

УДК 544.77.022.822: 622.276.66

DOI: 10.15372/ChUR2024622

EDN: CWYRLF

Криогели и гели для перспективных технологических процессов в угольной отрасли

М. С. ФУФАЕВА¹, Л. К. АЛТУНИНА¹, И. С. КОЖЕВНИКОВ¹, С. М. НИКИТЕНКО², В. И. КЛИШИН²¹Институт химии нефти СО РАН,
Томск, Россия

E-mail: maria81@ipc.tsc.ru

²Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово, Россия

(Поступила 02.09.2024; принята к печати 25.09.2024)

Аннотация

Исследованы реологические (структурно-механические) свойства гелеобразующих композиций, гелей и криогелей на основе поливинилового спирта, а также разработанные в Институте химии нефти СО РАН композиции, перспективные с точки зрения борьбы с эндогенными пожарами, а также интенсификации метано-выделения при поинтервальном гидроразрыве угольных пластов. В осцилляционном режиме на реометре с контролируемой деформацией получены амплитудные и кинетические зависимости модуля упругости (G'), модуля потерь (G'') и комплексной вязкости для составов, отличающихся соотношением компонентов при различных температурах. Показано, что гель начинает образовываться уже в момент смешивания компонентов, а у формирующейся структуры преобладают упругие свойства ($G' > G''$). Определены значения точек гелеобразования. Установлено, что с повышением концентрации сшивателя возрастает прочность образующейся структуры, а время образования геля снижается. При понижении температуры прочность образующейся структуры также возрастает. В статическом режиме деформирования образца установлено, что после цикла замораживание–оттаивание гель дополнительно стабилизируется. Разработанный состав композиции обладает прочностными свойствами и хорошей адгезией к поверхности угля, его можно использовать для защиты от самовозгорания забоев угольных разрезов и в качестве защиты от угольной пыли на технологических дорогах. Исследовано изменение зависимости “деформация – сжатие” при постоянной нагрузке от времени для геля и криогеля. Установлено, что при постоянной нагрузке (7 кПа) деформация геля достигает 25 %, а криогеля – 15 %, т. е. после цикла замораживания–оттаивания упругие свойства композиции увеличиваются. В связи с этим проведение работ на объектах предпочтительно в осенне-весенний период.

Ключевые слова: гель, криогель, модуль упругости, осцилляционная реометрия, поливиниловый спирт, уголь, экология, гидроразрыв

ВВЕДЕНИЕ

Исследования гелеобразующих жидкостей для гидроразрыва пласта проводятся в основном в Китае, США и Австралии [1–5]. Наряду с традиционными жидкостями на основе шитых гуа-

ровых смол исследуются возможности применения новых типов водорастворимых полимеров катионного и анионного типа с добавками цвиттерийных поверхностно-активных веществ. Перспективными и малоисследованными являются гелеобразующие растворы полимеров с верхней

и нижней температурой растворения, обладающие способностью обратимо превращаться в гель при изменении температуры.

Данное свойство гелеобразующих растворов востребовано в угледобывающей отрасли, где при определенных горно-геологических условиях залегания угольного пласта с увеличением к нему доступа кислорода в процессе разработки возникают эндогенные пожары. Для борьбы с пожарами существуют разные способы в зависимости от условий протекания процесса горения. Наиболее распространенным методом ликвидации эндогенных пожаров считается метод нагнетания воды в угольный массив, однако это вызывает его деформацию и опасность выбросов пара. Способ нагнетания жидких ингибиторов в угольный массив эффективен только при известном расположении очага горения. Нанесение изолирующего материала для перекрытия доступа кислорода к очагу горения, а также сведение к минимуму выделения вредных веществ в атмосферу является наиболее перспективным способом. Разработка материалов и новых методов, направленных на предотвращение самовозгорания угля на разрезах, представляется актуальной задачей и мотивацией для исследований в данном направлении. В Институте химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН, Томск) разработаны составы гелеобразующих композиций и криогелей, которые при нанесении на поверхность угля образуют защитную пленку, ограничивающую доступ кислорода. Эти системы обладают выраженными структурно-механическими свойствами, которые можно охарактеризовать путем реологических измерений. С точки зрения неразрушения в процессе измерения формирующейся структуры предпочтительны методы исследования, основанные на колебательном движении пробного тела, такие как осцилляционная реометрия, вибрационная вискозиметрия [6–8].

Криогели и гели сочетают в себе целый ряд полезных свойств: способность переносить пропант во взвешенном состоянии, облегчать образование трещин и дезинтеграцию угольного пласта за счет адсорбционного понижения прочности, известного в России как эффект Ребиндера, а также способствовать фильтрации метана, что очень важно при реализации технологий поинтервального гидроразрыва угольного пласта с целью его предварительной дегазации. В данном случае синергетически объединяются ряд физико-химических явлений: термообратимое фа-

зовое превращение “раствор полимера – гель”, седиментационная устойчивость пропанта в геле, фазовая проницаемость геля для метана, адсорбционное понижение прочности угля, облегчающее образование трещин.

Цель работы – исследование реологических свойств гелеобразующих композиций, гелей и криогелей, перспективных с точки зрения борьбы с эндогенными пожарами и интенсификации дегазации угольных пластов [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали гелеобразующие композиции, полученные на основе гелей и криогелей поливинилового спирта (ПВС) с молекулярной массой $M \sim 150 \cdot 10^3$ и щелочной композиции ИХН-ПРО на основе неорганической буферной системы и полиола [10, 11]. Гелеобразующая композиция образует гель в результате межмолекулярного взаимодействия водного раствора ПВС (гелеобразователь) с ИХН-ПРО (сшиватель) при температуре 0–20 °С, а затем в циклических процессах замораживания–оттаивания гель превращается в криогель. В проводимых экспериментах композицию ИХН-ПРО разбавляли дистиллированной водой в соотношении 1 : 20, 1 : 30, 1 : 50 и смешивали с водным раствором ПВС в соотношении 1 : 5.

Изучение кинетики гелеобразования при положительных температурах проводили с помощью реологических измерений в режиме осцилляции на реометре НААКЕ Viscotester iQ (Thermo Electron, Германия) при частоте 1 Гц с использованием измерительной системы коаксиальных цилиндров СС25; контроль температуры образца осуществлялся с использованием встроенного в реометр элемента Пельтье. Принцип реологических измерений в режиме осцилляции описан в [12], а методика измерений – в документации к используемому реометру и программному обеспечению.

Для получения криогелей сформированные гели замораживали при температуре –20 °С в течение 20 ч, затем размораживали в течение 4 ч при температуре 20 °С.

Для изучения изменения величины деформации (γ) образца при постоянном значении нагрузки во времени согласно модели Кельвина–Фойгта использовали модернизированный вискозиметр Гепслера, сконструированный в ИХН СО РАН [13–15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для первоначальной характеристики исследуемых составов из представленной на рис. 1, а амплитудной развертки определили диапазон линейной вязкоупругости (LVE-диапазон) сформированного геля. Представленные зависимости зарегистрированы для образца геля, сформированного при 23 °С из раствора 5 мас. % ПВС в дистиллированной воде и композиции ИХН-ПРО, разбавленной в отношении 1 : 20 дистиллированной водой (5 % ПВС – ИХН-ПРО (1 : 20)). По вертикальной оси отложены значения модуля упругости (G' , Па) и модуля потерь (G'' , Па) – компоненты комплексного модуля, зарегистрированные в режиме осцилляции при частоте 1 Гц, по горизонтальной оси – деформация (безразмерная величина).

Из представленных зависимостей (см. рис. 1, а, б) определен диапазон линейной вязкоупру-

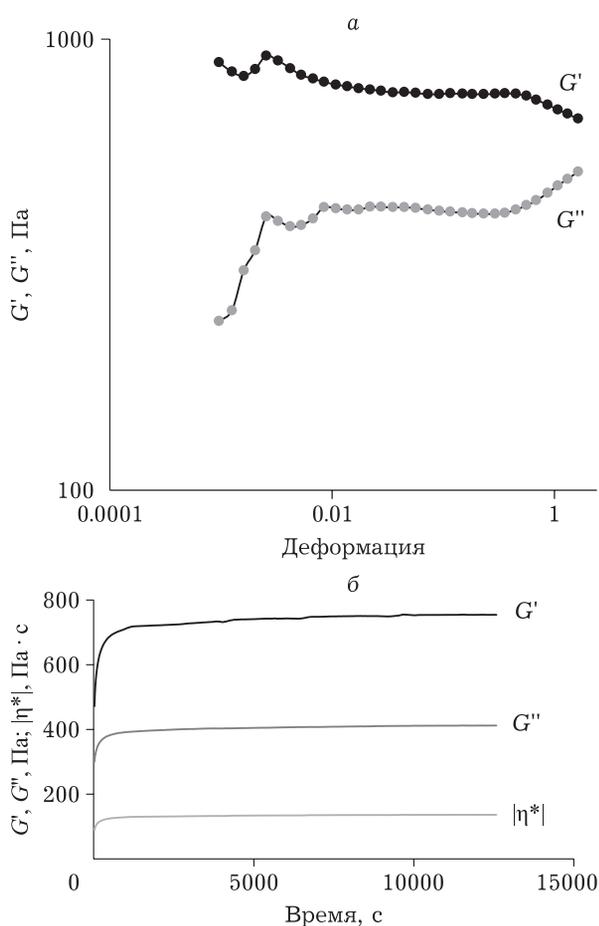


Рис. 1. Реологические характеристики (G' , G'' , $|\eta^*|$) геля на основе 5 мас. % ПВС и композиции ИХН-ПРО/ H_2O (1 : 20) при 23 °С в режиме контролируемой деформации (а) и кинетическая зависимость этих параметров (б). Здесь и на рис. 2: G' – модуль упругости, G'' – модуль потерь, $|\eta^*|$ – комплексный модуль вязкости.

гости – участок, на котором кривые G' и G'' параллельны оси абсцисс, ему соответствуют значения деформации от 0.01 до 0.35. Для других концентраций шшивателя LVE-диапазон также попадает в указанный интервал. Дальнейшие кинетические эксперименты выполнены при значении деформации – 0.1.

Временные зависимости модуля упругости G' , модуля потерь G'' и модуля комплексной вязкости ($|\eta^*|$) отражают кинетику процесса структурообразования, а также адекватно характеризуют сформировавшуюся структуру, поскольку используемый режим деформирования образца, основанный на колебательном движении пробного тела, не разрушает формирующийся гель. Регистрируемые реологические зависимости отражают физический процесс превращения жидкости в нетекучее твердообразное тело. На рис. 2 представлены кинетические зависимости G' , G'' и $|\eta^*|$, полученные в режиме осцилляции при значении деформации 0.1 и частоте 1 Гц для геля 5 % ПВС – ИХН-ПРО (1 : 20). Видно, что на начальных участках зависимости G' , G'' и $|\eta^*|$ демонстрируют резкий рост – процесс образования геля начинается сразу после смешения компонентов. При этом $G' > G''$, значит, у образца преобладают упругие свойства. Далее, с течением времени, скорость возрастания G' , G'' и $|\eta^*|$ снижается, кривые выходят на практически горизонтальный участок – во всем объеме образца формируется трехмерная структура (гель). Начало упомянутого участка можно рассматривать как время образования геля во всем объеме, которое в представленном масштабе составляет менее 1000 с. Далее рассматриваемые величины возрастают существенно медленнее – сформировавшийся гель незначительно упрочняется. Для исследуемого типа систем величины G' , G'' и $|\eta^*|$ с течением времени изменяются симбатно, в дальнейшем ограничимся рассмотрением кинетики модуля упругости G' – величины, характеризующей гелеобразное состояние вещества.

Кинетические зависимости модуля упругости G' , полученные при 10 и 23 °С для гелеобразующих систем с различной концентрацией шшивателя, демонстрируют, что при понижении температуры до 10 °С образец, в котором композиция ИХН-ПРО разбавлена 1 : 50, образует гель с модулем упругости, сопоставимым с модулем упругости композиции для геля, где ИХН-ПРО разбавлена 1 : 30 при 23 °С (290 и 360 Па соответственно). Следует отметить, что при пониженной температуре и разбавлении

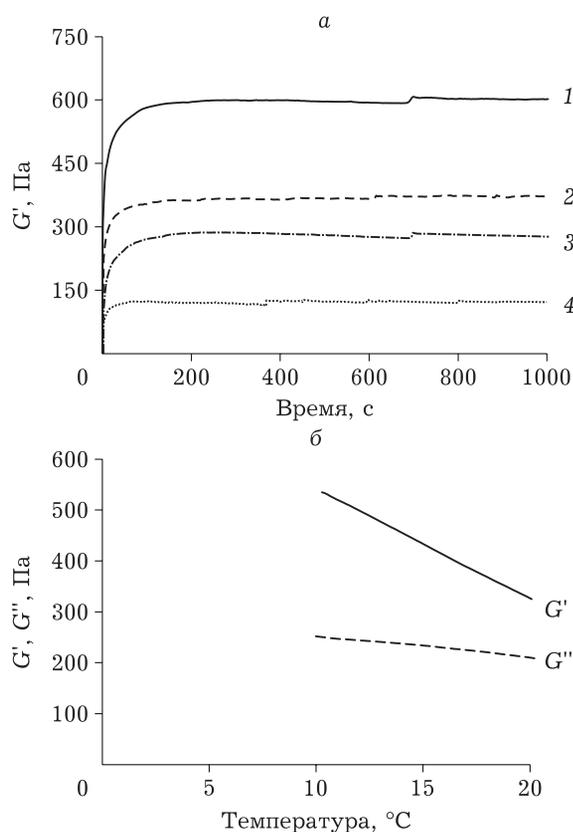


Рис. 2. Реологические характеристики геля на основе 5 мас. % ПВС и композиции ИХН-ПРО: а – кинетические зависимости G' , полученные в режиме осцилляции при значении деформации 0.1 и соотношении ИХН-ПРО/ H_2O , равном 1 : 30 при 10 °С (1), 1 : 30 при 23 °С (2); 1 : 50 при 10 °С (3); 1 : 50 при 23 °С (4); б – температурные зависимости G' и G'' при нагреве геля от 10 до 23 °С в течение 2 мин и соотношении ИХН-ПРО/ H_2O = 1 : 30. Обозн. см. рис. 1.

композиции ИХН-ПРО (1 : 30) регистрируется существенное повышение G' до 600 Па. Время образования геля во всем объеме ячейки, определенное как начало квазилинейного участка кривых, составляет 100 с для образца 5 % ПВС – ИХН-ПРО (1 : 20) и 150 с для образца 5 % ПВС – ИХН-ПРО (1 : 30). Значение модуля G' в этих точках равны 720 и 360 Па соответственно, обе композиции образуют прочный

ТАБЛИЦА 1

Характеристики исследованных гелеобразующих систем

Состав композиции	Время образования геля, с		G' , Па	
	23 °С	10 °С	23 °С	10 °С
5 % ПВС – ИХН-ПРО (1 : 20)	100	–	720	–
5 % ПВС – ИХН-ПРО (1 : 30)	150	200	360	600
5 % ПВС – ИХН-ПРО (1 : 50)	–	220	120	290

Примечания. 1. G' – динамический модуль упругости в точке гелеобразования.
 2. Прочерк – не определяли.

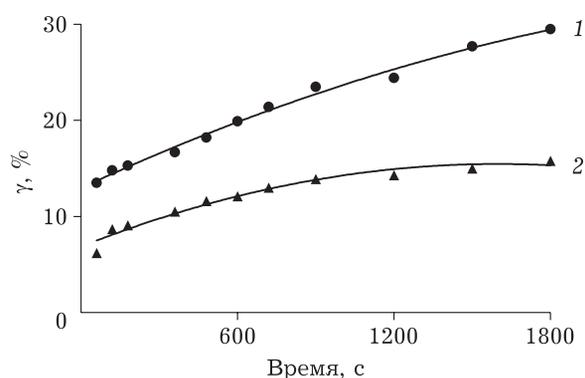


Рис. 3. Зависимость величины деформации (γ) от времени для образцов геля (1) и криогеля (2) из 5 мас. % ПВС и композиции ИХН-ПРО/ H_2O (1 : 20) при постоянном напряжении 7 кПа.

гель во всем измерительном объеме. При наименьшей концентрации сшивателя в растворе 5 % ПВС – ИХН-ПРО (1 : 50) при 23 °С гель не образуется во всем объеме образца, при этом значение G' в момент выхода кривой на плато составляет 120 Па. Обсуждаемые численные значения G' представлены в табл. 1. С увеличением концентрации сшивателя в системе прочность образующейся структуры возрастает, а время гелеобразования снижается.

Исследованы зависимости модуля упругости G' и модуля потерь G'' от температуры (см. рис. 2, б) при условиях: раствор 5 мас. % ПВС, разбавление композиции ИХН-ПРО 1 : 30, нагрев от 10 до 23 °С в течение 2 мин. Видно, что регистрируемые зависимости линейны, а величина модуля потерь G'' с ростом температуры снижается медленнее, чем величина модуля упругости G' . За время эксперимента (2 мин) G' снижается с 535 до 325 Па, G'' – с 250 до 220 Па. Экстраполяция рассматриваемых прямых в область более высоких значений температур дает точку, в которой $G' = G''$, соответствующую полному разрушению структуры.

На рис. 3 представлена зависимость “деформация – сжатие” от времени для геля и криогеле-

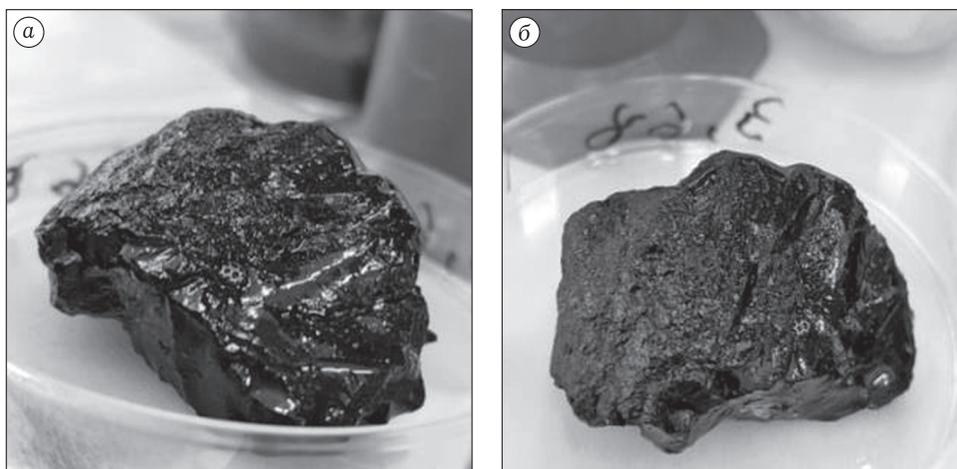


Рис. 4. Фотографии образца угля, обработанного гелеобразующей композицией: а – после нанесения; б – после сушки.

ля, характеризующая способность материалов деформироваться под действием механического напряжения.

Видно, что при постоянной нагрузке большую деформацию демонстрирует гель (см. рис. 3, кривая 1), за время эксперимента (30 мин) величина γ достигает 25 %. Для образца криогеля (см. рис.3, кривая 2) величина γ при том же значении приложенного напряжения составляет 15 %. В криогеле, полученном после цикла замораживания–оттаивания композиции, сформированной в результате химического взаимодействия макромолекул ПВС с композицией ИХН-ПРО, кроме химической “сшивки” происходит межмолекулярное взаимодействие, что сопровождается увеличением упругих свойств.

Образец угля представляет собой твердую плотную породу черного цвета с матовой поверхностью. После нанесения на поверхность угля композиции ИХН-ПРО (1 : 20), далее обработанной водным раствором 5 мас. % ПВС, в результате “сшивки” образуется гель в течение 20 мин. На рис. 4 представлено изображение образца угля сразу после обработки (а) и после высыхания (б). Поверхность угля после обработки композицией становится липкой и глянцевой. Наблюдается адгезия геля к поверхности угля, а после высыхания образуется матовая, прочная и водостойкая пленка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены особенности реологического поведения перспективных с точки зрения защиты поверхности угля от доступа кислорода гелеобразующих систем на основе раствора ПВС и

композиции ИХН-ПРО. Из полученных реологических зависимостей установлено, что гель начинает образовываться уже в момент смешивания компонентов в ячейке реометра, а время образования геля во всем объеме может быть определено как точка, в которой зависимость динамического модуля упругости выходит на плато. Соотношение величин модуля упругости и модуля потерь, при котором $G' > G''$, указывает на преобладание у формирующегося геля упругих свойств, так как прочность образующейся структуры характеризуется величиной G' . С повышением концентрации сшивателя в системе (с уменьшением разбавления композиции ИХН-ПРО) возрастает прочность образующейся структуры, а время образования геля снижается. При понижении температуры прочность геля также возрастает. Установлено, что после цикла замораживания–оттаивания гель дополнительно стабилизируется: образец криогеля, испытанный в статических условиях, деформируется меньше, чем соответствующий гель при той же нагрузке.

Разработанный состав композиции обладает прочностными свойствами и хорошей адгезией к поверхности угля, его можно использовать для защиты от самовозгорания угольных разрезов, для облегчения образования трещин и дезинтеграции угольного пласта при поинтервальном гидроразрыве, а также в качестве защиты от угольной пыли на технологических дорогах угледобывающих предприятий.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН (НИОКТР № 121031500048–1) и проекта Комплексной научно-технической программы в составе НОЦ “Кузбасс –

Донбасс” (Соглашение № 075–15-2022-1191) при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Al-Muntasheri G. A., Hussein I. A., Nasr-El-Din H. A., Amin M. B. Viscoelastic properties of a high temperature cross-linked water shut-off polymeric gel // *J. Pet. Sci. Eng.* 2007. Vol. 55, No. 1–2. P. 56–66.
- 2 Battistel E., Bianchi D., Fornaroli M., Cobianco S. Enzymes breakers for viscosity enhancing polymers // *J. Pet. Sci. Eng.* 2011. Vol. 77, No. 1. P. 10–17.
- 3 *Fracturing Chemicals and Fluids Technology*. 2nd Ed. Cambridge: Elsevier, 2020. P. 205–222.
- 4 Sun X., Gao Z., Zhao M., Gao M., Du M., Dai C. Development and evaluation of a novel seawater-based viscoelastic fracturing fluid system // *J. Pet. Sci. Eng.* 2019. Vol. 183, No. 4. Art. 106408.
- 5 Martyushev D. A., Govindarajan S. K. Development and study of a Visco-Elastic Gel with controlled destruction times for killing oil wells // *J. King Saud Univ. Eng. Sci.* 2022. Vol. 34, No. 7. P. 408–415.
- 6 Колешко В. М., Сунка В. Я., Польшкова Е. В., Крупская Е. В. Проектирование интеллектуальных сенсорных систем измерения вязкости: электрон. учеб. изд. Минск: БНТУ, 2010. 81 с. URL: https://rep.bntu.by/bitstream/handle/data/1404/Proektirovanie_intellektualnyh_sensornyh_sistem_izmereniya_vyazkosti_materialov.pdf?sequence=1&isAllowed=y&ysclid=m375126e77612210185 (дата обращения: 26.08.2024).
- 7 Крутин В. Н. Колебательные реометры. М.: Машиностроение, 1985. 159 с.
- 8 Богословский А. В., Кожевников И. С. Архитектура камертонных датчиков вязкости // *Башкирский хим. журн.* 2023. Т. 30, № 1. С. 129–133.
- 9 Клишин В. И., Опрук Г. Ю., Клишин С. В., Связев С. И. Поинтервальный гидроразрыв угольного пласта для интенсификации процесса дегазации // *Уголь*. 2022. № S12 (1162). С. 16–22.
- 10 Алтунина Л., Кувшинов В., Кувшинов И., Чертенков М. “Холодные” технологии повышения нефтеотдачи // *Oil & Gas Journal Russia*. 2016. № 1–2. С. 80–84.
- 11 Пат. RU 2546700 C1, 2015.
- 12 Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М.: КолосС, 2003. 311 с.
- 13 Малкин А. Я. Основы реологии. СПб.: Профессия, 2018. 336 с.
- 14 Фуфаева М. С., Манжай В. Н., Кожевников И. С. Исследование реологических свойств гидрогелей и криогелей, полученных из водных растворов поливинилового спирта // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2024. Т. 32, № 2. С. 218–222.
- 15 Manzhai V. N., Fufaeva M. S., Kashlach E. S. Relaxation of mechanical stress in poly(vinyl alcohol) cryogels of different compositions // *Chin. J. Polym. Sci.* 2023. Vol. 41, No. 3. P. 442–447.