

В. Н. Манжай (д.х.н., с.н.с.), М. С. Фуфаева (к.х.н., с.н.с.)

КРИОГЕЛИ ДЛЯ НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук,
лаборатория коллоидной химии нефти
634055, г. Томск, пр. Академический, 4; e-mail: maria81@ipc.tsc.ru

V. N. Manzhai, M. S. Fufaeva

CRYOGELS FOR THE OIL INDUSTRY

*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
4, Akademicheskij Prospekt Str., 634055, Tomsk, Russia; e-mail: maria81@ipc.tsc.ru*

Исследованы особенности формирования гетерофазных криогелей на основе водного раствора поливинилового спирта. Введение в матрицу криогеля неорганических и органических соединений позволяет получить прочные материалы с улучшенными упругими, гидрофобными и теплофизическими свойствами относительно двухкомпонентных криогелей (вода и поливиниловый спирт). Показано, что криогели, дополнительно содержащие нефть и нефтепродукты, обладают специфическими физико-химическими свойствами, и их можно рекомендовать для практического применения в технологиях, нуждающихся в материалах с указанными выше свойствами.

Ключевые слова: время релаксации; гидрофобность; криогель; минеральное масло; нефть; поливиниловый спирт; упругость.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР №121031500048-1).

Ведущую роль в экономике России играет нефтегазовая промышленность. Основная доля энергетических запасов находится в северных регионах страны и в Арктике. Особенности климата Арктики заключаются в низкой среднегодовой температуре и наличии многолетнемерзлых грунтов. Эксплуатация объектов нефтегазовой промышленности на нестабильно мерзлых грунтовых основаниях приводит к нарушению температурного режима грунтов, изменению их свойств, глубины сезонного промерзания и протаивания¹. Нефть, залегающая в глубоких горизонтах, имеет высокую температуру и, выходя на поверхность

The paper describes a method for the formation of heterophase cryogels based on an aqueous solution of polyvinyl alcohol. The introduction of inorganic and portable compounds into the cryogel matrix makes it possible to obtain other materials with improved elastic, hydrophobic, and thermophysical properties relative to two-component cryogels. It has been shown that cryogels containing oil and oil products have improved physical and chemical properties; therefore, they can be recommended for practical use in technologies requiring materials with improved properties.

Key words: cryogel; elasticity; hydrophobicity; mineral oil; oil; polyvinyl alcohol; relaxation time.

This work (research, scientific work) was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Registration Number 121031500048-1).

через скважину, растапливает вечномерзлый массив, представляющий собой смесь льда и твердых частиц. Наибольшему воздействию подвергаются мерзлые грунты оснований площадок эксплуатационных скважин. Вследствие этого происходит проседание грунта с образованием приустьевых воронок, что является серьезной проблемой нефтедобывающей промышленности в северных регионах.

Важной экологической проблемой в районах нефте- и газодобычи являются также разливы нефти и газоконденсата, которые приводят к пожарам, загрязняют почву, грунтовые воды и водоемы. Для предотвращения миграции загрязнения при обустройстве месторождений используются

Дата поступления 17.11.22

барьерные экраны. Традиционными способами упрочнения грунта и создания барьерных экранов на объектах нефтегазовых месторождений являются: цементирование, силикатизация, холодная битумизация, замораживание, цементация и глинизация. Эти способы реализуются путем введения инъекций различных реагентов в земельное полотно или при их поверхностном нанесении^{2,3}. Но в условиях сезонного оттаивания-промерзания грунта эти способы часто малоэффективны, поскольку традиционные материалы в ходе замерзания-оттаивания разрушаются.

Создание новых композиционных материалов на основе криогелей и применение их в криолитозоне является актуальной задачей.

Для упрочнения грунта и создания изоляционных экранов на промышленных объектах, расположенных в условиях Севера⁴, перспективно применение криогелей на основе поливинилового спирта (ПВС).

Растворы ПВС обладают рядом специфических свойств. Например, после замораживания концентрированного водного раствора ПВС ($C_{\text{ПВС}} > 5\%$ мас.) при отрицательной температуре ($T < 0^\circ\text{C}$) и последующего размораживания образовавшегося ледяного образца при положительной температуре ($T > 0^\circ\text{C}$) формируется эластичный криогель, т.е. происходит фазовый переход вязкотекучей системы из жидкого агрегатного состояния в упругое полимерное тело⁵. При этом потеря текучести полимерной системой происходит не за счет химической «сшивки» макромолекул в сплошной пространственный каркас при помощи дополнительно вводимых реагентов, а после циклического изменения термодинамического параметра (температуры). Криогели, сформированные в условиях кристаллизации растворителя (воды), термообратимы, но они, в отличие от низкомолекулярных соединений, не имеют фиксированной точки фазового перехода и плавятся при температуре ($T_{\text{пл.}} \geq 70^\circ\text{C}$), т.е. на несколько десятков градусов выше температуры структурирования ($T_{\text{кр.}} \sim 0^\circ\text{C}$) исходных водных растворов полимера. С каждым последующим циклом криообработки прочность криогелей увеличивается. Криогели нетоксичны и экологически безопасны для окружающей среды⁶.

Введение в полимерную матрицу двухкомпонентных криогелей на стадии их формирования дополнительных ингредиентов позволяет получать материалы с желаемыми структурно-механическими, теплофизическими и физико-химическими свойствами.

Цель данной работы – получение гетерофазных криогелей и исследование их реологических и физико-химических свойств.

Материалы и методы исследования

Для приготовления исходного водного раствора полимера использовали образец поливинилового спирта (марка 1799 М, АО «Химреактив») с молекулярной массой $M \approx 110 \cdot 10^3$, содержащий в своей структуре не более 1% остаточных ацетатных групп, остающихся в структуре макромолекул после промышленного гидролиза поливинилацетата (ПВА).

В качестве жидких гидрофобных наполнителей использовали минеральное масло и нефть. Минеральное масло представляет собой сложную многокомпонентную систему, состоящую в основном из нафтеновых и парафиновых углеводородов, а также из ароматических соединений⁷.

Для моделирования реальных условий нефтепромыслов в районе добывающих скважин, где возможны проливы нефти и загрязнения грунта, готовили образцы криогелей, содержащих высоковязкую нефть, физико-химические свойства которой представлены в табл. 1.

Таблица 1
Физико-химические свойства используемой высоковязкой нефти

Нефть	ρ , г/см ³	η , мПа·с	$T_{\text{зас.}}$, °C	pH
	0.974	4010–5290	минус 16	–

Криогели получали из прямых эмульсий (водная система ПВС–нефть). Устойчивость эмульсий более 5 ч, т.е. время, достаточное для последующего замораживания дисперсной системы. Для получения устойчивых водомасляной или водонефтяной эмульсий в водный раствор ПВС при диспергировании вводили также поверхностно-активное вещество (ПАВ), в качестве которого использовали неонол АФ₉₋₁₂ (оксиэтилированный алкилфенол на основе тримера пропилена), который представляет собой техническую смесь полиэтиленгликолевых эфиров моноалкилфенолов ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$) в концентрации 0.1% мас.

Эмульсию готовили с помощью роторного диспергатора IKA ULTRA TURRAXT18. Время диспергирования 5–10 мин. Скорость вращения ротора 15 000–18 000 об/мин.

Измерение динамической вязкости двухкомпонентного раствора (ПВС–вода) и эмульсий проводили на ротационном вискозиметре «Реотест» при температуре 20 °C в широком диапазоне скоростей сдвига.

С целью получения жестких криогелей в исходный полимерный раствор вносили кварцевый песок. При приготовлении суспензии кварцевый песок методом капиллярной пропитки снизу

вверх насыщали водным раствором ПВС, концентрация которого составляла 50 кг/м³.

Для формирования криогелей водный раствор ПВС, а также суспензию или эмульсию помещали в цилиндрические ячейки и замораживали в морозильной камере при температуре минус 20 °С в течение 20 ч, затем размораживали в течение 4-х ч при температуре 20 °С.

Упругие свойства криогелей оценивали модулем упругости и величиной времени релаксации⁸. Для измерения упругих свойств криогелей использовали установку, функционирующую на основе реологической модели Максвелла, упрощенная схема которой приведена на рис. 1.

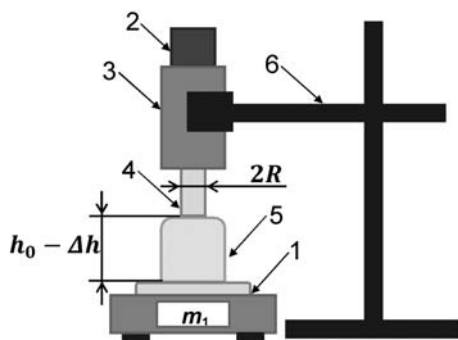


Рис. 1. Установка для измерения модуля упругости, сконструированная на основе модели Максвелла: 1 – чашка весов; 2 – головка микрометра; 3 – микрометр; 4 – шток микрометра; 5 – образец криогеля; 6 – штатив с лапкой

Для проведения эксперимента исследуемый образец криогеля высотой (h_0) ставили на центр чашки весов и обнуляли их показания. Затем подвигали микрометр перпендикулярно к центру образца, вращением головки микрометра, следя за показаниями весов, опускали шток на поверхность образца и быстро задавали деформацию (γ_1) сформированным эластичным образцам криогелей. После контакта штока с поверхностью образца происходила его деформация сжатия до величины (h_1) после чего фиксировались показания весов (m_1), т.е. измерялось и рассчитывалось первое напряжение (τ_1), мгновенно возникающее в материале в начальный момент времени. Зная начальную высоту образца (h_0), а также высоту деформированного образца (h) и измеренное напряжение (τ), по формуле Гука рассчитывали мгновенный модуль упругости G (Па) криогеля, т.е.

$$G = \frac{\tau}{\gamma},$$

где $\tau = \frac{mg}{s}$ – напряжение, возникающее в образце при заданной величине относительной деформации, Па;
 g – ускорение свободного падения, м/с²;
 $s = \pi r^2$ – площадь торцевой поверхности штока микрометра, имеющего радиус r , м².

При фиксированной деформации $\gamma = \frac{\Delta h}{h_0} = \text{const}$ напряжение в образце меняется (уменьшается) по закону Максвелла

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{-t}{\theta}\right),$$

где τ_0 – начальное напряжение в образце, Н/м²;
 t – время эксперимента, с;
 θ – время релаксации, с.

После логарифмирования уравнения Максвелла и некоторых алгебраических преобразований получали выражение

$$\ln \frac{\tau_0}{\tau} = \left(\frac{1}{\theta}\right) \cdot t.$$

Результаты экспериментов представляли в виде графика зависимости $\ln \frac{\tau_0}{\tau}$ от времени (t), по которому время релаксации (θ) данного образца определяли как величину, обратную тангенсу угла наклона прямой⁹.

Степень гидрофобности двухкомпонентных криогелей (вода–поливиниловый спирт) и криогелей, сформированных из суспензии и эмульсии, оценивали по изменению площади смачиваемой поверхности методом компьютерного видеосканирования с помощью микроскопа *Axiostar* (фирмы *Karl Zeiss*, Германия). На поверхности криогеля наносили каплю воды или нефти и регистрировали через микроскоп поведение капель (изменение размера капель). С помощью компьютерной программы обработки изображения определяли площадь, которую занимала капля воды или нефти в начальный момент времени и через 120 с.

Температуру плавления криогелей определяли методом «падающего шарика», описанного в работе¹⁰.

Теплоизоляционные свойства криогелей оценивали по величине коэффициента теплопроводности (λ) на установке с основным рабочим узлом из двух стальных коаксиальных цилиндров, в зазор между которыми помещена исследуемая среда¹¹.

Результаты и их обсуждение

Вязкие свойства среды являются следствием межмолекулярного взаимодействия, которое препятствует не только течению жидкостей, но также затрудняет и механическое диспергирование гидрофобной фазы. Поэтому для получения высокодисперсных и устойчивых эмульсий необходимо контролировать их реологические свойства, оказывающие существенное влияние на конечные продукты после проведения криоструктурирования.

На рис. 2 представлены результаты исследований вязкости двухкомпонентного раствора и коллоидных систем, проведенных на ротационном вискозиметре. Кривая (1) свидетельствует о неньютоновском характере концентрированного раствора ПВС.

Из рис. 2 следует также, что введение и диспергирование жидких гидрофобных наполнителей в водный раствор ПВС сопровождается не только увеличением вязкости системы, но и заметным проявлением неньютоновских свойств у прямых эмульсий.

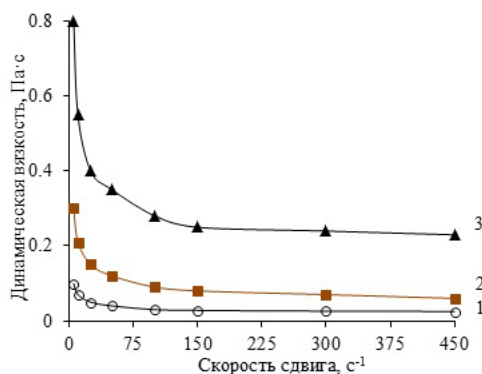


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$: 1 – двухкомпонентный водный раствор ПВС (50 кг/м^3); 2 – эмульсия, состоящая из минерального масла (200 кг/м^3) в водном растворе ПВС (50 кг/м^3); 3 – эмульсия, состоящая из нефти (200 кг/м^3) в водном растворе ПВС (50 кг/м^3)

Упругие свойства сформированных криогелей оценивали по значениям модуля упругости и времени релаксации.

На рис. 3 представлена зависимость модуля упругости криогелей различного состава от концентрации ПВС.

Как видно из рис. 3, криогели, полученные из эмульсий, имеют большие значения модуля упругости, чем двухкомпонентные системы ПВС– вода.

На рис. 4 представлена зависимость времени релаксации криогелей от концентрации наполнителей, свидетельствующая о том, что с увеличением

концентрации добавленных веществ время релаксации увеличивается.

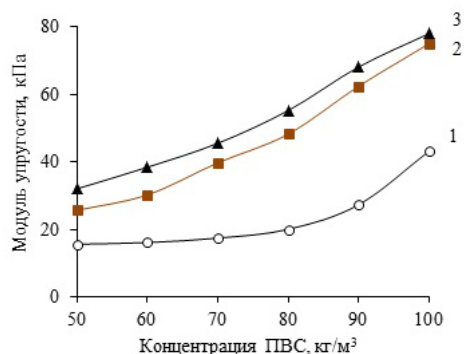


Рис. 3. Зависимость модуля упругости криогелей от концентрации ПВС: 1 – криогель, полученный из двухкомпонентного раствора ПВС (50 кг/м^3) в воде; 2 – криогель, состоящий из минерального масла (200 кг/м^3) в матрице ПВС (50 кг/м^3); 3 – криогель, состоящий из нефти (200 кг/м^3) в матрице ПВС (50 кг/м^3)

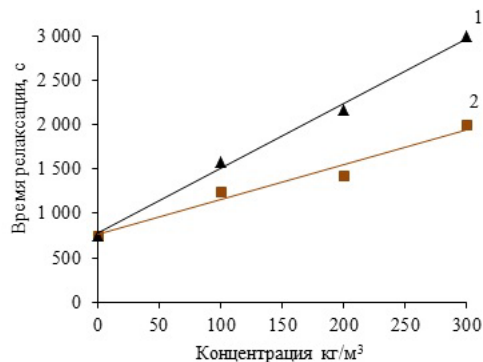


Рис. 4. Зависимость времени релаксации криогелей ($C_{\text{ПВС}} = 50\text{ кг/м}^3$) от концентрации дополнительно введенных наполнителей: 1 – нефть; 2 – минеральное масло

Кроме упругих свойств наполненных криогелей, другой их важной характеристикой является способность полимерной матрицы удерживать во внутреннем объеме включенные вещества. Следствием диффузионного процесса выхода на поверхность включенных ингредиентов является изменение смачиваемости поверхности криогеля водой и углеводородными жидкостями.

Анализируя поведение капель полярной (вода) и неполярной (нефть) жидкостей на поверхности криогелей различного состава (рис. 5, 6), образцы можно разбить на две условные группы: гидрофильные криогели, имеющие сродство к воде (рис. 5, кривые 1, 2) и гидрофобные криогели, имеющие сродство к нефти (рис. 6, кривые 3–6).

Свойства криогелей

Состав, кг/м ³	Модуль упругости, кПа	Коэффициент теплопроводности, Вт/К·м	Температура плавления, °С
Вода	-	0.62	0
ПВС 50 Вода 950	15	0.34	70
ПВС (водный раствор 5%) 50 Песок	240	0.36	70
ПВС (водный раствор 5%) 800 Минеральное масло 200	25	0.30	68
ПВС (водный раствор 5%) 50 Песок Минеральное масло	150	0.32	68
ПВС (водный раствор 5%) 800 Нефть 200	32	0.33	68
ПВС (водный раствор 5%) 50 Песок Нефть	180	0.35	68

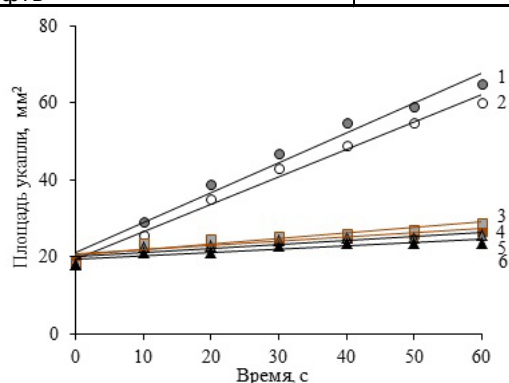


Рис. 5. Изменение площади капли воды на поверхности криогелей ($C_{\text{ПВС}} = 50 \text{ кг/м}^3$), имеющих разные наполнители, с течением времени: 1 – криогель, содержащий воду, ПВС и песок; 2 – криогель на основе только водного раствора ПВС; 3 – криогель, содержащий воду, ПВС, песок и минеральное масло; 4 – криогель, содержащий воду, ПВС и минеральное масло; 5 – криогель, содержащий воду, ПВС, песок и нефть; 6 – криогель, содержащий воду, ПВС и нефть

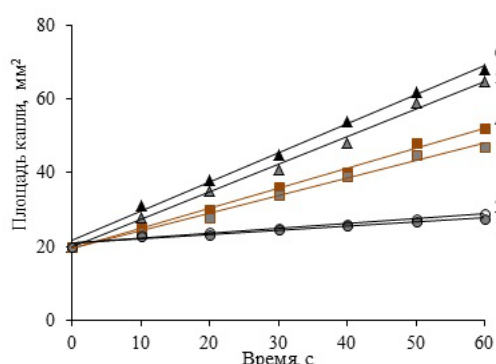


Рис. 6. Изменение площади капли нефти на поверхности криогелей ($C_{\text{ПВС}} = 50 \text{ кг/м}^3$), имеющих разные наполнители, с течением времени: 1 – криогель, содержащий воду, ПВС и песок; 2 – криогель на основе только водного раствора ПВС; 3 – криогель, содержащий воду, ПВС, песок и минеральное масло; 4 – криогель, содержащий воду, ПВС и минеральное масло; 5 – криогель, содержащий воду, ПВС, песок и нефть; 6 – криогель, содержащий воду, ПВС и нефть

В табл. 2 представлены физические свойства исследуемых криогелей.

Анализ данных табл. 2 свидетельствует о том, что введение твердых частиц песка в полимерную матрицу криогеля многократно повышает его упругость. Даже в присутствии гидрофобизированного наполнителя (песка, предварительно обработанного минеральным маслом или нефтью) упругость таких образцов существенно превосходит упругость простых двухкомпонентных криогелей. Теплофизические свойства наполненных криогелей незначительно отличаются от свойств двухкомпонентных криогелей.

Таким образом, криоструктурирование прямых эмульсий, состоящих из водного раствора поливинилового спирта и углеводородных жидкостей (нефть и нефтепродукты), позволяет получить криогели с повышенной упругостью и гидрофобностью по сравнению с ненаполненными простыми двухкомпонентными криогелями. Криогели с гидрофобными свойствами могут быть рекомендованы для практического применения в качестве водонепроницаемых экранов при обустройстве нефтегазовых месторождений.

Введение в двухкомпонентные криогели на начальной стадии их формирования сыпучих мелкодисперсных материалов позволяет получить жесткие образцы, которые могут быть использованы в качестве конструкционного материала в нефтепромысловом деле строительной индустрии и для укрепления грунта.

Литература

1. Горелик Я.Б., Солдатов П.В., Селезнев А.А. Инженерно-геокриологические условия ямбургского газоконденсатного месторождения и динамика состояния кустовых площадок эксплуатационных скважин // Криосфера Земли. – 2015. – Т.19, №1. – С.58-69.
2. Патент РФ №2088727. Способ термического укрепления грунта / Бабин Л.А., Спектор Ю.И., Денисов О.Л., Смирнов Ю.Ю., Егоров Ю.М. // 1997.
3. Патент РФ №2124608. Способ электроосмотического закрепления грунта вокруг фундаментов опор технологического оборудования / Алексеев П.В., Иоссель Ю.Я., Казаров Г.С., Липатов В.В., Носков К.А. // 1999.
4. Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Dolgikh S. N. Cryogels – promising material for underground works in permafrost // *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide*. – 2006. – V.65. – Pp.103-110.
5. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // *Успехи химии*. – 1998. – Т.67, №7. – С.641-655.
6. Lozinsky V.I. Cryostructuring of polymeric systems. 55. Retrospective view on the more than 40 years of studies performed in the A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds with respect of the cryostructuring processes in polymeric systems // *Gels*. – 2020. – V.6, №3. – Pp.1-59.
7. Казакова Л. П., Крейн С. Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. – М.: Химия, 1978. – 320 с.
8. Фуфаева М.С., Кашлач Е. С., Манжай В.Н., Алтунина Л.К. Новый критерий для оценки реологических свойств вязкоупругих криогелей // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2020. – Т.28, №3. – С.315-320.
9. Малкин А. Я. Основы реологии. – СПб.: Издательство «Профессия», 2018. – 336 с.
10. Лозинский В.И., Сахно Н.Г., Дамшкalin Л.Г., Бакеева И.В., Зубов В.П., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 31. Влияние добавок хлоридов щелочных металлов на физико-химические свойства и морфологию криогелей поливинилового спирта // *Коллоидный журнал*. – 2011. – Т.73, №2. – С.225-234.
11. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1971. – 784 с.

References

1. Gorelik Ya.B., Soldatov P.V., Seleznev A.A. *Inzhenerno-geokriologicheskie usloviya yamburgskogo gazokondensatnogo mestorozhdeniya i dinamika sostoyaniya kustovykh ploshhadok ekspluatatsionnykh skvazhin* [Engineering and geocryological conditions of the Yamburg gas condensate field and dynamics of the state of well pads of production wells]. *Kriosfera Zemli* [Earth's cryosphere], 2015, vol.19, no.1, pp.58-69.
2. Babin L.A., Spektor Yu.I., Denisov O.L., Smirnov Yu.Yu., Egorov Yu.M. *Sposob termicheskogo ukrepleniya grunta* [Method of thermal consolidation of ground]. Patent RF no.2088727, 1997.
3. Alekseev P.V., Iossel' Yu.Ya., Kazarov G.S., Lipatov V.V., Noskov K.A. *Method of thermal consolidation of ground* [Method for electroosmotic fixation of soil around the foundations of process equipment supports]. Patent RF no.2124608, 1999.
4. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Dolgikh S.N. [Cryogels – promising material for underground works in permafrost]. *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide*, 2006, vol.65, pp.103-110.
5. Lozinskij V.I. [Cryotropic gelation of polyvinyl alcohol solutions]. *Russian Chemical Reviews*, 1998, vol.67, is.7, pp.573-586.
6. Lozinsky V.I. [Cryostructuring of polymeric systems. 55. Retrospective view on the more than 40 years of studies performed in the A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds with respect of the cryostructuring processes in polymeric systems] *Gels*, 2020, vol.6, no.3, pp.1-59.
7. Kazakova L. P., Kreyn S. Ye. *Fiziko-khimicheskie osnovy proizvodstva neftyanykh masel* [Physical and chemical bases for the production of petroleum oils]. Moscow, Khimiya Publ., 1978, 320 p.
8. Fufaeva M.S., Kashlach E. S., Manzhay V.N., Altunina L.K. *Novyi kriteriy dlya otsenki reologicheskikh svoystv vyazkouprugikh kriogeley* [A new criterion for the evaluation of the rheological properties of viscoelastic cryogels]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 2020, vol.28, no.3, pp.315-320.
9. Malkin A. Ya. *Osnovy reologii* [Fundamentals of rheology]. Saint Petersburg, Professiya Publ., 2018, 336 p.
10. Lozinsky V.I., Damshkaln L.G., Sakhno N.G., Bakeeva I.V., Zubov V.P., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I. I.I. [Study of Cryostructuring of Polymer Systems: 31. Effect of Additives of Alkali Metal Chlorides on Physicochemical Properties and Morphology of Poly(Vinyl Alcohol) Cryogels]. *Colloid Journal*, 2011, vol.73, no.2, pp.234-243.
11. Kasatkin A.G. *Osnovnye protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii* [Basic processes and apparatuses of chemical technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1971, 784 p.