УДК 622.276.64 DOI: 10.15372/KhUR2023455 EDN: PCWFGS

Интерпретация немонотонных реокинетических зависимостей изменения текучести

И. С. КОЖЕВНИКОВ, А. В. БОГОСЛОВСКИЙ, Л. К. АЛТУНИНА

Институт химии нефти СО РАН, Томск (Россия)

E-mail: www.tsu@gmail.com

Аннотация

Представлены результаты реокинетических измерений изменения текучести гелеобразующих составов различной природы, полученные методами ротационной и вибрационной вискозиметрии. Разработана методика обработки результатов измерений, полученных методом вибрационной вискозиметрии в измерительных сосудах разной величины. Рассмотрены два направления интерпретации немонотонных реокинетических зависимостей.

Ключевые слова: твердообразное тело, вибрационная вискозиметрия, ротационная вискозиметрия, реокинетика, точка гелеобразования, гелеобразующий состав

введение

Концепция устойчивого развития предполагает эффективное и рациональное использование природных ресурсов. В условиях неуклонного роста доли трудноизвлекаемых запасов в общем балансе добываемого углеводородного сырья актуальны работы, посвященные научным основам повышения эффективности добычи, в том числе физико-химическим методам увеличения нефтеотдачи, основанным на применении специально разработанных составов с заданными реологическими и коллоидно-химическими свойствами. Используемые для перераспределения фильтрационных потоков гелеобразующие композиции в поверхностных условиях являются маловязкими ньютоновскими жидкостями и теряют текучесть после закачки в пласт [1-5].

Превращение жидкости в нетекучее твердообразное тело отслеживается, как правило, путем реологических измерений [6, 7]. Получаемые при этом реокинетические зависимости часто имеют сложный характер, что затрудняет интерпретацию результатов исследований.

Регистрируемые после добавления к растворам полимеров сшивающего агента экстремальные зависимости вязкости от времени можно объяснить конкуренцией процессов сжатия и роста кластеров [8, 9]. Первое незначительное изменение текучести определяется сшивкой отдельных макромолекул, которая приводит к образованию первичных агрегатов с небольшим увеличением вязкости. В течение некоторого времени кластеры растут независимо друг от друга, что по реологическим последствиям аналогично увеличению объемной концентрации раствора. Идущий параллельно процесс внутрикластерного сшивания вызывает их сжатие, уменьшение объемной концентрации и соответствующее падение вязкости. В итоге образующиеся между ними связи приводят к формированию большого перколяционного кластера – геля.

Формирование коллоидных гелей неполимерной природы также приводит к появлению немонотонных реокинетических зависимостей [10].

Цель работы – предложить и обосновать варианты интерпретации немонотонных фрагментов реокинетических зависимостей, регистрируемых в процессе изменения текучести гелеобразующих составов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использованы гелеобразующие композиции на основе системы "соль алюминия – карбамид – уротропин" (ГАЛКА) с различным содержанием карбамида (30, 15, 7.5, 3.75 и 1.87 мас. %), аква-аурата-30 (7.3-9.0 мас. %) и уротропина (9-12 мас. %). Для их приготовления применяли дистиллированную воду, карбамид (ГОСТ 2081-2010), уротропин (ТУ 6-09-09-353-74), аква-аурат-30.

В качестве методов исследования использованы ротационная вискозиметрия (реометр Haake Viscotester iQ (Thermo Electron, Герма-



Рис. 1. Кинетика гелеобразования при 90 °C (ротационная вискозиметрия) при концентрациях карбамида 30 (*a*) и 7.5 мас. % (б).



Рис. 2. Кинетика гелеобразования при различных концентрациях карбамида (ротационная вискозиметрия): термостатирование при 80 (*a*) и 60 °C (б).



Рис. 3. Схема двухзондового варианта вибрационного вискозиметра "Реокинетика": 1.1 – основание стенд-штатива; 1.2 – направляющие стержни установки; 1.3 – неподвижная платформа датчика; 1.4 – вертикальная пластина; 1.5 – индикатор питания; 1.6 – тумблер питания; 1.7 – ножки основания; 2.1 – гайка-фиксатор; 2.2 – подвижная платформа; 2.3 – винт-фиксатор; 2.4 – ползун; 2.5 – основание блока ячейки; 2.6 – основание блока ячейки; 2.7 – винт; 2.8 – термостат-рубашка; 2.9 – измерительный сосуд; 3.1 – зонд вискозиметра; 3.2 – корпус вибрационного датчика; 3.3 – камертон-вибратор; 3.4 – противовес зонда; 3.5 – цанга для крепления зонда; 4.1 – лицевая панель блока управления; 4.2 – дисплей; 4.3 – втулка; 4.4 – кнопки настройки установки для отображения на дисплее: Cal – калибровка, T/f – переключение период/частота колебаний.

ния), измерительная система коаксиальных цилиндров CC25 DIN/Ti) и вибрационная вискозиметрия (вискозиметр "Реокинетика" разработки ИХН СО РАН, частота колебаний 400 Гц, пробное тело диаметром 2 мм, измерительные ячейки диаметром 10, 12 и 15 мм). Результат измерения - реокинетические зависимости напряжения сдвига, вязкости или механического сопротивления от времени. Определяемая в вибрационной вискозиметрии величина механического сопротивления (Z), равная отношению действующей на пробное тело силы к скорости его движения, пропорциональна выходному сигналу датчика вибрационного вискозиметра (U, мВ) и квадратному корню из произведения вязкости образца на его плотность. При измерениях пользуются эталоном и относительными величинами Z.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены графики, полученные с помощью реометров Нааке при вращении измерительного цилиндра с постоянной скоростью сдвига 3 с⁻¹. Регистрировали текущее значение напряжения сдвига и соответствующую вязкость в растворах неорганической гелеобразующей системы "соль алюминия – карбамид – уротропин" при 90, 80 и 60 °C [10].

Гелеобразование сопровождается резким увеличением механического сопротивления среды. При этом регистрируемые с использованием ротационного реометра экстремальные фрагменты реокинетической зависимости не связаны непосредственно с величиной вязкости (формально исчезновение текучести соответствует ее бесконечно большому значению) и могут указывать на: 1) разрушение структуры геля; 2) нарушение сплошности (неразрывности) потока в межцилиндровом пространстве; 3) проскальзывание контролируемого объекта относительно твердой движущейся стенки.

С другой стороны, рассматриваемые фрагменты графиков могут отражать реальные, происходящие в контролируемом объекте изменения (первый вариант интерпретации), например, аналогичные рассмотренным выше конкурирующим процессам сжатия и роста кластеров. В этом случае требуется дополнительная информация о реологическом поведении исследуемого объекта.

Были проведены испытания при разных скоростях сдвига. До гелеобразования указанные композиции продемонстрировали свойства классических ньютоновских жидкостей. После завершения процесса они превратились в вязкопластичные объекты. Сформировавшаяся в них пространственная структура оказалась способна выдерживать увеличивающееся напряжение сдвига вплоть до критического значения. После этого гель разрушался. Это подтверждает предположение о связи рассматриваемых фрагментов графиков с деградацией контролируемых объектов.

Измерения с помощью вибрационной вискозиметрии также приводят к неоднозначным результатам. Те же растворы помещали в воздушный термостат при 90 °С в герметичных стальных ячейках. Через заданное время ячейки последовательно вынимали и охлаждали до комнатной температуры. В них погружали колеблющееся пробное тело вискозиметра "Реокинетика" [11] и производили измерения. На рис. 3 представлена схема варианта вискозиме-



Рис. 4. Кинетика гелеобразования при различных концентрациях карбамида (вибрационная вискозиметрия). Термостатирование при 90 °C.

тра "Реокинетика", оснащенного двумя одинаковыми зондами и измерительными ячейками различного диаметра. Полученные результаты измерений приведены на рис. 4. Завершение процесса гелеобразования сопровождается значительным увеличением наблюдаемой вязкости и экстремальными фрагментами регистрируемых графиков. Типичная зависимость относительного механического сопротивления Z от времени изображена на рис. 5 [12]. На представленной зависимости можно выделить три характерных участка: 1 – практически горизонтальный, соответствует маловязкому раствору; 2 - монотонное увеличение механического сопротивления (вязкости), соответствует началу процесса; 3 - квазипериодический фрагмент.

Так как вибрационные измерения проводятся в сосуде конечной величины, экспериментально наблюдаемые максимумы могут быть связаны с интерференцией [13], излучаемой датчиком и отраженной от стенок акустических волн. При этом первый вариант интерпретации будет неадекватен.

Таким образом, разные физические причины могут одинаково влиять на реокинетические зависимости. Очевидно и в этом случае требуется дополнительная информация об изучаемом объекте.

Такая информация может быть собрана путем проведения параллельных измерений в сосуде другого размера. Если полученные в таких разных условиях реокинетические зависимости одинаковы, корректна интерпретации по первому варианту. Несовпадающие зависимости более целесообразно интерпретировать по рассматриваемому ниже второму варианту.

Было показано [12, 13], что реокинетические зависимости, полученные для идентичных образцов в сосудах разного диаметра, расходятся на совмещенном графике в момент гелеобразования – потери текучести образца. Для упрощения ситуации, предложено экспериментально получаемые немонотонные кривые заменять



Рис. 5. Типичная зависимость относительного механического сопротивления ($Z_{_{OTH}}$) от времени: 1 – практически горизонтальный участок; 2 – монотонное увеличение $Z_{_{OTH}}$ (вязкости); 3 – квазипериодический фрагмент.



Рис. 6. Зависимости механического сопротивления ($Z_{\text{отн}}$) от времени (t) для бинарного гелеобразующего состава ГАЛКА, полученные при 20 °С (a), и их огибающие (б). d – диаметр измерительной ячейки, мм.

соответствующими линиями тренда и огибающими (второй вариант интерпретации).

На основе полученных массивов данных про-изводят:

 расчетное выравнивание чувствительности параллельных измерений;

- построение соответствующих графиков;
- построение огибающих;
- их аппроксимацию;
- построение аппроксимирующих графиков;

совмещение графиков и визуализацию слоя совмещения.

В слое совмещения в выделенной области находится точка гелеобразования.

Конкретная методика обработки экспериментальных данных с использованием программы Origin пошагово описана в [14].

На рис. 6 представлены зависимости механического сопротивления Z от времени для бинарного состава ГАЛКА (a), полученные при 20 °С, и их огибающие (б). При увеличении волнового хода (экспериментально – увеличение диаметра ячейки с 10 до 15 мм), положение максимумов полученных кривых смещается в сторону увеличения времени (для рассматриваемого бинарного состава – в сторону упрочнения структуры). Отсюда можно заключить, что регистрируемые полиэкстремальные фрагменты имеют интерференционную природу, а огибающие расходятся в точке гелеобразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, реокинетические зависимости в области потери текучести образца имеют неоднозначный характер. Для их адекватной интерпретации необходима дополнительная информация; при использовании вибрационной вискозиметрии она может быть получена на основе экспериментов в измерительных сосудах разной величины. Предложена методика обработки результатов измерений и два варианта интерпретации регистрируемых в условиях потери текучести зависимостей: первый – экстремальные фрагменты графиков отражают реальные изменения образца; второй – экспериментально наблюдаемые максимумы не связаны с реальными свойствами образца, но имеют интерференционную природу.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Стасьева Л. А., Кувшинов И. В. Тенденции и перспективы развития физико-химических методов увеличения нефтеотдачи месторождений тяжелой нефти // Химия уст. разв. 2018. Т. 26, № 3. С. 261–277.
- 2 Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Стасьева Л. А., Кувшинов И. В., Козлов В. В. Нефтевытесняющая композиция ПАВ с регулируемой вязкостью для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей // Георесурсы. 2016. Т. 18, № 4-1. С. 281–288.
- 3 Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Кувшинов И. В., Стасьева Л. А., Чертенков М. В., Шкрабюк Л. С., Андреев Д. В. Физико-химические и комплексные технологии увеличения нефтеотдачи пермо-карбоновой залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения // Нефтяное хозяйство. 2017. № 7. С. 26-29.
- 4 Alvarado V., Manrique E. Enhanced oil recovery: An update review // Energies. 2010. Vol. 3, No. 9. P. 1529–1575.
- 5 Ruzin L. M., Morozyuk O. A., Durkin S. M. Features and innovative ways of highly viscous oil field development // Oil Industry. 2013. No. 8. P. 51–53.
- 6 Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М.: Колосс, 2003. 311 с.

- 7 Малкин А. Я. Основы реологии. СПб.: ЦОП "Профессия", 2018. 336 с.
- 8 Труфакина Л. М., Стрелец Л. А., Богословский А. В., Алексеев В. Н. Динамика механического сопротивления в системе полиакриламид – формальдегид – вода // Сб. трудов СО РАН "Теоретические и прикладные основы физико-химического регулирования свойств нефтяных дисперсных систем". Ч. 3. Томск, 2001. С. 87–93.
- 9 Труфакина Л. М. Кинетика гелеобразования водорастворимого полимера // Сб. трудов СО РАН "Теоретические и практические основы физико-химического регулирования свойств нефтяных дисперсных систем". Ч. 2. Томск, 1999. С. 67–70.
- 10 Mukherjee S., Skrettingland K., Stavland A., Altunina L., Reimann S., Dillen M., Robøle B. Validation and bench-

marking of an inorganic aluminium-carbamide gel system for in-depth and near wellbore conformance control // SPE Improved Oil Recovery Conference, Proceedings. Aug. 31-Sept. 4, 2020, Virtual. 2020. Vol. 2020. Art. 162753.

- 11 Пат. RU 2135980 C1, 1999.
- 12 Богословский А. В., Галкин В. М., Кожевников И. С. Определение момента гелеобразования с использованием измерительных сосудов разной величины // Газовая промышленность. 2013. № 11 (698). С. 98–100.
- 13 Пат. RU 2529674 C1, 2014.
- 14 Богословский А. В., Кожевников И. С. Обработка и интерпретация реокинетических зависимостей гелеобразующих составов // Сб. трудов IX Международной конференции "Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа", 27 сент.– 1 окт. 2021 г. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2021. С. 29.