

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СРЕД, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ ДЛЯ ВОДОИЗОЛЯЦИИ**В.П. Мешалкин¹, Л.Е. Ленченкова², М.Ю. Долomatov^{2,5}, А.В. Фахреева³, А.И. Волошин², А.Г. Телин⁴**¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Россия, 125047

E-mail: vpmeshalkin@gmail.com

²Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Россия, 450062

E-mail: LenchenkovaL@mail.ru, mdolomatov@bk.ru, voloshinai3@mail.ru

³Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, пр. Октября, 71, Уфа, Россия, 450054

E-mail: allagulovaav@ufntc.ru

⁴ООО «Уфимский НТЦ», ул. Кирова, 99, корп. 3, Уфа, Россия, 450078

E-mail: telinag@ufntc.ru

⁵Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, Россия, 450076

Исследовано реологическое поведение сложных гидрогелевых систем, применяемых для водоизоляции высокообводненных скважин, в свободном объеме и после фильтрации в трещинах разной раскрытости. Объектами исследования являются многокомпонентные смеси растворов силиката натрия, полиакриламида (ПАА), сшитых солями Cr^{3+} , с добавками твердых частиц лигниновой природы. Для анализа экспериментальных данных использован подход, в котором активная среда рассматривается состоящей из множества частиц – структурных элементов, причем каждый из них характеризуется определенным временем релаксации. Предполагается, что внешнее поле механических сил, характеризуемое напряжением сдвига, обуславливает обратимое активационное возбуждение и распад группы структурных элементов. Энергия активации вязкого течения, определенная в интервале времени Δt , характеризует среднюю энергию, необходимую для преодоления межмолекулярных сил различной природы. На основе обработки данных по реологическим характеристикам гидрогелей при разных температурах показано, что спектры структурных элементов имеют квазидискретный характер. Анализ автокорреляционных функций (АКФ) спектра свидетельствует о сильном кооперативном взаимодействии структурных элементов.

Ключевые слова: многокомпонентные гидрогели для водоизоляции, динамическая вязкость, напряжение сдвига, энергия активации вязкого течения, надмолекулярные образования структурных элементов гидрогеля, время релаксации, энергетический спектр, автокорреляционная функция

CONFORMATIONAL ANALYSIS OF MULTICOMPONENT MEDIA USED IN TECHNOLOGICAL PROCESSES OIL AND GAS PRODUCTION FOR WATER INSULATION**V.P. Meshalkin¹, L.E. Lenchenkova², M.Yu. Dolomatov^{2,5}, A.V. Fakhreeva³, A.I. Voloshin², A.G. Telin⁴**¹D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, 9 Miusskaya sq., Moscow, Russian Federation, 125047

E-mail: vpmeshalkin@gmail.com

²Ufa State Petroleum Technical University, 1 Kosmonavtov str., Ufa, Russian Federation, 450062

E-mail: LenchenkovaL@mail.ru, mdolomatov@bk.ru, voloshinai3@mail.ru

³Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, 71 Oktyabrya ave., Ufa, Russian Federation, 450054

E-mail: allagulovaav@ufntc.ru

⁴Ufa Scientific Research Center LLC, 99, Kirova str., building, Ufa, Russian Federation, 3450078

E-mail: telinag@ufntc.ru

⁵Bashkir State University, st. Zaki Validi, 32, Ufa, Rep. Bashkortostan, Russian Federation, 450076

The rheological behavior of complex hydrogel systems used for water isolation of highly watered wells, in free volume and after filtration in cracks of different openings, has been studied. 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 analyze the experimental data, an approach was used in which the active medium is considered to consist of many particles – structural elements, and each of them 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 structural elements. The activation energy of the viscous flow, determined in the time interval Δt , characterizes the average energy required to overcome intermolecular forces of various nature. Based on the processing of data on the rheological characteristics of hydrogels at different temperatures, it is shown that the spectra of structural elements have a quasi-discrete character. The analysis of the autocorrelation functions (ACF) of the spectrum indicates a strong cooperative interaction of structural elements.

Key words: multicomponent hydrogels for water insulation, dynamic viscosity, shear stress, activation energy of viscous flow, supramolecular formations of hydrogel structural elements, relaxation time, energy spectrum, autocorrelation function

Для цитирования:

Мешалкин В.П., Ленченкова Л.Е., Долوماتов М.Ю., Фахреева А.В., Волошин А.И., Телин А.Г. Конформационный анализ многокомпонентных сред, применяемых в технологических процессах нефтегазодобычи для водоизоляции. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 3. С. 37–49. DOI: 10.6060/rcj.2022663.6.

For citation:

Meshalkin V.P., Lenchenkova L.E., Dolomatov M.Yu., A.V. Fakhreeva, Voloshin A.I., Telin A.G. Conformational analysis of multicomponent media used in technological processes oil and gas production for water insulation. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. 66. N 3. P. 37–49. DOI: 10.6060/rcj.2022663.6.

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. В качестве реагента для ограничения добычи воды наибольшее распространение получили растворы ПАА и солей Cr^{3+} , которые являются сшивателями молекул полимера [1–3].

После попадания в зону водоизоляции данный состав превращается в малотекущий или совсем нетекущий гель. При этом на водоизоляционный материал действуют внешние факторы, такие, как сдвиговые нагрузки, градиент температуры, причем пластовые температуры объектов разработки могут достигать 100 °С и выше. Кроме того, структура порового пространства может сильно различаться: от мелких трещин - до крупных, а также поровых каналов. Поэтому очень важно знать особенности поведения водоизоляционных материалов при фильтрации в трещинах при различных температурах.

Нами недавно предложен гидрогель, состоящий из силиката натрия и полиакриламида, сши-

того ацетатом хрома [4], который обладает хорошими реологическими характеристиками и высокими факторами остаточного сопротивления при фильтрации в трещинах [5]; причем было отмечено, что добавка дисперсного наполнителя существенно увеличивает эффективность композиции. Особенность образования данного интерполимерного гидрогеля заключается в том, что трехмерная сетчатая структура частично гидролизованного ПАА, сшитая ацетатом хрома, переплетена с неорганическим полимером - натриевой солью поликремниевой кислоты, которая, в свою очередь, получается при полимеризации силиката натрия под действием катализатора – ацетата хрома, выступающего в данном случае как кислота Льюиса. При добавлении дисперсных частиц рисовой шелухи в гидрогель происходит дополнительное упрочнение его структуры за счет флокуляции высокомолекулярными соединениями частичек рисовой шелухи; то есть, кроме химической сшивки макромолекул ПАА ионами Cr^{3+} , образуется новая флокуляционная сетка из полимера и дисперсного наполнителя. Все это ведет к появлению неких конгломератов структурных элементов гидрогеля и взвешенных частиц, которые и обеспечивают водоизоляционному материалу необходимые технологические свойства.

Одним из принципиальных требований к водоизоляционным материалам является их способность к селективному снижению проницаемости наиболее крупных трещин и пор, по которым и происходит приток воды. Для коллекторов порового типа применение гидрогелей на основе ПАА и Cr^{3+} [6], ПАА с лигниновыми частицами [7] и ПАА с глинистыми частицами [8] обеспечивает селективность воздействия по проницаемости относительно высокопроницаемых интервалов поровой матрицы. Механизм такой избирательности объясняется механохимической деструкцией сшитого полимера в порах малого диаметра [9]. Что касается трещиноватых и порово-трещиноватых коллекторов, то вопрос о селективности воздействия

гидрогелей остается открытым, поскольку проницаемость трещин на порядки превышает проницаемость поровой матрицы; и положительный с точки зрения селективности воздействия процесс механодеструкции гидрогеля, на первый взгляд, кажется проблематичным.

С целью оценки реологического поведения водоизоляционных гидрогелей при фильтрации в трещинах разной раскрытости мы изучили их реологические свойства до и после фильтрации. Первые предварительные реологические измерения были проведены с композицией ПАА, силиката натрия и ацетата хрома до и после фильтрации через модель идеальной трещины раскрытостью 0,01 и 0,1 см (рис. 1).

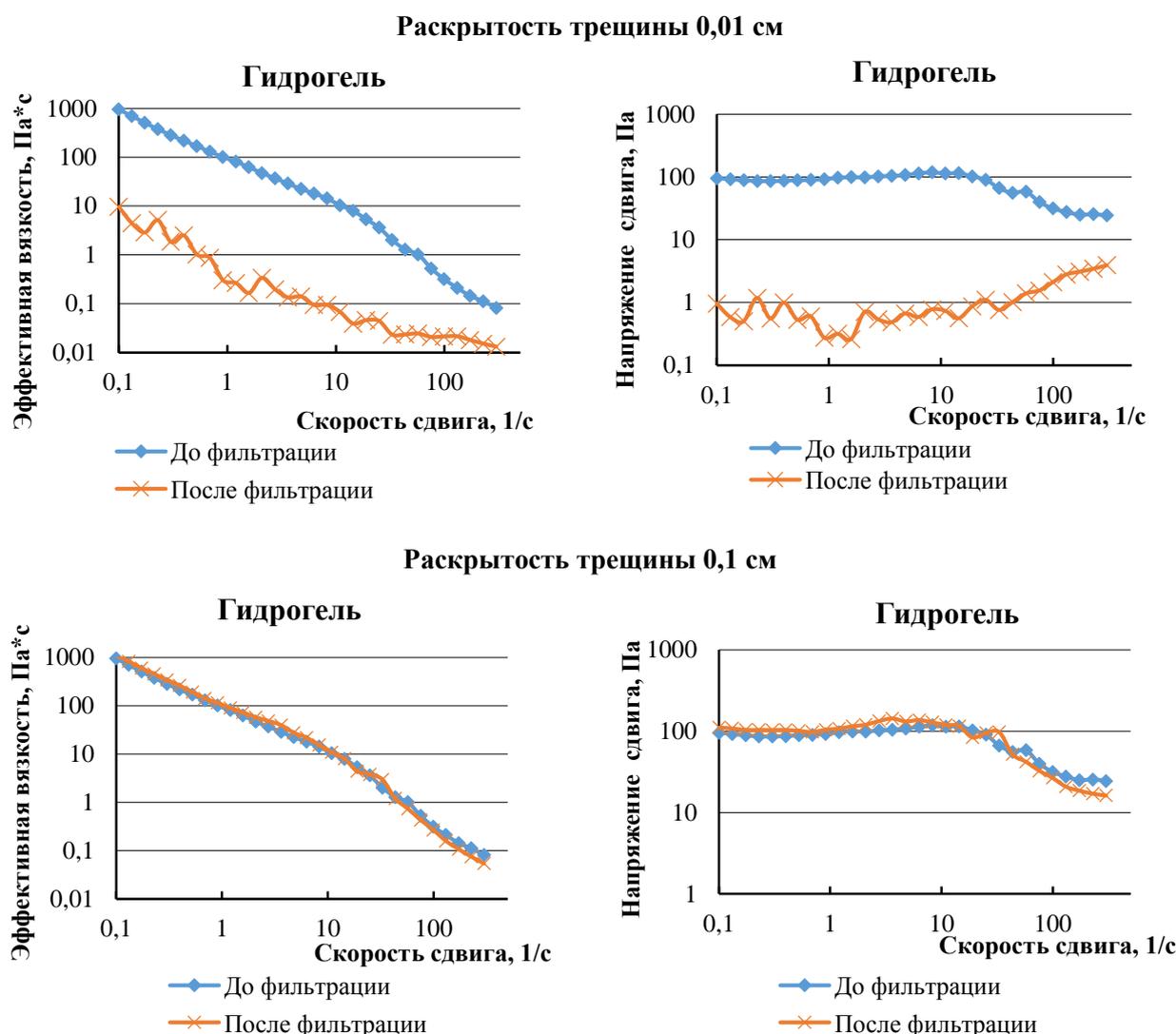


Рис. 1. Реологические параметры водоизоляционного гидрогеля до и после фильтрации через модель идеальной трещины

Как видно из рисунка 1, при фильтрации гидрогеля через трещину зазором 0,01 см наблюдается катастрофическое снижение реологических

показателей. При увеличении зазора в 10 раз (до 0,1 см) реологические показатели гидрогеля до и после фильтрации практически не меняются. Отсюда

можно сделать вывод, что в мелких трещинах происходят интенсивные разрушения изоляционного материала. Добавки дисперсии рисовой шелухи приводят к значительному увеличению стойкости гидрогеля к механохимической деструкции. Такое поведение гидрогелей объясняется, по-видимому, тем, что геометрические размеры трещины перестраивают структуру изоляционного материала при фильтрации. Надмолекулярные образования,

которые, собственно, и обеспечивают необходимый комплекс свойств гидрогеля, в малых трещинах деформируются и разрушаются, а в крупных - сохраняются. Дисперсные частицы укрепляют композит, способствуя сохранению структурно-механических свойств гидрогеля. Так, из рисунка 2 видно, что добавка всего 0,1% рисовой шелухи позволяет заметно уменьшить разницу в эффективной вязкости до и после фильтрации через щель размером 0,01 см.

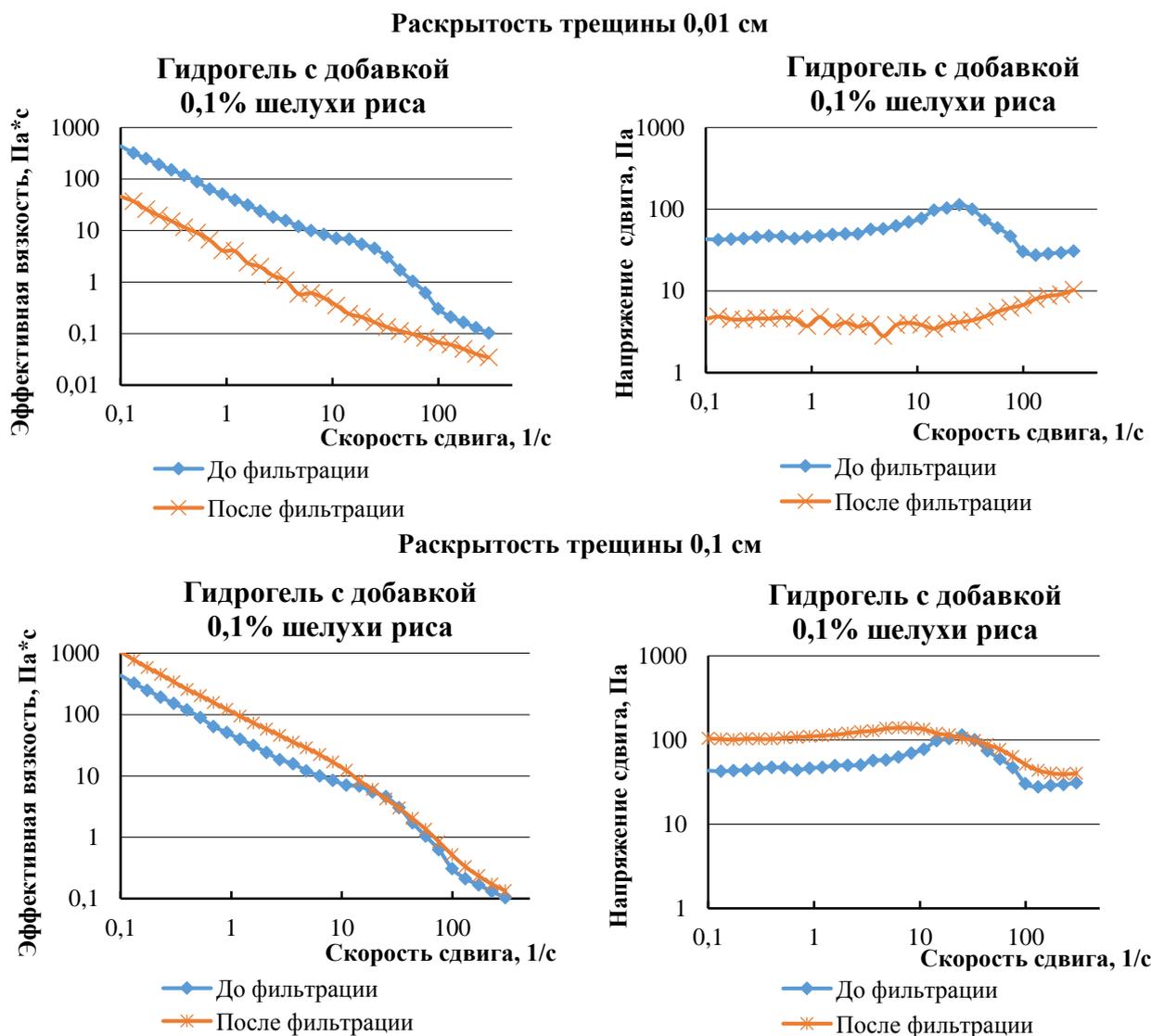


Рис. 2. Реологические параметры водоизоляционного гидрогеля с добавкой рисовой шелухи в количестве 0,1% до и после фильтрации через модель идеальной трещины

В случае фильтрации через щель размером 0,1 см структура гидрогеля даже упрочняется, что свидетельствует, во-первых, о взаимодействии дисперсных частиц с макромолекулами полимера по механизму флокуляции, и, во-вторых, о том, что сдвиговые нагрузки при фильтрации не разрушают структуру композиционного гидрогеля, а, наоборот, незначительно ее упрочняют.

Дальнейшее увеличение содержания шелухи риса до 0,5% (рис. 3) не приводит к существенным изменениям реологической картины по сравнению с 0,1% добавкой дисперсного материала. Единственно, что надо отметить, то это заметное увеличение эффективной вязкости гидрогеля при малых скоростях сдвига после фильтрации через щель раскрытостью 0,1 см.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности подхода введения дисперсных материалов в гидрогели с точки зрения снижения механохимической деструкции при фильтрации в крупных трещинах; поэтому они будут наиболее

надежно изолированы, что, естественно, уменьшит приток воды. Упрочнение структуры гидрогеля при введении рисовой шелухи происходит, по-видимому, за счет флокуляции дисперсных частичек макромолекулами полимера.

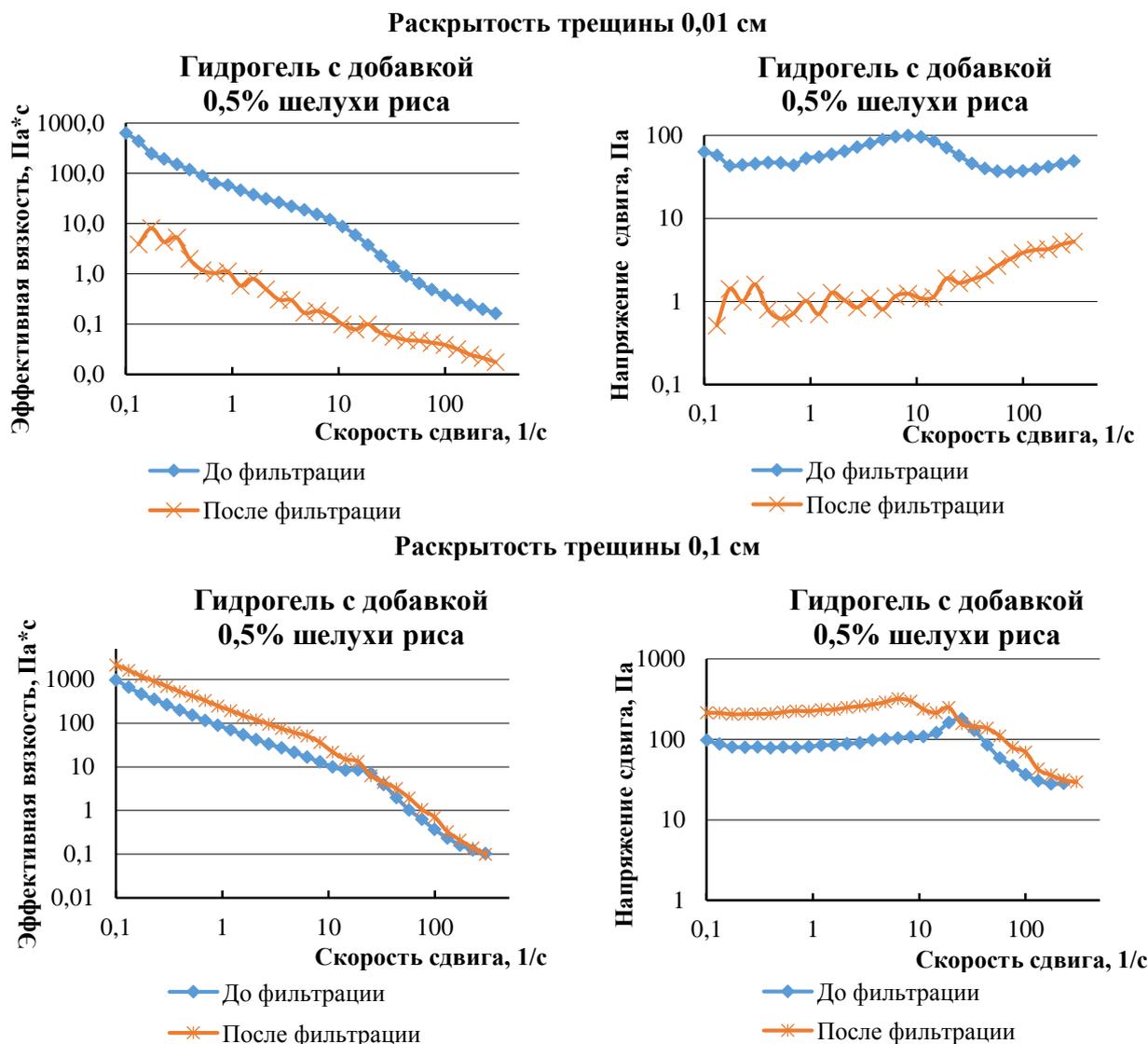


Рис. 3. Реологические параметры водоизоляционного гидрогеля с добавкой рисовой шелухи в количестве 0,5% до и после фильтрации через модель идеальной трещины

Таким образом, проведенные эксперименты однозначно указывают на колоссальное влияние геометрических размеров пустотного пространства на свойства фильтрующегося изоляционного материала, что, видимо, связано с размерами структурных элементов гидрогеля. В связи с этим, дальнейший анализ конформационных состояний водоизоляционного гидрогеля мы провели на основании обработки данных расчетов энергии активации вязкого течения.

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 представляется 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 [10] 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 (1) для вязкости жидкости:

$$\eta = \left[\frac{hN}{V} \exp(-\Delta S^*/R) \right] \cdot \exp(\Delta H/RT), \quad (1)$$

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 (1) можно переписать в виде формулы Аррениуса-Френкеля-Эйринга (2) [10]:

$$\eta = A \cdot \exp(E_a/RT), \quad (2)$$

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) структурных элементов, каждый из которых характеризуется своим временем релаксации, которое выражается следующим уравнением [11]:

$$\tau_s = \tau_0 e^{U_s/RT}. \quad (3)$$

Константа τ_0 в (3) составляет величину порядка 10^{-12} - 10^{-13} с, что подтверждают данные по терагерцовой спектроскопии гелей [12]; U_s – энергия активации разрыва межмолекулярных зацеплений или слабых химических связей в гелях, R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Энергия активации вязкого течения характеризует среднюю энергию структурных элементов надмолекулярных образований композиционного гидрогеля, 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 многокомпонентного гидрогеля.

Внешнее поле механических сил обуславливает обратимое возбуждение и распад структурных элементов системы. В каждый момент времени происходит их активационное возбуждение, и по мере увеличения напряжения сдвига происходит перестройка структурных элементов, связанная с конформационными изменениями. Иными словами, возникает спектр дискретных состояний системы.

Анализ экспериментальных данных с использованием спектров конформационных состояний структурных элементов гидрогеля и их кооперативного взаимодействия в многокомпонентной неидеальной системе позволил выявить динамически образующиеся и разрушающиеся структуры, которые заметно упрочняются с добавками лигниновых компонентов – шелухи риса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составы гидрогелей 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% (таблица 1).

Таблица 1

Рецептура исследуемых составов гидрогелей в присутствии шелухи риса

Состав № 1	Состав № 2	Состав № 3	Состав № 4
4,50% силиката натрия 0,05% ПАА А345 1,90% АХ 0% шелухи риса	4,50% силиката натрия 0,05% ПАА А345 1,90% АХ 0,15% шелухи риса	4,50% силиката натрия 0,05% ПАА А345 1,90% АХ 0,25% шелухи риса	4,50% силиката натрия 0,05% ПАА А345 1,90% АХ 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 ч. Реологические характеристики гидрогелей 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.

При создании модели идеальной трещины (щелевая модель – рисунок 4) использовались естественные низкопроницаемые (менее 1 мД) образцы керна. Образцы керна предварительно экстрагировались спиртобензольной смесью, отмывались бидистиллированной водой от солей в аппаратах Сокслета и высушивались в сушильном шкафу при температуре 105 °С.



Рис. 4. Фотография модели идеальной трещины

Далее цилиндрические образцы керна склеивали между собой так, чтобы получилась составная модель длиной не менее 12,8 см. Для создания

идеальной трещины модель распиливали вдоль. После отшлифовки соприкасающихся поверхностей на одну из половинок наклеивали полоски фольги соответствующей толщины (для создания заданной величины раскрытости трещины). Параметры изготовленной модели идеальной трещины: длина 12,8 см; ширина 3,0 см; номинальный зазор (раскрытость щели) 0,01 см; 0,05 см; 0,1 см. Ориентация в пространстве – горизонтальная.

Перед каждым опытом поверхность щелевой модели тщательно подготавливали: очищали от загрязнений, промывали водой и спиртовым раствором.

Методика проведения экспериментов заключается в следующем. Модель идеальной трещины помещали в кернодержатель фильтрационной установки исследования керна СМП ФЕС-2Р и фильтровали необходимый объем гидрогеля для изучения реологии.

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 соответствующих элементов. В текущем интервале времени процесс температурного изменения вязкости подчиняется закону Френкеля-Эйринга, из которого следует, что энергия активации определяется следующим выражением:

$$E = \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} [\ln(\ln \eta_1) - \ln(\ln \eta_2) R], \quad (4)$$

где η_1 , η_2 - динамические вязкости в интервале времени измерения Δt при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Таблица 2

Пример расчета спектра энергии структурных элементов надмолекулярных образований и АКФ для гидрогелей при 25 °С и 35 °С

t, с	η , Па·с		E, кДж/моль	АКФ
	25 °С	35 °С		
1	2	3	4	5
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

1	2	3	4	5
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

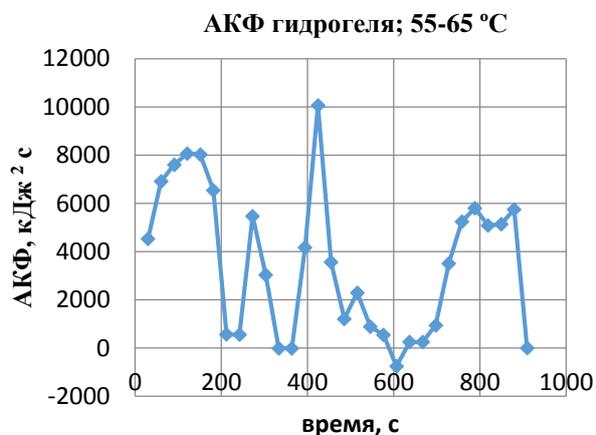
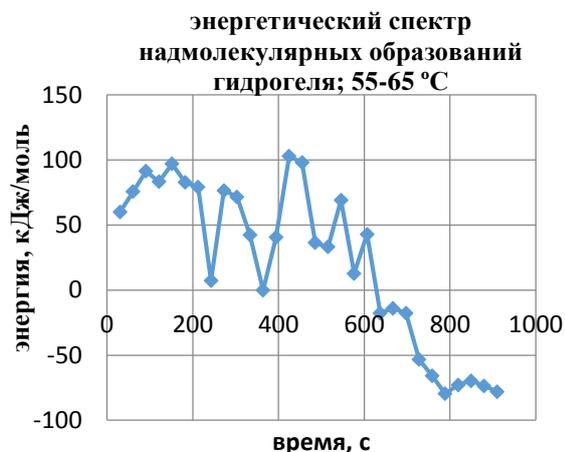
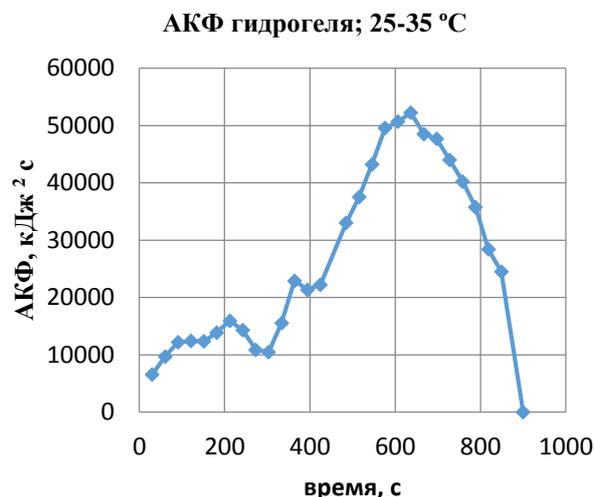
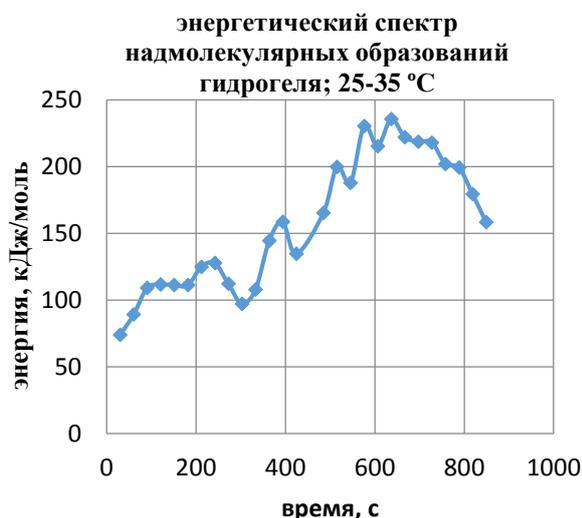


Рис. 5. Энергетические спектры структурных элементов и АКФ гидрогелей при температурных интервалах 25-35 °С и 55-65 °С соответственно

Для интерпретации случайного процесса формирования спектров введем АКФ [13]:

$$K(\tau) = \int_{t_0}^{t_2} \eta(\tau) \cdot \eta(\tau + \Delta\tau) dt, \quad (5)$$

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 структурных элементов на интервале времени t . Она показывает степень корреляции процесса в точках, разделенных интервалом t . Следовательно, если $K(\tau) = 0$, то это означает полную потерю «памяти», полное отсутствие корреляции.

Как известно [11], АКФ можно выразить через резонансные частоты ω , используя теорему Винера-Хинчина:

$$K(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega\tau} dF(\omega), \quad (6)$$

где $e^{i\omega\tau}$ – частота гармонических колебаний, $dF(\omega)$ – энергетический спектр резонансных состояний. В работе рассматривается $K(\tau)$, определенная по энергии активации вязкого течения, когда резонансная полоса структурных элементов зависит от энергии внешнего механического воздействия на систему E , а его копия сдвинута на величину ΔE .

Пример расчета спектра энергии структурных элементов надмолекулярных образований и АКФ для гидрогелей при 25 °С и 35 °С в таблице 2.

В результате обработки экспериментальных данных для всех исследуемых времен релаксации получаем картины конформационных спектров многокомпонентных сред (рисунки 5-7).

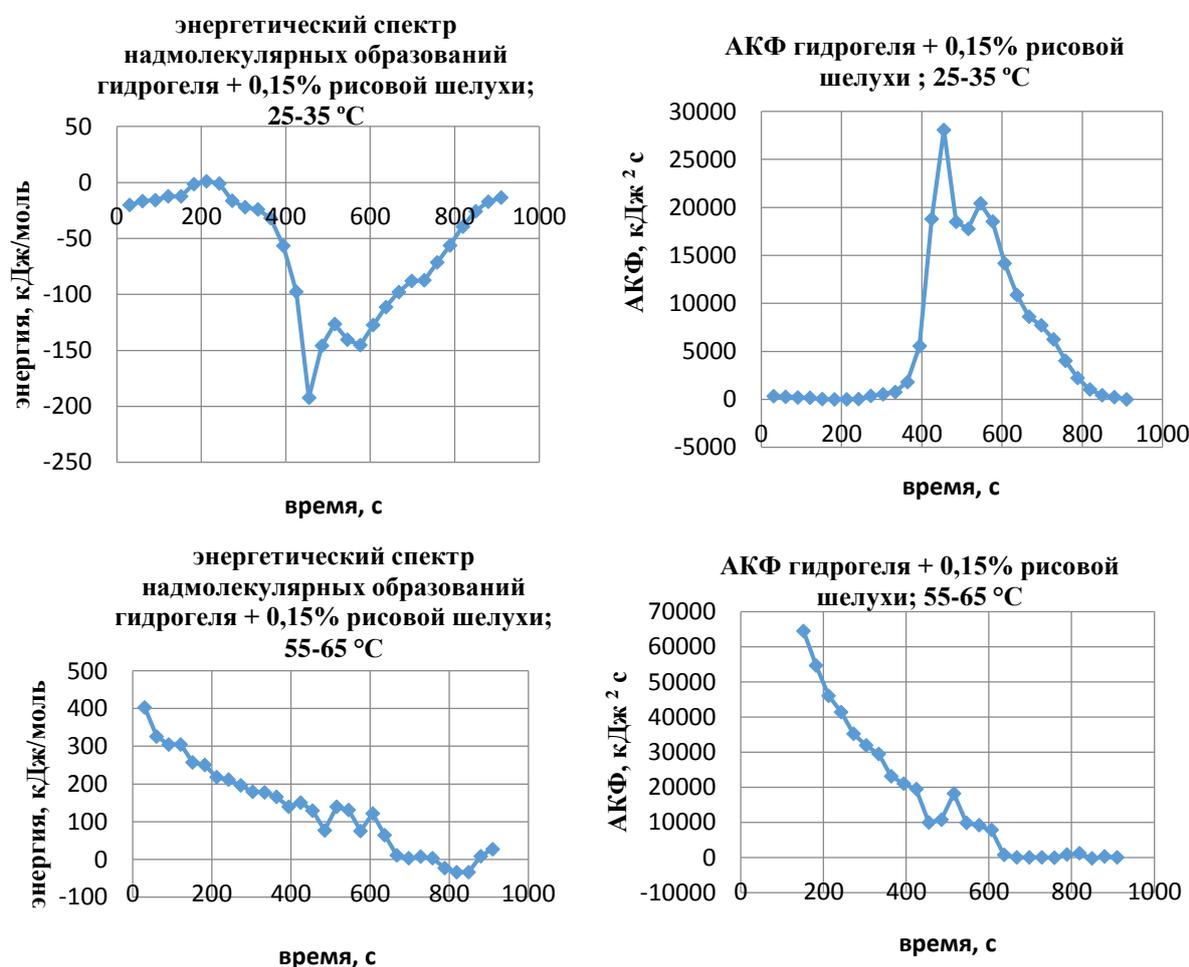


Рис. 6. Энергетические спектры структурных элементов и АКФ гидрогелей с добавками шелухи риса в количестве 0,15% при температурных интервалах 25-35 °С и 55-65 °С соответственно

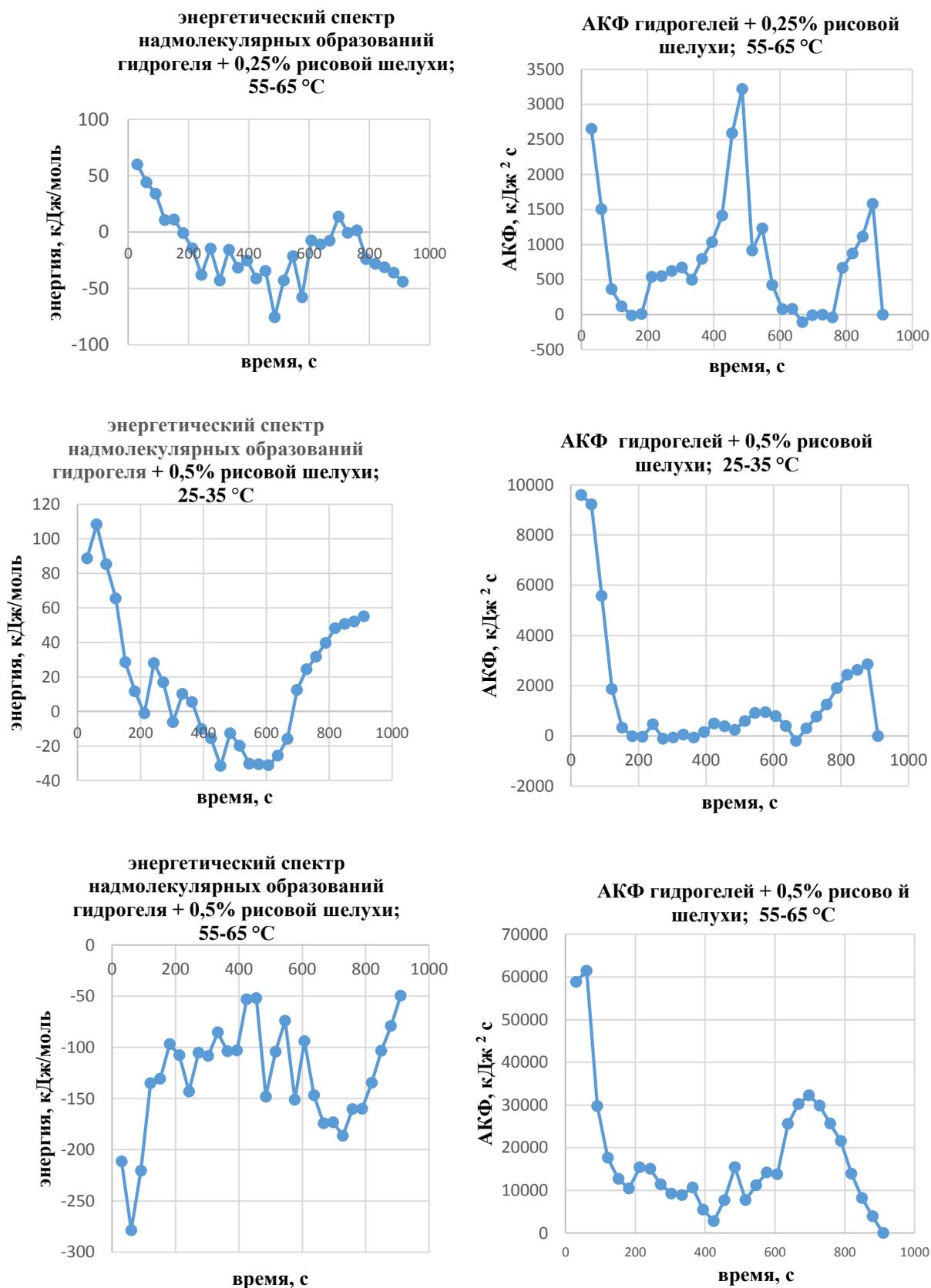


Рис. 7. Энергетические спектры структурных элементов и АКФ гидрогелей с добавками шелухи риса в количествах 0,25% и 0,5% при температурных интервалах 25-35 °C и 55-65 °C соответственно

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:

$$I_A = \int_{E_1}^{E_2} S(E) \cdot S(E + \Delta E) dE, \quad (7)$$

где $S(E)$ - функция, описывающая спектр конформационных состояний структурных элементов. Физический смысл $S(E)$ состоит в том, что данная величина определяет изменение энергии взаимосвязанности структурных элементов в системе под действием внешнего воздействия. В таблице 3 приведены результаты обработки данных по конформационным спектрам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из рисунков 5-7 следует, что конформационные спектры структурных элементов во всем временном интервале имеют вид широких полос и проявляют дискретный характер. Это означает не-

которую дискретность энергетического спектра ансамблей структурных элементов на макроскопическом уровне, что подтверждает данные работ по непрерывному снятию реокинетики с помощью вибрационного вискозиметра [14].

Анализ энергетического спектра свидетельствует о широком разбросе энергий. Так, в интервале температур 25-35 °С энергия структурных элементов варьируется от 7,18 до 102,78 кДж/моль (таблица 3), что соответствует энергии Ван-дер-Ваальсового взаимодействия и слабых химических связей.

При температуре 55-65 °С наблюдается увеличение минимальной энергии структурных элементов 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.

Таблица 3

Результаты обработки спектров структурных элементов для гидрогелей с добавками шелухи риса

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

Добавки лигниновых компонентов к гидрогелям 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 (таблица 3). 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. Происходят 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 структурными элементами 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 гидрогелям рисовой шелухи в количестве 0,50 % масс происходит упрочнение геля во всем интервале температур от 25 до 65 °С. При этом энергетический спектр структурных элементов смещается из области 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 контактов под влиянием дисперсного наполнителя.

ВЫВОДЫ

1. Для анализа поведения гидрогелей на основе силиката натрия, ПАА, ацетата хрома с добавками лигниновых дисперсных частиц в свободном объеме и при фильтрации в пористых структурах использован конформационный подход, в котором активная среда гидрогеля рассматривается состоящей из непрерывного множества (континуума) структурных элементов, каждый из которых характеризуется определенным временем релаксации. Энергия активации вязкого течения характеризует среднюю энергию надмолекулярных образований структурных элементов гидрогеля, 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 гидрогеля. Конформационные спектры во всем временном интервале имеют вид широких полос и проявляют дискретный характер.

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

3. Добавка дисперсных частиц к гидрогелям 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 гидрогелям рисовой шелухи в количестве 0,50 % масс происходит упрочнение структуры во всем интервале температур от 25 до 65 °С. При этом энергетический спектр смещается из области водородных связей с энергиями 48,16-85,00 кДж/моль при 25-35 °С в область ковалентных или координационных связей (278-590 кДж/моль при 55-65 °С).

5. Описанный подход позволяет объяснить полученные экспериментальные данные и характер изменения реологических показателей до и после фильтрации гидрогелей в трещинах разной раскрытости.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Seright, B. Brattekas. Petroleum Science. 2021. N 18. P. 450–478. DOI: 10.1007/s12182-021-00546-1.
2. Decade Khalid El-karsani, Ghaitan Al-Muntasheri, Ibnelwaleed A Hussein. SPE Journal. February. 2014. 19(01). P. 135–149. DOI: 10.2118/163100-PA.
3. Сафаров Ф. Э., Гусарова Е. И., Каразеев Д. В., Арсланов И. Р., Телин А. Г., Докичев В. А. Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 5. С. 755–759. DOI: 10.1134/S107042721805018X.
4. Ахметов А. Т., Илаш Д. А., Арсланов И. Р., Гусарова Е. И., Валиев А. А., Ленченкова Л. Е., Телин А. Г. Нефть. Газ. Новации. 2019. № 10. С. 64–75.
5. Стрижнев В. А., Арсланов И. Р., Ратнер А. А., Фахреева А. В., Политов А. А., Ленченкова Л. Е., Журавлев А. С., Телин А. Г. Нефть. Газ. Новации. 2021. № 3. С. 26–31.
6. Захаров В. П. Нефтепромысловая химия. Регулирование фильтрационных потоков водоизолирующими технологиями при разработке нефтяных месторождений / В. П. Захаров, Т. А. Исмагилов, А. Г. Телин и др. – М. : РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2011. – 262 с.

REFERENCES

1. R. Seright, B. Brattekas. Petroleum Science. 2021. N 18. P. 450–478. DOI: 10.1007/s12182-021-00546-1.
2. Decade Khalid El-karsani, Ghaitan Al-Muntasheri, Ibnelwaleed A Hussein. SPE Journal. February. 2014. 19(01). P. 135–149. DOI: 10.2118/163100-PA.
3. Safarov F. E., Gusarova E. I., Karazeev D. V., Arslanov I. R., Telin A. G., Dokichev V. A. Journal of Applied Chemistry. 2018. V. 91. N 5. P. 755–759. (in Russian). DOI: 10.1134/S107042721805018X.
4. Akhmetov A. T., Ilash D. A., Arslanov I. R., Gusarova E. I., Valiev A. A., Lenchenkova L. E., Telin A. G. Oil. Gas. Innovations. 2019. N 10. P. 64–75. (in Russian).
5. Strizhnev V. A., Arslanov I. R., Ratner A. A., Fakhreeva A. V., Politov A. A., Lenchenkova L. E., Zhuravlev A. S., Telin A. G. Oil. Gas. Innovations. 2021. N 3. P. 26–31. (in Russian).
6. Zakharov V.P., Ismagilov T.A., Telin A.G. et al. Oilfield Chemistry. – Moscow : Gubkin University, 2011. - 262 p. (in Russian).

7. Лозин Е. В. Применение коллоидных реагентов для повышения нефтеотдачи / Е. В. Лозин, В. Н. Хлебников. – Уфа : БашНИПИнефть. 2003. – 233 с.
8. Газизов А.А., Л.А. Галактионова, Газизов А.Ш. Нефтяное хозяйство. 1998. № 2. С. 12–14.
9. Сафаров Ф. Э., Каразеев Д. В., Вежнин С. А., Ратнер А. А., Коптяева Е. И., Хасанова Г. И., Телин А. Г. Нефть. Газ. Новации. 2017. № 4. С. 40–45.
10. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей, Л.: Наука, 1975.
11. Бартнев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров, Л.: Химия. 1990.
12. Hoshina H., Ozaki A., Itagaki Y., Yajima S., Suzuki H., Ishii S., Ishida M., Uchiyama T., Kimura K., Otani C. Chemical Physics Letters. 2014. DOI: 10.1016/j.cplett.2014.05.089.
13. Тихонов В. И. Статистическая радиофизика. Москва : Радио и связь. 1982.
14. Anatoly A. Politov, Dmitrii A. Ilash, Lyubov E. Lenchenkova, Aleksei G. Telin, Alfir T. Akhmetov Materials Today: Proceedings. 2020. V. 25. P. 487–489. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.12.245.
7. Lozin E. V., Khlebnikov V. N. Application of colloidal reagents for enhanced oil recovery. - Ufa: BashNIPIneft. 2003. - 233 p. (in Russian).
8. Gazizov A.A., L.A. Galaktionova, Gazizov A.Sh. Oil industry. 1998. N 2. P. 12–14. (in Russian).
9. Safarov F. E., Karazeev D. V., Vezhnin S. A., Ratner A. A., Koptyaeva E. I., Khasanova G. I., Telin A. G. Oil. Gas. Innovations. 2017. N 4. P. 40–45. (in Russian).
10. Frenkel Ya. I. Kinetic theory of liquids, Leningrad: Nauka/ 1975. (in Russian).
11. Bartenev G. M., Frenkel S. Ya. Physics of polymers, Leningrad: Chemistry/ 1990. (in Russian).
12. Hoshina H., Ozaki A., Itagaki Y., Yajima S., Suzuki H., Ishii S., Ishida M., Uchiyama T., Kimura K., Otani C. Chemical Physics Letters. 2014. DOI: 10.1016/j.cplett.2014.05.089.
13. Tikhonov V. I. Statistical radiophysics. Moscow: Radio and communication, 1982. (in Russian).
14. Anatoly A. Politov, Dmitrii A. Ilash, Lyubov E. Lenchenkova, Aleksei G. Telin, Alfir T. Akhmetov Materials Today: Proceedings. 2020. V. 25. P. 487–489. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.12.245.

Поступила в редакцию 08.08.2022
 Принята к опубликованию 16.09.2022

Received 08.08.2022
 Accepted 16.09.2022