



УДК 622.276.342:662.942:665.615:036.4

СТРУКТУРОННЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ РЕОКИНЕТИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СРЕД, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ

STRUCTURONIC APPROACH TO THE STUDY OF THE RHEOKINETICS OF MULTICOMPONENT MEDIA USED IN TECHNOLOGICAL PROCESSES OF OIL AND GAS PRODUCTION

Доломатов Михаил Юрьевич

доктор химических наук, профессор,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
mdolomatov@bk.ru

Фахреева Алсу Венеровна

кандидат химических наук, инженер
Уфимский государственный авиационный
технический университет
allagulovaav@ufntc.ru

Ленченкова Любовь Евгеньевна

доктор технических наук, профессор
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
lenchenkoval@mail.ru

Волошин Александр Иосифович

доктор химических наук, профессор
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
voloshinai3@mail.ru

Телин Алексей Герольдович

кандидат химических наук, член-корреспондент РАЕН,
заместитель директора по научной работе,
ООО «Уфимский Научно-Технический Центр»
telinag@ufntc.ru

Аннотация. Исследована температурная реокинетика сложных гидрогелевых систем, применяемых в разработке высокообводненных нефтяных месторождений. Объектами исследования являются многокомпонентные смеси растворов силиката натрия, полиакриламида (ПАА), сшитых солями Cr^{3+} с добавками твердых частиц лигниновой природы. Для описания реокинетики сложных систем использован структуронный подход, в котором активная среда рассматривается состоящей из множества частиц – структуронов, причем каждый из них характеризуется определенным временем релаксации. Предполагается, что внешнее поле механических сил, характеризующееся напряжением сдвига, обуславливает обратимое активационное возбуждение и распад группы структуронов. Энергия активации вязкого течения, определенная в интервале времени Δt , характеризует среднюю энергию структуронов, необходимую для преодоления межмолекулярных сил различной природы. На основе обработки данных по реокинетике показано, что спектры структуронов имеют квазидискретный характер. В интервале температуры 25–65 °С энергия структуронов варьируется от 7 до 500 кДж/моль, что соответствует энергии межмолекулярных и координационных химических сил. Анализ

Dolomatov Mikhail Yurievich

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Ufa State Petroleum Technical University
mdolomatov@bk.ru

Fakhreeva Alsu Venerovna

Candidate of Chemical Sciences, Engineer,
Ufa State Aviation Technical University
allagulovaav@ufntc.ru

Lenchenkova Lyubov Evgenievna

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Ufa State Petroleum Technical University
lenchenkoval@mail.ru

Voloshin Alexander Iosifovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Ufa State Petroleum Technical University
voloshinai3@mail.ru

Telin Alexey Geroldovich

Candidate of Chemical Sciences,
Corresponding Member of the Russian
Academy of Sciences,
Deputy Director for Scientific Work,
Ufa Scientific and Technical Center LLC
telinag@ufntc.ru

Annotation. The temperature rheokinetics of complex hydrogel systems used in the development of highly watered oil fields is investigated. The objects of the study are multicomponent mixtures of solutions of sodium silicate, polyacrylamide (PAA) crosslinked with Cr^{3+} salts with additives of solid particles of lignin nature. To describe the rheokinetics of complex systems, a structuronic approach is used, in which the active medium is considered to consist of many structuronic particles, each of which is characterized by a certain relaxation time. It is assumed that the external field of mechanical forces, characterized by shear stress, causes reversible activation excitation and decay of a group of structurons. The activation energy of the viscous flow, determined in the time interval Δt , characterizes the average energy of structurons necessary to overcome intermolecular forces of various nature. Based on the processing of data on rheokinetics, it is shown that the spectra of structurons have a quasi-discrete character. In the temperature range of 25–65 °C, the energy of structurons varies from 7 to 500 kJ/mol, which corresponds to the energy



автокорреляционных функций (АКФ) спектра свидетельствует о сильном кооперативном взаимодействии структуронов. Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (№ 18-29-24086 мк).

Ключевые слова: многокомпонентные гели, динамическая вязкость, напряжение сдвига, реокинетика, структуроны, время релаксации, энергетический спектр, автокорреляционная функция.

of intermolecular and coordination chemical forces. The analysis of the autocorrelation functions (ACF) of the spectrum indicates a strong cooperative interaction of structurons. The study was carried out at the expense of the RFBR grant (№ 18-29-24086 mk).

Keywords: multicomponent gels, dynamic viscosity, shear stress, rheokinetics, structurons, relaxation time, energy spectrum, autocorrelation function.

Большинство нефтяных месторождений мира, разрабатываемых методом заводнения, в настоящее время имеет высокую обводненность продукции (до 90 % и выше). Одним из эффективных приемов повышения нефтеотдачи таких сильно обводненных пластов является применение потокоотклоняющих и водоизоляционных технологий [1, 2]. В качестве реагента для ограничения добычи воды наибольшее распространение получили растворы ПАА и солей Cr^{3+} , которые являются сшивателями молекул полимера.

После попадания в зону водоизоляции данный состав превращается в малотекущий или совсем нетекущий гель. При этом на водоизоляционный материал действуют различные внешние факторы: сдвиговые нагрузки, градиент температуры. Так, по мере продвижения геланта по стволу скважины происходит увеличение температуры, причём пластовые температуры объектов разработки могут достигать 100 °С. Кроме того, структура порового пространства сильно различается: от мелких трещин до крупных и поровых каналов различного размера. Поэтому очень важно знать особенности реологии водоизоляционных материалов при различных температурах.

Недавно нами был предложен водоизоляционный гелеобразующий состав органоинерального комплекса (ГОС ОМК) на основе силиката натрия, ПАА и ионов Cr^{3+} , имеющий регулируемое время гелеобразования, а также удовлетворяющий требованиям, предъявляемым к подобным материалам [3]. Было установлено, что в процессе взаимодействия компонентов состава в водной среде возникает фазовый переход типа «золь-гель» топохимической природы, и при этом образуется метастабильная ограниченно сшитая фаза, переходящая в вязкоупругий гель. Для описания реокинетики этой системы в настоящей работе будет использоваться «структуронный» подход, который позволил нам объяснить сверханомалии вязкости подобной системы ПАА+ Cr^{3+} [4].

В настоящее время можно выделить различные реокинетические модели гелеобразования в подобных средах; например, химические [5], физические рептакционные [6], фрактальные [7, 8], а также перколяционные [9, 10]. Так, фрактальные и перколяционные модели не передают физических параметров системы по мере изменения среды; в то время как химические модели учитывают кинетический фактор изменения вязкости и влияние степени превращения полимеров на вязкость. Например, кривые зависимости вязкости от времени, связанные с образованием трехмерных структур, можно описать по степенному закону согласно уравнению Малкина-Куличихина [5] и аналогичным зависимостям, имеющим вид функционала (1):

$$H = \eta (f, \beta, T, K, t^m), \tag{1}$$

где η – динамическая вязкость, f – химическая функциональность олигомера, β – степень превращения, T – температура, K – константа скорости реакции, t – время, m – константа. Недостатком химических моделей является отсутствие прямой информации о степени превращения в процессе изменения вязкости среды.

Модель структурных элементов (структуронов) по Г.М. Бартеневу и С.Я. Френкелю [11] предполагает, что изменение физических свойств в полимерных жидкостях вызвано тем, что после изменения внешних условий доля структуронов n_0 из состояния 1 переходит в состояние 2. Если отдельные структуроны осуществляют этот переход независимо друг от друга; и сами переходы случайны, необратимы; и время между переходами значительно больше времени самих переходов; то убывание числа структуронов, оставшихся в состоянии 1, описывается уравнением:

$$dn(t) / dt = (-1 / \tau)n(t), \tag{2}$$

где τ – время жизни структурона в состоянии 1, тогда в результате интегрирования (2) имеем:

$$n(t) = n_0 \exp(-t / \tau). \tag{3}$$

Известно, что в полимерах могут происходить мелкомасштабные движения типа упругих колебаний атомов и вращение малых боковых групп, затрагивающие ближайшее окружение. Более масштабные перемещения типа образования полимерных клубков и сцепления макромолекул в гелях происходят кооперативно. Время жизни определенного структурного элемента зависит от температуры в соответствии с законом Больцмана [12].



Для структуронов характерны собственная температура, собственная колебательная частота и собственное время релаксации, которое выражается следующим уравнением [11]:

$$t_s = t_0 \cdot e^{U_s / RT} \tag{4}$$

Константа t_0 в (4) составляет величину порядка 10–12 – 10–13 с, что подтверждают данные по терагерцовой спектроскопии гелей [13], U_s – энергия активации разрыва межмолекулярных зацеплений или слабых химических связей в гелях, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Изменение состояния полимеров в вязкой среде сопровождается изменением различных конформаций макромолекул. Все эти процессы требуют времени, причем тем более значительного, чем более протяженные участки цепей вовлекаются в перестройку. Поэтому для неидеальных систем сложный релаксационный процесс представляют как суперпозицию независимых идеальных релаксационных процессов со своими временами релаксации, вводя функцию распределения времен релаксации (релаксационный спектр).

Принципиальной особенностью реологических явлений в многокомпонентных химически активных средах является наличие разных режимов течения на большом диапазоне скоростей сдвига. Причем в определенном малом промежутке времени должен наблюдаться ньютоновский режим течения, соответствующий переносу импульса частицами постоянной структуры, в которых количество и размер ассоциатов существенно не изменяются. В рамках классической теории жидкостей Я.И. Френкеля – Г. Эйринга [12] нахождение температурной зависимости вязкости сводится к определению числа возможных переходов молекулярно-кинетических единиц через потенциальный барьер при различных температурах и рассматривается как активационный процесс, протекающий через потенциальный барьер согласно зависимости (5) для вязкости жидкости:

$$\eta = \left[\frac{hN}{V} \exp(-\Delta S^* / R) \right] \cdot \exp(\Delta H / RT), \tag{5}$$

где η – динамическая вязкость; h – постоянная Планка; N – число Авогадро; V – мольный объем; ΔS^* , ΔH – энтропия и теплота активации процесса вязкого течения соответственно; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Поскольку в широком диапазоне температур мольный объем изменяется незначительно, а величину ΔS^* принимают независимой от температуры, уравнение (5) можно переписать в виде формулы Аррениуса-Френкеля-Эйринга (6) [12]:

$$\eta = A \cdot \exp(E_a / RT), \tag{6}$$

где E_a – энергия активации вязкого течения, Дж/моль; предэкспонента A является функцией энтропии вязкого течения.

В соответствии с вышеизложенным, в предлагаемом феноменологическом подходе активная среда сложного геля рассматривается состоящей из непрерывного множества (континуума) структуронов, каждый из которых характеризуется временем релаксации (4). Энергия активации вязкого течения характеризует среднюю энергию структуронов, необходимую для преодоления сил Ван-дер-Ваальсового и химического взаимодействия обменной природы. В активной химической среде энергия активации вязкого течения не является константой, а изменяется под влиянием непрерывного воздействия поля механических сил на структуру геля.

Внешнее поле механических сил обуславливает обратимое возбуждение и распад группы структуронов. В каждый момент времени происходит их активационное возбуждение, и по мере увеличения напряжения сдвига происходит перестройка структуронной системы. Иными словами, возникает спектр дискретных состояний системы.

Целью данной работы является изучение спектров структуронов и их кооперативного взаимодействия в многокомпонентной неидеальной системе ГОС ОМК, а также ГОС ОМК с добавками лигниновых компонентов – шелухи риса.

Экспериментальная часть

Составы ГОС ОМК готовили на основе силиката натрия, частично гидролизованного ПАА А345, сшитого ацетатом хрома (АХ) в присутствии наполнителя – измельченной шелухи риса (максимальный размер частиц до 150 мкм, доля частиц с размером до 50 мкм составляет 86 %) при концентрациях 0; 0,15; 0,25 и 0,5 % (табл. 1).

Таблица 1 – Рецептура исследуемых составов ГОС ОМК в присутствии шелухи риса

Состав № 1	Состав № 2	Состав № 3	Состав № 4
4,5 % силиката натрия	4,5 % силиката натрия	4,5 % силиката натрия	4,5 % силиката натрия
0,05 % ПАА А345	0,05 % ПАА А345	0,05 % ПАА А345	0,05 % ПАА А345
1,9 % АХ	1,9 % АХ	1,9 % АХ	1,9 % АХ
0 % шелухи риса	0,15 % шелухи риса	0,25 % шелухи риса	0,50 % шелухи риса



В качестве растворителя использовалась пресная вода. ПАА вводился в водный раствор силиката натрия постепенно при перемешивании на магнитной мешалке. Время растворения компонентов составов при комнатной температуре (25 °С) составило 1,5 часа. Реологические характеристики ГОС ОМК снимали на ротационном вискозиметре Haake Viscotesteri iQ. Измерения проводили с использованием геометрии коаксиального цилиндра типа CC25 DIN/Ti. Предел обнаружения вязкости для данного цилиндра – 0,002332-174932 Па·с, скорости сдвига – 0,01294–1941,0 с⁻¹. Для изучаемых образцов применяли сдвиговой тест при изменении скорости сдвига в диапазоне от 0,1 до 300 с⁻¹. Результаты эксперимента приведены в таблице 2 для ГОС ОМК (в качестве примера).

Таблица 2 – Результаты реологического эксперимента

Параметр измерений		ГОС ОМК, вода пресная, температура 25 °С							
		без шелухи риса		с шелухой риса					
				0,15 %		0,25 %		0,50 %	
время, с	скорость сдвига, 1/с	напряжение сдвига, Па	эффективная вязкость, Па·с	напряжение сдвига, Па	эффективная вязкость, Па·с	напряжение сдвига, Па	эффективная вязкость, Па·с	напряжение сдвига, Па	эффективная вязкость, Па·с
30,2	0,100	241,8	2411,0	27,1	270,6	44,5	444,5	93,3	932,2
60,6	0,132	173,0	1308,0	25,0	182,0	38,7	293,2	81,7	619,8
90,9	0,174	126,8	728,3	21,6	124,5	35,7	205,3	53,7	308,8
121,2	0,229	96,5	421,7	20,3	88,6	33,8	147,8	34,8	152,0
151,5	0,302	72,0	238,6	19,2	63,6	34,3	113,7	24,1	79,8
181,9	0,398	55,6	139,8	20,1	50,5	34,4	86,4	19,9	50,0
212,2	0,524	41,2	78,5	19,0	36,2	33,9	64,7	17,3	33,0
242,5	0,691	29,5	42,8	17,2	25,0	25,7	37,2	15,5	22,4
272,9	0,910	31,1	34,2	14,9	16,3	22,5	24,7	14,2	15,6
303,2	1,200	24,0	20,0	12,4	10,4	15,5	12,9	12,9	10,8
333,6	1,581	29,1	18,4	12,4	7,8	11,2	7,1	11,7	7,4
363,9	2,084	18,0	8,6	9,9	4,7	8,4	4,0	10,8	5,2
394,2	2,746	19,3	7,0	7,5	2,7	6,9	2,5	9,0	3,3
424,6	3,620	22,4	6,2	6,7	1,9	7,2	2,0	9,1	2,5
454,9	4,771	27,2	5,7	4,6	1,0	6,0	1,3	7,2	1,5
485,2	6,288	8,8	1,4	4,4	0,7	4,2	0,7	7,6	1,2
515,5	8,286	15,2	1,8	3,6	0,4	3,1	0,4	7,6	1,0
545,9	10,920	26,4	2,414	2,8	0,3	3,0	0,3	7,5	0,7
576,2	14,390	7,9	0,5454	2,7	0,2	2,3	0,2	7,7	0,5
606,5	18,970	26,2	1,378	2,9	0,2	2,8	0,1	8,4	0,4
636,9	25,000	12,5	0,4988	3,4	0,1	2,7	0,1	9,0	0,4
667,2	32,960	9,3	0,2835	3,7	0,1	2,4	0,1	10,3	0,3
697,5	43,440	13,4	0,3075	4,2	0,1	2,6	0,1	12,2	0,3
727,8	57,230	18,6	0,3245	4,8	0,1	3,0	0,1	14,9	0,3
758,1	75,450	26,5	0,3508	6,0	0,1	3,8	0,1	17,7	0,2
788,5	99,430	25,8	0,2593	7,7	0,1	4,4	0,04	22,0	0,2
818,8	131,000	23,0	0,1756	10,6	0,1	5,4	0,04	26,9	0,2
849,1	172,700	15,9	0,09192	12,9	0,1	6,7	0,04	32,2	0,2
879,5	227,600	13,4	0,05905	15,6	0,1	8,1	0,04	38,0	0,2
909,8	300,000	12,5	0,0416	18,2	0,1	9,8	0,03	46,7	0,2

В предлагаемом нами подходе к обработке экспериментальных данных не существенно – каким законом описывается соотношение между вязкостью и скоростью сдвига. В каждый момент времени предполагается релаксационный процесс с участием соответствующего структурона. В текущем интервале времени процесс температурного изменения вязкости подчиняется закону Френкеля-Эйринга, из которого следует, что энергия активации определяется следующим выражением (7):

$$E = \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} [\ln(\ln \eta_1) - \ln \eta_2) R], \tag{7}$$

где η_1, η_2 – динамические вязкости в интервале времени измерения Δt при температурах T_1 и T_2 соответственно. Пример расчета приведен в таблице 3.



Таблица 3 – Пример расчета спектра энергии структуронов и АКФ для ГОС ОМК при 25 °С и 35 °С

t, с	η, Па·с		E, кДж/моль	АКФ
	25 °С	35 °С		
30,2	1199,0	455,1	73,9	6584,1
60,6	980,4	304,8	89,1	9719,2
90,9	745,9	178,5	109,1	12191,4
121,2	543,8	125,6	111,8	12432,5
151,5	404,8	94,2	111,2	12363,9
181,9	306,9	71,5	111,2	13887,4
212,2	264,7	51,5	124,9	15952,2
242,5	209,3	39,2	127,7	14311,3
272,9	142,8	32,9	112,1	10894,7
303,2	103,4	28,9	97,2	10486,4
333,6	77,9	18,9	107,9	15580,1
363,9	68,2	10,3	144,42	22919,9
394,2	50,2	6,3	158,70	21376,7
424,6	33,0	5,6	134,69	19081,6
454,9	24,6	3,8	141,67	23409,0
485,2	24,1	2,8	165,24	33024,2
515,5	17,6	1,3	199,85	37537,1
545,9	11,8	1,0	187,82	43263,6
576,2	10,4	0,5	230,34	49565,8
606,5	6,5	0,4	215,18	50678,5
636,9	5,3	0,2	235,51	52261,4
667,2	3,6	0,2	221,90	48535,9
697,5	2,5	0,1	218,72	47671,5
727,8	1,8	0,1	217,95	44024,4
758,1	1,2	0,1	201,99	40240,0
788,5	1,0	0,1	199,22	35760,7
818,8	0,6	0,1	179,51	28413,6
849,1	0,4	0,1	158,29	24518,2
879,5	0,3	0,04	154,90	23067,6
909,8	0,3	0,04	148,92	0,0

Для интерпретации случайного процесса формирования спектров введем АКФ [14]:

$$K(\tau) = \int_{t_0}^{t_2} \eta(\tau) \cdot \eta(\tau + \Delta\tau) dt, \tag{8}$$

где $K(\tau)$ – АКФ, $\Delta\tau$ – временной сдвиг динамической вязкости.

Физический смысл АКФ заключается в том, что она выражает собой потерю «памяти» случайного процесса формирования структуронов на интервале времени t . Она показывает степень корреляции процесса в точках, разделенных интервалом t .

Как известно [14], АКФ можно выразить через резонансные частоты ω , используя теорему Винера-Хинчина:

$$K(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega\tau} dF(\omega), \tag{9}$$

где $e^{i\omega}$ – частота гармонических колебаний, $dF(\omega)$ – энергетический спектр резонансных состояний.

В работе рассматривается $K(\tau)$, определенная по энергии активации вязкого течения, когда резонансная полоса структурона зависит от энергии внешнего механического воздействия на систему E , а его копия сдвинута на величину ΔE .

Поскольку время воздействия конечное, то $K(\tau)$ заменим интегральным параметром от этой функции I_A , который представляет из себя определенный интеграл, имеющий конкретное числовое значение в энергетической шкале:

$$I_A = \int_{E_1}^{E_2} S(E) \cdot S(E + \Delta E) dE, \tag{10}$$

где $S(E)$ – функция, описывающая спектр структуронов.

Физический смысл этой величины определяет изменение взаимосвязанности структуронов в системе. В таблице 4 приведены результаты обработки данных по спектрам структуронов.

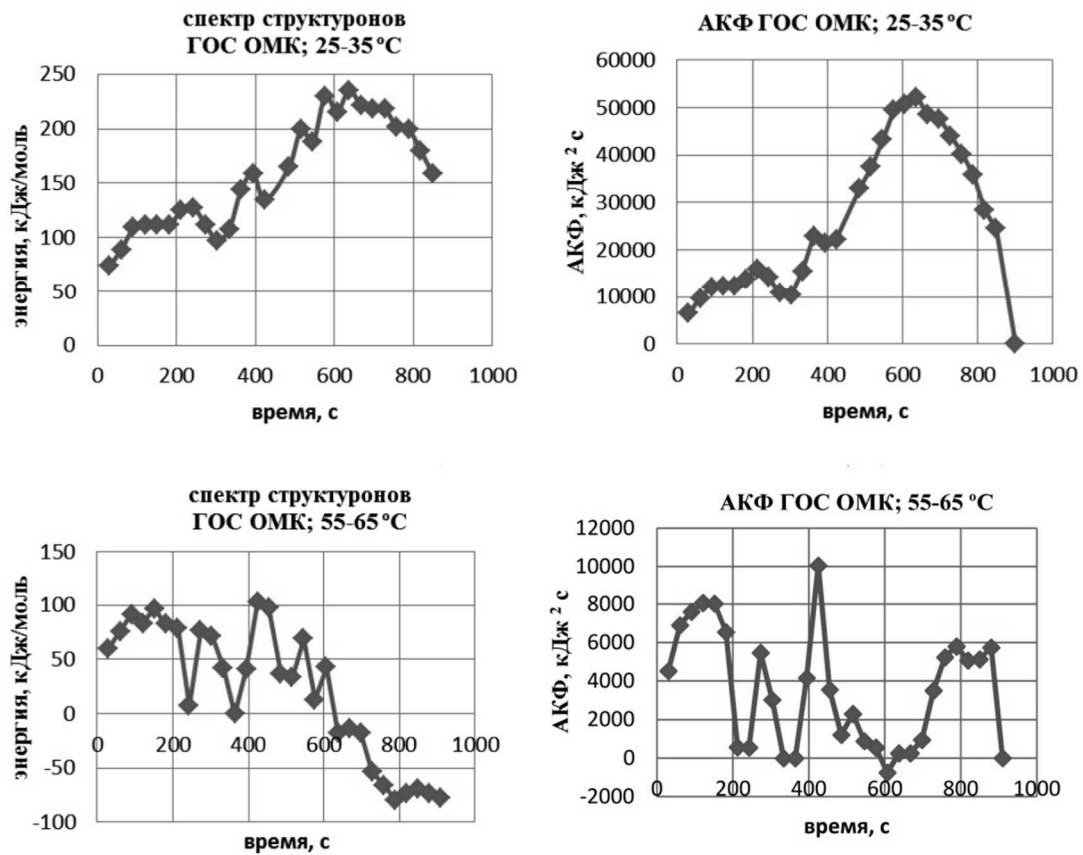


Рисунок 1 – Спектры структуронов и АКФ реагента ГОС ОМК при температурах в интервалах 25–35 °С и 55–65 °С соответственно

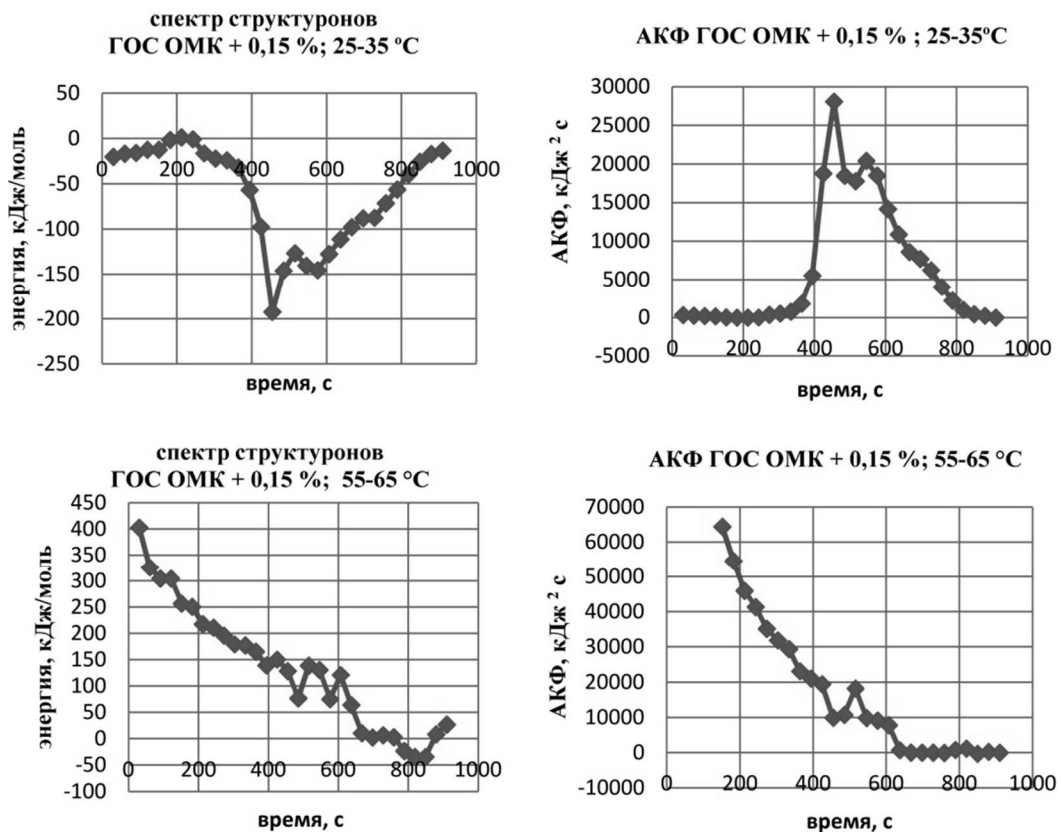


Рисунок 2 – Спектры структуронов и АКФ реагента ГОС ОМК с добавкой щелухи риса 0,15 % при температурах в интервалах 25–35 °С и 55–65 °С соответственно

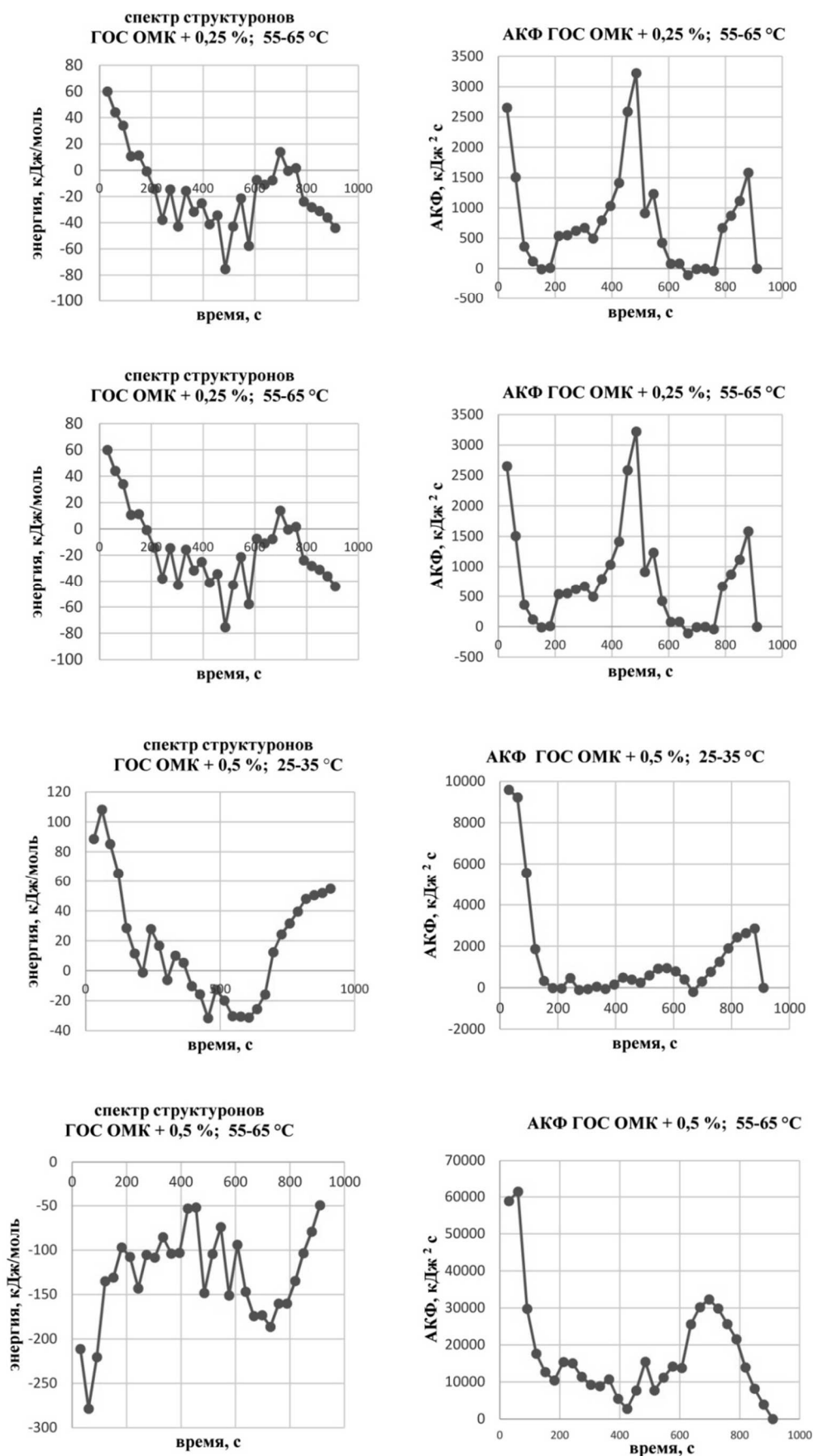


Рисунок 3 – Спектры структуронов и АКФ реагента ГОС ОМК с добавками шелухи риса 0,25 % и 0,5 % при температурах в интервалах 25–35 °С и 55–65 °С соответственно



Таблица 4 – Результаты обработки спектров структуронов для ГОС ОМК с добавками шелухи риса

Система	Температура, °С	Е, кДж/моль		Средняя АКФ
		Е _{min}	Е _{max}	
ГОС ОМК	25–35	7,18	102,78	866,39
	55–65	73,89	230,34	116,87
ГОС ОМК с добавкой шелухи риса 0,15 %	25–35	12,45	192,40	208,40
	55–65	3,08	402,99	406,98
ГОС ОМК с добавкой шелухи риса 0,25 %	25–35	11,62	52,50	37,18
	55–65	0,80	60,07	25,73
ГОС ОМК с добавкой шелухи риса 0,50 %	25–35	5,40	85,00	48,16
	55–65	49,43	278,00	589,84

Обсуждение результатов

Из рисунков 1–3 следует, что спектры структуронов во всем временном интервале имеют вид широких полос и проявляют дискретный характер. Это означает некоторую дискретность энергетического спектра ансамблей структуронов на макроскопическом уровне, что подтверждает данные работ по непрерывному снятию реокинетики с помощью вибрационного вискозиметра [15].

Анализ энергетического спектра структуронов ГОС ОМК свидетельствует о широком разбросе энергий. Так, в интервале температур 25–35 °С энергия структуронов варьируется от 7,18 до 102,78 кДж/моль (табл. 4), что соответствует энергии Ван-дер-Ваальсового взаимодействия и слабых химических связей. При температуре 55–65 °С наблюдается увеличение минимальной энергии структуронов до 73,89 кДж/моль и максимальной энергии до 230,34 кДж/моль, что, вероятно, связано с тепловым разрывом слабых межмолекулярных связей и включением более сильных взаимодействий. При этом температура нарушает коллективное взаимодействие, так как средняя величина АКФ уменьшается в 7,4 раза.

Добавки лигниновых компонентов к ГОС ОМК существенно изменяют картину процесса. Так, добавка шелухи риса в количестве 0,15 % приводит к расширению верхней границы спектра в интервале температур 25–35 °С до 192,40 кДж/моль и 402,99 кДж/моль – при 55–65 °С (табл. 4). По-видимому, такая величина связана с сильным структурированием системы. При этом в обоих случаях наблюдается ослабление коллективного взаимодействия молекул. Важно отметить, что при 25–35 °С происходит образование диссипативных структур, в которых вязкость аномально растет с увеличением скорости сдвига. Наблюдается явление реопексии. Происходит выделение энергии и ее рассеяние в среде (диссипация) за счет образования сетки новых химических связей. С ростом температуры эти сетки в результате кооперативного взаимодействия между структуронами разрываются, и происходит фазовый переход – подобие процесса плавления. В результате при 55–65 °С наблюдаются течение образца и снижение его вязкости под влиянием напряжения сдвига. При добавке к ГОС ОМК рисовой шелухи в количестве 0,50 % масс происходит упрочнение геля во всем интервале температур от 25 до 65 °С. При этом энергетический спектр структуронов смещается из области сильных водородных связей с энергиями 48,16–85,00 кДж/моль в интервале температур 25–35 °С до энергии прочных ковалентных или координационных связей 278–590 кДж/моль – при 55–65 °С. Образованию таких связей способствует ослабление кооперативного взаимодействия молекул среды, что приводит к самоорганизации структур и облегчает химическое взаимодействие при переходе в коагуляционные структуры и квазитвердое тело. Причину возрастания вязкости с температурой можно объяснить установлением межчастичных структуронных контактов под влиянием дисперсного наполнителя.

Выводы

1. Для исследования процесса гелеобразования в многокомпонентной неидеальной системе ГОС ОМК с добавками лигниновых компонентов предложен структуронный подход, в котором активная среда сложного геланта рассматривается состоящей из непрерывного множества (континуума) структуронов, каждый из которых характеризуется определенным временем релаксации. Энергия активации вязкого течения характеризует среднюю энергию структуронов, необходимую для преодоления сил Ван-дер-Ваальсового и химического взаимодействия обменной природы. В активной среде энергия активации вязкого течения изменяется, и ее значение определяется процессами непрерывного воздействия полем механических сил на структуру золя и геля. Спектры структуронов во всем временном интервале имеют вид широких полос и проявляют дискретный характер.

2. Анализ энергетического спектра структуронов ГОС ОМК свидетельствует о широком разбросе энергий. В интервале температур 25–35 °С резонансная энергия структуронов не превышает 102,78 кДж/моль, что соответствует энергии Ван-дер-Ваальсового взаимодействия и слабых химических связей. Наблюдается сильное кооперативное взаимодействие частиц геланта.



3. Добавка лигниновых компонентов к ГОС ОМК существенно изменяет картину спектров. Так, добавка шелухи риса в количестве 0,15 % приводит к расширению верхней границы спектра при 25–35 °С до 192,40 кДж/моль и 402,99 кДж/моль – при 55–65 °С. По-видимому, такая величина связана с сильным структурированием системы в результате ослабления коллективного взаимодействия молекул.

4. При добавке к ГОС ОМК рисовой шелухи в количестве 0,50 % масс происходит упрочнение геля во всем интервале температур от 25 до 65 °С. При этом энергетический спектр структуронов смещается из области сильных водородных связей с энергиями 48,16–85,00 кДж/моль при 25–35 °С в область прочных ковалентных или координационных связей (278–590 кДж/моль при 55–65 °С).

5. Описанный подход позволяет объяснить и предсказать поведение сложных многокомпонентных сред, используемых в технологических процессах добычи нефти.

Литература:

1. Seright R., Brattekas B. Water shutoff and conformance improvement: an introduction // *Petroleum Science*. – 2021. – № 18. – P. 450–478. – URL : <https://doi.org/10.1007/s12182-021-00546-1>.
2. Получение гидрогелей полиакриламида для ограничения водопритоков при разработке нефтегазовых месторождений / Ф.Э. Сафаров [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91. – № 5. – С. 755–759. – URL : <https://doi.org/10.1134/S107042721805018X>.
3. Разработка водоизоляционных гибридных гидрогелей на основе частично гидролизованного полиакриламида и силиката натрия, сшитых уксусной кислотой / А.Т. Ахметов [и др.] // *Нефть. Газ. Новации*. – 2019. – № 10. – С. 64–75.
4. Долomatov М.Ю., Телин А.Г. Реодинамическая структурная модель аномалии вязкости полимерных гелей // *Нефть. Газ. Новации*. – 2017. – № 4. – С. 48–55.
5. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. – М. : Химия, 1985.
6. Дои М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. – М. : Мир, 1988.
7. Хасанов М.М., Булгакова Г.Т. Нелинейные и неравновесные эффекты в реологически сложных средах. – М. ; Ижевск : Институт компьютерных исследований, 2003.
8. Лесин В.И., Клепиков И.А. Применение фрактальной теории вязкости дисперсных систем с аномальной зависимостью вязкости от скорости сдвига // *Нефтяное хозяйство*. – 2015. – № 2. – С. 30–41.
9. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. – М. : Наука, 2002.
10. Application of the Percolation Model to Gelation of an Epoxy Resin / D. Serrano [et al.] // *J. Applied of Polym. Science*. – 1990. – Vol. 39. – P. 679–693. – URL : <https://doi.org/10.1002/app.1990.070390317>.
11. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. – Л. : Химия, 1990.
12. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Л. : Наука, 1975.
13. Sol–Gel Transition of Organogels Observed by Terahertz Spectroscopy / H. Hoshina [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2014. – URL : <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2014.05.089>.
14. Тихонов В.И. Статистическая радиофизика. – М. : Радио и связь, 1982.
15. Study of initial gelation of hybrid materials comprising synthetic and natural polymers / A.A. Politov [et al.] // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 25. – P. 487–489. – URL : <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.245>.

References:

1. Seright R., Brattekas B. Water shutoff and conformance improvement: an introduction // *Petroleum Science*. – 2021. – № 18. – P. 450–478. – URL : <https://doi.org/10.1007/s12182-021-00546-1>.
2. Preparation of polyacrylamide hydrogels for limiting water inflow during oil and gas field development / F.E. Safarov [et al.] // *Journal of Applied Chemistry*. – 2018. – Vol. 91. – № 5. – P. 755–759. – URL : <https://doi.org/10.1134/S107042721805018X>.
3. Development of water-insulating hybrid hydrogels on the basis of partially hydrolyzed polyacrylamide and sodium silicate cross-linked by chromium acetate / A.T. Akhmetov [et al.] // *Oil. Gas. novation*. – 2019. – № 10. – P. 64–75.
4. Dolomatov M.Y., Telin A.G. Rheodynamic structural model of viscosity anomaly of polymer gels // *Oil. Gas. novation*. – 2017. – № 4. – P. 48–55.
5. Malkin A.Y., Kulichikhin S.G. Rheology in processes of formation and transformation of polymers. – M. : Chemistry, 1985.
6. Doi M., Edwards S. Dynamic theory of polymers. – M. : World, 1988.
7. Khasanov M.M., Bulgakova G.T. Nonlinear and non-equilibrium effects in rheologically complex media. – M. ; Izhevsk : Institute of Computer Research, 2003.
8. Lesin V. I., Klepikov I. A. Application of fractal viscosity theory of disperse systems with anomalous viscosity dependence on shear rate // *Petroleum Economics*. – 2015. – № 2. – P. 30–41.
9. Tarasevich Yu. Percolation: theory, applications, algorithms. – M. : Nauka, 2002.
10. Application of the Percolation Model to Gelation of an Epoxy Resin / D. Serrano [et al.] // *J. Applied of Polym. Science*. – 1990. – Vol. 39. – P. 679–693. – URL : <https://doi.org/10.1002/app.1990.070390317>.
11. Bartenev G.M., Frenkel S.Y. Physics of polymers. – L. : Chemistry, 1990.
12. Frenkel Ya.I. Kinetic theory of liquids. – L. : Nauka, 1975.
13. Sol–Gel Transition of Organogels Observed by Terahertz Spectroscopy / H. Hoshina [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2014. – URL : <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2014.05.089>.
14. Tikhonov V.I. Statistical radiophysics. – M. : Radio and Communications, 1982.
15. Study of initial gelation of hybrid materials comprising synthetic and natural polymers / A.A. Politov [et al.] // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 25. – P. 487–489. – URL : <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.245>.