

УДК 622.276:658.58

## О ВЛИЯНИИ НАНОЧАСТИЦ НА ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ ПРИМЕНЯЕМЫХ В НЕФТЕДОБЫЧЕ

Б.А.Судейманов, Ф.С.Исмаилов, Э.Ф.Велиев  
(НИПИ «Нефтегаз»)

В работе рассмотрено влияние добавок наночастиц легкого металла на прочность полимерных гелей, применяемых в нефтедобыче. В результате проведенных исследований был обнаружен эффект увеличения прочности гелевой системы на 65% при добавке наночастиц. Приведен и обоснован кинетический механизм влияния нанонаполнителя на процесс формирования геля. Показано, что добавка наночастиц существенно изменяет процесс гелеобразования и прочность гелевой системы. Применение нанонаполнителя позволяет значительно уменьшить расход полимера и удешевить получаемые системы.

**Ключевые слова:** полимерные гели, наночастицы, нанонаполнители, нефтедобыча, гелевые системы, прочность геля.

**Адрес связи:** Baghir.Suleymanov@socar.az

### Введение

Изучение и применение полимерных гелей занимает в нефтяной индустрии одно из важнейших мест [1]. В настоящее время происходит бурное развитие методов получения гелевых систем имеющих в своем составе наноразмерные структуры. Подобные системы отличаются от обычных, благодаря значительно более развитой (на порядок и выше) площади поверхности частиц наполнителя. В связи с этим, их свойства в значительно большей степени, зависят от морфологии частиц наполнителя и характера взаимодействия компонентов на поверхности раздела фаз. В результате, даже относительно небольшие добавки наночастиц способны существенно изменить механические свойства гелей [2].

Целью данной работы является изучение влияния добавок наночастиц легких металлов на процесс гелеобразования и прочность гелеобразных систем, применяемых в различных технологических операциях нефтедобычи [3-8].

### Эксперимент

С целью изучения влияния добавок наночастиц на процесс формирования геля, была проведена серия экспериментов на анализаторе статического напряжения сдвига SGSA 5625 компании Chandler Engineering [9].

В качестве геля использовался гелеобразующий состав, разработанный для проведения таких технологических операций как: глушение скважин, очистка трубопроводов; разделение потоков жидкостей; закупорка утечек и микротрещин в обвязке наземного оборудования [10].

Для проведения эксперимента был приготовлен 5% водный раствор КМЦ. В полученный раствор вводились наночастицы и при постоянном перемешивании добавлялся сшиватель. Полученный гель помещался в контейнер анализатора статического напряжения сдвига SGSA 5625 для проведения измерений. Принцип работы прибора основан на изменении времени про-

хождения ультразвукового сигнала через исследуемый образец в зависимости от его прочности [9]. В результате эксперимента строилась зависимость прочности геля от времени.

В качестве полимера использовалась карбоксиметилцеллюлоза торговой марки «Камцел-1000» производства ЗАО «Карбокам-Пермь» (Россия), со степенью замещения по карбоксиметильным группам 80-90 и степенью полимеризации 1050-1150. В качестве наночастиц были использованы наночастицы легких металлов, в частности алюминия, производства компании ООО «Передовые порошковые технологии», (Томск, Россия). В качестве сшивателя использовалась соль поливалентного металла.

Динамика изменения прочности геля, без и с добавкой наночастиц, приведена на рисунках 1, 2. На рисунке 3 показана зависимость прочности геля от концентрации наночастиц. Как видно из рисунка 3, зависимость прочности геля от концентрации наночастиц носит немонотонный характер, при этом до концентрации 0.0125 мас.% наблюдается увеличение прочности геля до 65%, после чего происходит ее снижение и при

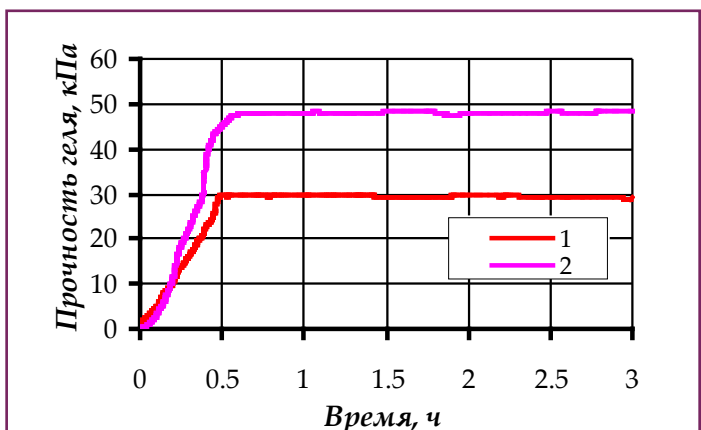


Рис.1. Динамика изменения прочности геля:  
1 - гель без добавок наночастиц;  
2 - гель содержит 0.0125 мас.% наночастиц

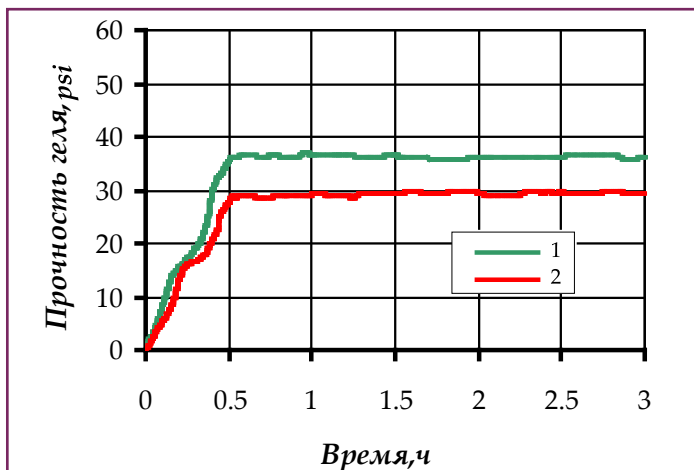


Рис.2. Динамика изменения прочности геля:  
1 – гель содержит 0.006 мас.% наночастиц,  
2 – гель содержит 0.02 мас.% наночастиц



Рис.3. Зависимость прочности геля от концентрации наночастиц

концентрации 0.02 мас.% достигается первоначальная прочность геля без добавок наночастиц. Мы достигли указанного увеличения прочности геля без добавок наночастиц при увеличении массовой доли КМЦ до 15 мас.%. Таким образом, для приготовления 100 тонн гелевого состава с полученной нами прочностью без добавок наночастиц затраты составят в среднем около 30000 \$США (при использовании средних рыночных цен на КМЦ), в случае же использования предложенного состава - около 11000 \$США.

В отсутствие наночастиц начальный участок кривой гелеобразования носит практически прямолинейный характер (рис.1, линия 1), однако, в обратном случае (рис.1 и 2) он существенно нелинеен, при этом происходит увеличение времени гелеобразования в среднем на 14%.

### Обсуждение результатов

Объяснить механизм процесса позволяет изучение и сравнение кривых гелеобразования при наличии и отсутствии наночастиц. Как видно из рисунка 1, сам процесс набора прочности гелевой системы протекает различно в зависимости от наличия или отсутствия наночастиц в системе. При наличии нанонаполнителя мы можем даже визуально выделить на графике точку перегиба (рис.1 и 2). Подобное обстоятельство позволяет

говорить об одновременном протекании двух процессов: сшивания полимерной системы и «армирования» гелеобразной системы металлическими наночастицами [11]. Можно предложить следующий кинетический механизм гелеобразования в присутствии нанонаполнителя. До определенной концентрации наночастиц (0.0125 мас.%) происходит их равномерное распределение в геле, при этом увеличивается площадь поверхности наполнителя, что сопровождается возрастанием прочности гелеобразной системы. Однако, после превышения пороговой концентрации (0.0125 мас.%) прочность геля уменьшается. Это можно объяснить началом агрегирования наночастиц (а возможно и коагуляции), приводящего к уменьшению площади поверхности нанонаполнителя и как следствие к снижению эффекта «армирования» [12]. Для подтверждения наших рассуждений необходимо доказать наличие точки перегиба на кривой гелеобразования при наличии наночастиц в системе.

Для определения координат точки перегиба и обоснования наличия таковой было составлено алгебраическое уравнение, описывающее нелинейную функцию, приведенную на рисунке 1 (линия 2), при концентрации нанонаполнителя 0.0125 мас.% [13].

Рассмотрим логисту 2-го порядка, определяемую уравнением:

$$y(t) = \frac{K}{1 + b_1 e^{-a_1 t} + b_2 e^{-a_2 t}} \quad (1)$$

$0 < a_1 < a_2$

где  $K$  - предел, к которому стремится значение показателя  $y$  при  $t \rightarrow \infty$ ;

$a_i, b_i (i = 1, 2)$  - параметры, определяемые по статистическим данным  $(y_i, t_i)$ ,  $(i = 1, \dots, n)$

Из условия возрастания процесса  $y(t)$  с течением времени следует, что число точек перегиба функции (1) может быть только нечетным. Точки перегиба находятся из уравнения  $y''(t) = 0$ , отсюда следует трансцендентное уравнение:

$$(a_1 b_1)^2 e^{-2a_1 t} + b_1 b_2 (4a_1 a_2 - a_1^2 - a_2^2) e^{-(a_1 + a_2)t} + (a_2 b_2)^2 e^{-2a_2 t} - a_1^2 b_1 e^{-a_1 t} - a_2^2 b_2 e^{-a_2 t} = 0 \quad (2)$$

С достаточной для практических расчетов точностью можно считать, что  $a_1$  и  $a_2$  рациональные числа. Пусть  $a_1 = \frac{m_1}{n_1}$ ,  $a_2 = \frac{m_2}{n_2}$ , где  $m_i, n_i (i = 1, 2)$  -

целые положительные числа. Обозначим через  $N$  общий знаменатель дробей  $\frac{m_1}{n_1}$  и  $\frac{m_2}{n_2}$  и пусть  $N_i = a_i \cdot N (i = 1, 2)$ , тогда уравнение (2) заменой  $x = e^{-t}$  сводится к алгебраическому уравнению степени  $2N_2 - N_1$  (поскольку, как принято выше,  $a_2 > a_1$ )

$$(N_2 b_2)^2 x^{2N_2 - N_1} + b_1 b_2 (4N_1 N_2 - N_1^2 - N_2^2) x^{N_2} + (N_1 b_1)^2 x^{N_1} - b_2 N_2^2 x^{N_2 - N_1} - b_1 N_1^2 = 0 \quad (3)$$

Будем считать, что  $b_1 > b_2 > 0$ . Нас интересуют

только положительные корни уравнения (3), так как  $e^{-\tau} > 0$ . Как показано в (1), уравнение (3) имеет при  $N_1 < N_2 \leq 2N_1$  только один положительный корень, а при  $N_2 > 2N_1$  - один или три положительных корня. Для их нахождения будем исходить из разностного отношения:

$$\frac{1}{y(t+2)} - \frac{e^{-a_1} + e^{-a_2}}{y(t+1)} + \frac{e^{-a_1-a_2}}{y(t)} = \frac{1 - (e^{-a_1} + e^{-a_2}) + e^{-a_1-a_2}}{K} \quad (4)$$

в справедливости которого легко убедиться, подставив в него  $y(t)$  по формуле (1).

Обозначим:

$$v_1 = e^{-a_1} + e^{-a_2}, v_2 = e^{-a_1-a_2}, v_3 = (1 - v_1 + v_2) / K, \\ X^{(1)} = 1 / y(t+1), X^{(2)} = 1 / y(t), Y = 1 / y(t+2) - K \quad (5)$$

График истинной функции представлен на рисунке 1. Для удобства расчетов масштаб по  $t$  был увеличен в 100 раз. Из рисунка 1 находим  $K=48$ .

Минимизируя выражение:

$$v_1 = e^{-a_1} + e^{-a_2}, v_2 = e^{-a_1-a_2}, v_3 = (1 - v_1 + v_2) / K, \\ X^{(1)} = 1 / y(t+1), X^{(2)} = 1 / y(t), Y = 1 / y(t+2) - K \quad (6)$$

с помощью метода наименьших квадратов (МНК) найдем оценки коэффициентов регрессии,

$$Y = c_1 X^{(1)} + c_2 X^{(2)} \quad (7)$$

где

$$c_1 = \left(1 - \frac{1}{K}\right) v_1, c_2 = -\left(1 + \frac{1}{K}\right) v_2 \quad (8)$$

Находим МНК- оценки коэффициентов  $c_1, c_2$ :

$$c_1 = 0.91868, c_2 = -0.081708 \quad (9)$$

Из (8) и (9) получим:

$$v_1 = \frac{c_1}{\left(1 - \frac{1}{K}\right)}, v_2 = -\frac{c_2}{\left(1 + \frac{1}{K}\right)} \quad (10)$$

Параметры  $a_1$  и  $a_2$  вычисляются по формулам:

$$a_1 = \ln \frac{2}{v_1 + \sqrt{v_1^2 - 4v_2}}, a_2 = \ln \frac{2}{v_1 - \sqrt{v_1^2 - 4v_2}} \quad (11)$$

Из (11) с учетом (9), (10) находим:

$$a_1 = 0.1704, a_2 = 2.3548.$$

Откуда получаем представления:

$$a_1 = N_1 / N, a_2 = N_2 / N, N_1 = 17, N_2 = 235, N = 100$$

Оставшиеся параметры  $b_1, b_2$  находятся вновь по методу наименьших квадратов из условия минимума суммы:

$$\sum_{i=1}^n \left[ \frac{K}{y(t_i)} - 1 - b_1 e^{-a_1 t_i} - b_2 e^{-a_2 t_i} \right]^2 \quad (12)$$

Эта процедура позволяет определить  $b_1$  и  $b_2$

$$b_1 = \frac{\left[ \sum_{i=1}^n e^{-a_1 t_i} \left( \frac{K}{y(t_i)} - 1 \right) \sum_{i=1}^n e^{-2a_2 t_i} - \sum_{i=1}^n e^{-a_2 t_i} \left( \frac{K}{y(t_i)} - 1 \right) \sum_{i=1}^n e^{-(a_1+a_2) t_i} \right]}{\Delta_1} \quad (13)$$

$$b_2 = \frac{\left[ \sum_{i=1}^n e^{-a_2 t_i} \left( \frac{K}{y(t_i)} - 1 \right) \sum_{i=1}^n e^{-2a_1 t_i} - \sum_{i=1}^n e^{-a_1 t_i} \left( \frac{K}{y(t_i)} - 1 \right) \sum_{i=1}^n e^{-(a_1+a_2) t_i} \right]}{\Delta_1}$$

Из (13) получим:

$$b_1 = 589.78408, c_2 = -5244.21733 \quad (14)$$

Подставляя значения  $b_1, b_2, N_1, N_2$  в (3) получим алгебраическое уравнение:

$$f(x) \equiv 1.519x^{453} + 0.122x^{235} - 5.5 \cdot 10^{-9} x^{218} + 10^{-4} x^{17} - 1.7 \cdot 10^{-7} = 0 \quad (15)$$

Так как выполняется условие  $N_2 > 2N_1$ , уравнение (15) имеет либо один, либо три корня. В точке перегиба вторая производная функции  $y(t)$  меняет свой знак, т.е. выпуклость функции  $y(t)$  заменяется вогнутостью или наоборот. Подозрительными в этом отношении являются точки графика  $y(t)$  с абсциссами  $t_0^{(2)} = 36, t_0^{(1)} = 24$ .

Будем решать уравнение при начальном условии  $x_0 = e^{-\tau_0}, \tau_0 = t_0 / N$ , где  $t_0 = t_0^{(j)}$  ( $j = 1, 2$ ). Как показали расчеты, при любом из указанных начальных условий уравнение имеет одно и тоже решение  $x^* = 0.687$ . Следовательно, функция  $y(t)$  имеет одну

точку перегиба  $t^* = N \ln \frac{1}{x^*} = 37.528$  или, возвращаясь

к первоначальному масштабу времени, получим:

$$t = 0.37528$$

Соответствующие координаты точек перегиба кривых, отображающих процесс гелеобразования при различных концентрациях нанонаполнителя, отображены ниже: при концентрации наночастиц 0.02 мас.%  $t = 0.355756$ , при концентрации наночастиц 0.006 мас.%  $t = 0.363811$ . При отсутствии нанонаполнителя в гелевой системе кривая гелеобразования носит прямолинейный характер, и точки перегиба на ней не наблюдается.

Приведенные оценки подтверждают предложенный выше кинетический механизм гелеобразования при наличии в системе нанонаполнителя. Предложенный кинетический механизм наблюдаемых явлений должен отразиться и на электрических свойствах геля, так как равномерное распределение наночастиц алюминия, являющегося хорошим проводником, увеличило бы удельную электрическую проницаемость. Предположительно зависимость электрической проницаемости геля от концентрации наночастиц будет не монотонной, с превышением пороговой концентрации наполнителя в силу неравномерного распределения частиц электропроводность геля должна уменьшаться.

Электропроводность геля изучалась с помощью цифрового миллиомметра RESISTOMAT®. Погрешность измерений на данном аппарате составляет 0.03%. Для измерения электропроводности гель помещали в полую трубку, на концах которой закрепляли круглые платиновые электроды радиусом 0.4 см. Контакты электродов подключали к электронному блоку с постоянным выходным напряжением равным 1В. Свежеприготовленный гель помещали в полую трубку для измерения электропроводности. Расстояние между электродами принимали равным 0.8 см, 5.6 см, 6.9 см. Замеры электропроводности проводили с интервалом в 30 или 10 секунд

в течение трех часов. На рисунке 4 отображены результаты проведенных испытаний, как видно электрическая проводимость геля также носит немонотонный характер, достигая своего максимума при концентрации наночастиц 0.0125 мас. %.

Для описания электрических свойств композитного материала наиболее подходит перколяционная задача [14], сформулированная для непрерывной среды. Согласно этой задаче каждой точке пространства с вероятностью  $p=v_f$  отвечает проводимость  $\sigma = \sigma_f$  и с вероятностью  $1 - p$  - проводимость  $\sigma = \sigma_m$  [15]. Здесь индекс  $f$  обозначает наполнитель, а индекс  $m$  - матрицу. Порог протекания ( $v_f^*$ ) в этом случае равен минимальной доле пространства, занятой проводящими областями, при которой система еще является проводящей. При изменении  $v_f$  в пределах от 0 до 1 электропроводность композита возрастает от  $\sigma_m$  до  $\sigma_f$  что обычно составляет 20 порядков.

Увеличение  $\sigma$  происходит немонотонно: наиболее резкое ее изменение наблюдается, как правило, в узкой области концентраций наполнителя (рис.4), что позволяет говорить о переходе диэлектрик-металл или, как его еще называют, перколяционном переходе, при  $v_f$  равной порогу протекания [16]. Рассмотрим распределение проводимостей в системе при различных содержаниях наполнителя  $v_f$ . При малых  $v_f$  все проводящие частицы объединяются в кластеры конечного размера, изолированные друг от друга. По мере увеличения  $v_f$  средний размер кластеров возрастает и при  $v_f = v_f^*$  значительная часть изолированных кластеров сливаются, в так называемый, бесконечный кластер, пронизывающий всю систему: возникает канал проводимости. Дальнейшее увеличение  $v_f$  приводит к резкому росту объема бесконечного кластера. Он растет, поглощая конечные кластеры, причем в первую очередь самые большие из них. В результате средний размер конечных кластеров уменьшается, еще одной возникающей при этом особенностью является отмеченное исследователями изменение топологии геля с образованием,

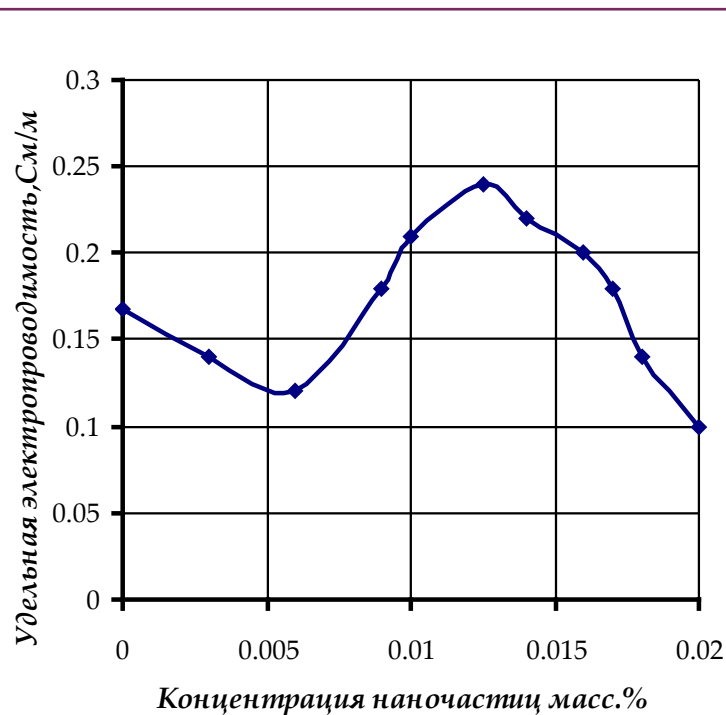


Рис.4. Зависимость удельной электропроводимости от концентрации наночастиц

так называемых, «мертвых концов» [17]. Мертвые концы – части кластера, соединенные с остовом («токопроводящая» часть кластера) посредством одного узла (связи, стороны ячейки), которые составляют большую часть кластера, однако не участвуют в проводимости – этим и объясняется ее уменьшение после достижения пороговой концентрации. Данная концентрация соответствует той, при которой наблюдается максимальная прочность геля, как результат равномерного распределения наночастиц. Тем не менее, дальнейшее увеличение концентрации приводит к их агрегированию и коагуляции. Возникшие «очаги» агрегирования отрицательно сказываются на прочности геля, ввиду изменения гомогенности топологии, что, конечно же, находит отражение и в электропроводимости по указанным выше причинам.

### Выводы

- Получено, что прочность геля при добавке наночастиц легких металлов увеличивается до 65%.
- Получено, что зависимости прочности геля и удельной электропроводимости от концентрации нанонаполнителя, носят не монотонный характер и достигают своего максимального значения при концентрации наночастиц 0.0125 мас. %.
- Анализ кривых гелеобразования показал, что процесс гелеобразования при наличии наночастиц существенно модифицируется, при этом на кривых гелеобразования обнаруживается наличие точки перегиба и на 14% увеличивается время гелеобразования.
- Предложен кинетический механизм процесса гелеобразования при наличии наночастиц легких металлов в гелеобразной системе.
- Применение нанонаполнителя позволяет значительно уменьшить расход полимера и удешевить получаемые гелевые системы.



*Literatura*

1. T.Hanemann, Vinga Szabó D. Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications //Materials. -2010. -Vol.3. -№6. -P.3468-3517.
2. T.Ellis, J.D'Angelo. Thermal and mechanical properties of a polypropylene nanocomposite //Journal of Applied Polymer Science. -2003. -Vol.90. -P.1639-1647.
3. C.Chin-Hsing, S.Yun-Yun, W.Chun-Hsien. The mechanical properties of polystyrene /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites //World journal of engineering. -2009. -Vol.6. -P.131.
4. Ю.Д.Абрамов, С.Н.Осипов, Г.М.Острианская и др. Гелеобразующий тампонажный состав //А.С. СССР №1776766, 1990.
5. Б.С.Лядов, С.В.Усов, А.Л.Амиров и др. Гелеобразующий состав //А.С. СССР №1472643, 1986.
6. Ф.Х.Шахвердиев, Г.М.Панахов, Б.А.Сулейманов и др. Способ гидроразрыва пласта //Патент РФ №2122111, 1998.
7. А.Х.Мирзаджанзаде, Ф.Х.Шахвердиев, Б.А.Сулейманов и др. Способ глушения скважин //Патент РФ №2075594, 1996.
8. О.Н.Мироненко, Г.Н.Лышко, Т.П.Марьенко. Гелеобразующий состав //А.С. СССР №1472641, 1986.
9. J.Moon, S.Wang. Acoustic method for determining the static gel strength of slurries //SPE55650. Rocky Mountain Regional Meeting. Wyoming: Gillette, 1999.
10. Ф.С.Исмаилов, Б.А.Сулейманов, Э.Ф.Велиев и др. Многоцелевой гелеобразующий состав //Заявка на получение патента Азербайджанской Республики, № а 20110146. Приоритет изобретения от 26.08.2011
11. Ю.Д.Третьяков, В.И.Путляев. //Тезисы докладов международной конференции «Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и nanoиндустрии. Наноматериалы». М.: Российская корпорация нанотехнологий, 2008.
12. J.F.Gerard. Fillers and Filled Polymers. Vol.169. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
13. М.Я.Постан. Обобщенная логистическая кривая: ее свойства и оценка параметров //Экономика и математические методы. -1993. -Т.29. -Вып.2.
14. P.Sharma, W.Miao, A.Giri, S.Raghunathan. Nanomaterials: Manufacturing, Processing, and Applications //in "Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology", 2004.
15. D.Stauer, A.Aharony. Introduction to percolation theory. London: Taylor & Francis, 1994.
16. J.Adler. Bootstrap percolation //Physica A. -1991. -Vol.171. -P.453.
17. I.Jensen. Enumerations of lattice animals and trees //Journal of statistical physics. -2000. -Vol.102. -P.865

**The influence of light metal nanoparticles  
on the strength of polymer gels used in oil industry**

**B.A.Suleimanov, F.S.Ismailov, E.F.Veliyev, O.A.Dyshin**  
(“OilGasScientificResearchProject” Institute)

**Abstract**

The influence of light metal nanoparticles on the strength of polymer gels used in the oil industry is presented in this work. As a result of studies we have found a 65% increase of the gel strength by the addition of nanoparticles. IWe present a justification of the kinetic mechanism of nanofiller and its effect on gel formation. It is shown that the addition of the nanoparticles significantly alters the gelation process and the gel strength. The use of nanofillers significantly reduces the amount of polymer and total gel price.

**Yüngül metalların nanohissəciklərinin neft sənayəsində  
tətbiq olunan polimer gellərin möhkəmliyinə təsiri**

**B.Ə.Süleymanov, F.S.İsmayılov, E.F.Vəliyev, O.A.Dışın**  
(“Neftqazelmütədqiqatlayihə” İnstitutu)

**Xülasə**

Məqalədə neft çıxarmada tətbiq olunan polimer gellərin möhkəmliyinə yüngül metalların nanohissəciklərinin təsiri öyrənilmişdir. Aparılmış tədqiqatlar, nanohissəciklərin əlavə edilməsi nəticəsində gel sisteminin möhkəmliyinin 65% artırılmasını göstərmişdir. Gelin formalaşması prosesinə nanodoldurucunun təsirinin kinetik mexanizmi təqdim edilir və əsaslandırılmışdır. Nanohissəciklərin əlavə edilməsi gelleşmə prosesini və gel sisteminin möhkəmliyini əhəmiyyətli dərəcədə dəyişdirədiyi göstərilmişdir. Nəticə olaraq bu nanodoldurucunun tətbiqi polimerin sərfini əhəmiyyətli dərəcədə azaltmağa və alınan sistemlərin ucuzlaşdırmağına imkan verir.