовых скважин в настоящее время активно используется гидроразрыв пласта (ГРП) для создания трещин в продуктивном пласте с целью эффективного проникновения флюида в пласт и последующего увеличения притока нефти из пласта в эксплуатационные скважины. Для поддержания трещин в открытом состоянии в пласт загружают специальные расклинивающие вещества, так называемые пропанты¹. Пропант (*propping*

agent – расклинивающий агент) представляет собой гранулированный материал, использование которого способствует устойчивому и эффективному дренированию продуктивного пласта². Без эффективного расклинивания трещины быстро закрываются под действием пластового давления, что сводит на нет эффект ГРП. Для решения проблемы активно применяются разные подходы, включая улучшение свойств самого пропантa, оптимизацию параметров ГРП, а также использование новых технологий контроля за состоянием трещин³.

Дата поступления 27.09.25

Для мониторинга глубины гидроразрыва пласта перспективно использование маркированных пропантов. Включение в состав пропанта маркерных веществ позволяет отслеживать его перемещение в пласте и оценивать эффективность ГРП. Для эффективного использования маркированного пропанта необходимо обеспечить стабильную фиксацию маркировочного вещества на поверхности пропанта. Нанесение пленки из раствора является одним из экономичных и масштабируемых способов формирования покрытий на пропанте. Выбор типа маркера, в том числе наномасштабного размера, зависит от конкретных условий эксплуатации и доступных методов контроля ⁴. Главная отличительная особенность нанообъектов – их высокая дисперсность ⁵, которая влияет на реакционную способность и другие физико-химические свойства материалов. Квантовые эффекты, проявляющиеся на наноуровне, приводят к изменению энергетических уровней электронов, что сказывается на оптических, электрических и магнитных свойствах материалов ⁶.

Настоящая работа посвящена изучению кинетических закономерностей десорбции разных маркеров наномасштабного размера с поверхности пропанта.

Материалы и методы исследования

В экспериментах использовался магниезиально-кварцевый пропант марки ForeProp 16/20 (ГОСТ 54571-2023), обладающий высокой прочностью, устойчивостью к кислотам и щелочам. В качестве объектов исследований использовали 4 вида твердых серусодержащих маркеров наноразмерного масштаба, нанесенных на поверхность пропанта: зелено-желтый 15 нм, зелено-желтый 75 нм, синий 75 нм и бирюза 75 нм. В качестве связующей полимерной пленки на поверхности маркированного пропанта использовали сополимер

на основе полибутилметакрилата (ПБМА) и стиролакрилата.

Для получения маркированного образца исходного пропанта 16/20 и серусодержащих наноразмерных маркеров использована следующая методика. В конической колбе на 250 мл сначала растворили в воде (10 мл) полимер (0.3 г) и внесли маркер (0.05–0.2 г), затем добавили пропант. Далее перемешивали реакционные смеси 90 мин при комнатной температуре (25–27 °С). По истечении 90 мин выключили мешалки, слили с колбы лишнюю жидкость и перенесли пропант в чашку Петри, оставив его под вытяжкой до полного высыхания.

Анализ серусодержащих маркеров в системе «маркированный пропант–вода» выполнен с использованием чувствительного флуоресцентного метода на приборе FluM156Pro (диапазон длин волн 200 до 900 нм, скорость сканирования 600 нм/мин, интервал выборки 1.0, уровень фотоумножителя 2, источник излучения – ксантиновая лампа 150 Вт).

Результаты и их обсуждение

Для выявления условий определения маркера в составе флюида первоначально провели калибровку модельных растворов «Маркер–вода», в которых варьировалось содержание серусодержащих маркеров в водном растворе (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что интенсивность флуоресценции зависит от размера наночастиц, и наночастицы меньшего размера (зелено-желтый – 15 нм) демонстрируют более сильную флуоресценцию в коротковолновой области (362 нм) по сравнению с наночастицами размером 75 нм. Частицы разных маркеров одинакового размера (75 нм) дают одинаковые сигналы при равных концентрациях. Эти калибровочные зависимости в дальнейшем были использованы в ходе количественного анализа.

Таблица 1

Результаты определения флуоресценции серии стандартных растворов маркеров при $\lambda = 362$ нм

Концентрация, г маркера/г пропанта		0.050	0.025	0.0125	0.0062	0.0031	0.0015
Интенсивность флуоресценции, Фотон/с	синий 75 нм, бирюза 75 нм, зелено-желтый 75 нм	2219.1	1276.2	767.47	533.81	294.23	182.19
	зелено-желтый 15 нм	9996.7	4037.6	2231.3	1098	603.68	340.9

Таблица 2

Степень десорбции (%) флуоресцентных маркеров в дистиллированной воде из пропанта с содержанием маркера 0.05 г/г пропанта при температуре 25 °С

Тип маркера	Время, ч								
	2	4	6	8	10	28	32	54	171
Синий 75 нм	1.0	2.0	2.2	3.3	4.2	3.9	7.1	4.4	4.5
Бирюза 75 нм	0.8	2.0	2.3	2.8	5.2	5.4	4.1	7.4	14.6
Зелено-желтый 75 нм	1.9	2.3	3.4	3.8	3.2	3.3	5.8	5.4	12.1
Зелено-желтый 15 нм	5.4	9.9	13.0	27.3	35.5	48.2	59.6	82.8	82.9

На данном этапе работы была также изучена кинетика десорбции серосодержащих маркеров с поверхности маркированного пропанта в водную среду (табл. 2). Результаты были получены в статических условиях, когда жидкая фаза не перемешивалась.

Из табл. 2 видно, что с ростом времени контакта маркированного пропанта с водой наблюдается увеличение интенсивности флуоресценции вследствие десорбции маркера в водную среду. Степень десорбции зависит от размера нанесенного на пропант маркера: более мелкие наночастицы маркера «зелено-желтый 15 нм» в большей мере по сравнению с другими маркерами переходят в раствор с поверхности пропанта, особенно интенсивно в начальный период времени. Следует отметить, что для процесса десорбции маркера «зелено-желтый 15 нм» наблюдается тенденция к установлению равновесного состояния в конце эксперимента. Наночастицы маркеров «синий 75 нм», «бирюза 75 нм» и «зелено-желтый 75 нм» десорбируют с поверхности пропанта с меньшей интенсивностью и не успевают за время эксперимента достичь равновесного состояния. Таким образом, равновесный характер десорбции маркеров с поверхности пропанта необходимо учитывать при использовании маркированных пропантов в условиях эксплуатации в скважине при ГРП.

При эксплуатации расклинивающего агента в скважине, подвергнутой ГРП, поверхность пропанта будет постоянно омываться потоком флюида. Для моделирования этой ситуации были проведены опыты с пропантом, маркированным «синим 75 нм», в условиях постоянного интенсивного перемешивания реакционной смеси на магнитной мешалке (табл. 3). Результаты показывают, что при таком способе проведения эксперимента равновесное состояние было достигнуто уже за 7 ч. Это можно объяснить следующим образом. В статических условиях (табл. 2) с поверхностью пропанта контактирует один и тот же малый объем воды (небольшая доля общего объема), в который обратимо переходят частицы маркера с поверхности твердой фазы. Видимо, в этих условиях содержание наночастиц в жидкой фазе оказывается небольшим и зависит от их растворимости. При перемешивании постоянно обновляется объем жидкой фазы, контактирующей с поверхностью маркированного пропанта. При этом в контакте с поверхностью пропанта оказывается не ограниченный объем, а практически весь объем жидкой фазы. В этих условиях наночастицы более интенсивно десорбируются с поверхности, и за меньший промежуток времени достигается равновесное состояние маркера на поверхности пропанта и во всем

объеме жидкой фазы. При этом достигается значительный процент десорбции маркера (табл. 3).

Как видно из представленных результатов, на степень десорбции маркера с поверхности пропанта существенное влияние оказывает время контакта твердой поверхности с жидкой фазой, поэтому можно предположить, что степень десорбции маркера с поверхности пропанта будет зависеть от скорости потока флюида в продуктивном пласте после ГРП.

Таблица 3
Зависимость степени десорбции (%) маркера «синий 75 нм» в дистиллированную воду от его начальной массы на 1 г пропанта в условиях перемешивания при температуре 25 °С

Время, мин	Степень десорбции, %	
	0.037 г/г	0.050 г/г
30	21.8	19.0
60	28.8	28.8
90	34.0	36.4
120	38.6	40.0
150	42.1	42.7
180	44.3	44.6
210	46.4	46.6
240	48.2	48.6
270	49.6	49.3
300	50.5	50.2
330	50.9	50.9
360	51.3	51.6
390	51.8	52.1
420	52.2	52.6

При гидроразрыве пласта маркированный пропант будет контактировать с водно-нефтяной средой. Поэтому в данной работе был изучен процесс десорбции маркера «синий 75 нм» в модельной системе, в которой в качестве органической фазы был использован гексан (табл. 4).

Таблица 4
Зависимость степени десорбции (%) маркера «синий 75 нм» в гексан от его начальной массы на 1 г пропанта в условиях перемешивания при температуре 25 °С

Время, мин	Степень десорбции, %	
	0.037 г/г	0.050 г/г
30	0.3	0.2
60	1.2	0.6
90	2.1	1.3
120	5.0	2.0
150	6.4	3.2
180	9.5	12.5
210	15.9	30.1
240	21.0	49.1
270	21.0	49.1
300	21.0	49.1

Таким образом, при изучении кинетических закономерностей десорбции нанесенных маркеров с поверхности пропанта показано, что процесс десорбции маркеров имеет равновесный характер. На степень десорбции и условие достижения рав-

новесного состояния маркера на поверхности пропанта и в жидкой фазе оказывают влияние следующие факторы: размер наночастиц, время контакта жидкой фазы с поверхностью маркированного пропанта, природа среды (водная или органическая).

Литература

1. Кудряшов С.И., Бачин С.И., Афанасьев И.С., Латыпов А.Р., Свешников А.В., Усманов Т.С., Пасынков А.Г. Гидроразрыв пласта как способ разработки низкопроницаемых коллекторов // Нефтяное хозяйство. – 2006. – №7. – С.80-83.
2. Сакулин А. В., Иксанов Ф. Р., Коржавин А. Ю. Сравнительная оценка эффективности применения алюмосиликатных и магнезиально-кварцевых пропантов // Бурение и нефть. – 2020. – №11. – С.11-15.
3. Feng Liang, Mohammed Sayed, Ghaithan a. Al-Muntasheri, Frank F. Chang, Leiming Li. A comprehensive review on proppant technologies // Petroleum. – 2016. – №2. – Pp.26-39.
4. Овчинников К.Н., Молявко Е.А., Буянов А.В., Кашапов Д.В. Моделирование распространения пропанта в трещине гидравлического пласта // Бурение и нефть. – 2020. – №10. – С.20-27.
5. Поленов Ю.В., Лукин М.В., Егорова Е.В. Физико-химические основы нанотехнологий. – Иваново: Изд-во ИГХТУ, 2013. – С.7-9.
6. Nasrollahzaden M., Sajadi S.M., Sajadi M., Issaabadi Z. An introduction to nanotechnology // Interface Sci. Technol. – 2019. – V.28. – Pp.1-27.

References

1. Kudryashov S.I., Bachin S.I., Afanasyev I.S., Latypov A.R., Sveshnikov A.V., Usmanov T.S., Pasyнков A.G. *Gidrorazryv plasta kak sposob razrabotki nizkopronitsayemykh kollektorov* [Hydraulic fracturing as a method for developing low-permeability reservoirs]. *Neftyanoye khozyaystvo* [Oil industry], 2006, no.7, pp.80-83.
2. Sakulin A.V., Iksanov F.R., Korzhavin A.Yu. *Sravnitel'naya otsenka effektivnosti primeneniya al'yumosilikatnykh i magnezial'no-kvartsevykh propantov* [Comparative assessment of the efficiency of using aluminosilicate and magnesia-quartz proppants]. *Burenije i neft'* [Drilling and Oil], 2020, no.11, pp.11-15.
3. Feng Liang, Mohammed Sayed, Ghaithan a. Al-Muntasheri, Frank F. Chang, Leiming Li. [A comprehensive review on proppant technologies]. *Petroleum*, 2016, no.2, pp.26-39.
4. Ovchinnikov K.N., Molyavko E.A., Buyanov A.V., Kashapov D.V. *Modelirovanie rasprostraneniya propanta v treshchine gidravlichesкого plasta* [Modeling of proppant propagation in a hydraulic formation fracture]. *Burenije i neft'* [Drilling and Oil], 2020, no.10, pp.20-27.
5. Polenov Yu.V., Lukin M.V., Egorova E.V. *Fiziko-khimicheskie osnovy nanotekhnologii* [Physicochemical foundations of nanotechnology]. Ivanovo, Publishing house of IKHTU, 2013. – Pp.7-9.
6. Nasrollahzaden M., Sajadi S.M., Sajadi M., Issaabadi Z. [An introduction to nanotechnology]. *Interface Sci. Technol.*, 2019, vol.28, pp.1-27.