

УДК 532.546

УВЕЛИЧЕНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ МИКРОКАПИЛЛЯРА СО СТЕНКАМИ, ПОКРЫТЫМИ ГОФРИРОВАННОЙ ГРАФЕНОВОЙ ПЛЕНКОЙ

Ю. В. Пахаруков^{*,**}, Ф. К. Шабиев^{*,**},
Р. Ф. Сафаргалиев^{*,**}, А. В. Шабиева^{***}

* Тюменский государственный университет, 625003 Тюмень, Россия

** Тюменский индустриальный университет, 625000 Тюмень, Россия

*** Тюменский государственный медицинский университет, 625023 Тюмень, Россия

E-mails: pacharukovyu@yandex.ru, faridshab@mail.ru,
ruslan.safargaliev@mail.ru, anna.shabieva@yandex.ru

Рассмотрен механизм увеличения проницаемости водной графеновой суспензии, протекающей через нефтенасыщенный керн, по сравнению с проницаемостью воды. Показано, что увеличение проницаемости обусловлено формированием гофрированных пленок на границе двух несмешивающихся жидкостей в процессе их взаимного движения. Волнообразные поверхности появляются вследствие неустойчивости Кельвина — Гельмгольца на межфазной границе графеновая наножидкость — углеводород. Также показано, что появление неустойчивости возможно только при наличии переходного слоя — графеновой пленки.

Ключевые слова: графеновая наножидкость, графеновая пленка, гофрированная поверхность, пористая среда.

DOI: 10.15372/PMTF20220613

Проблема добычи нефти на поздней стадии разработки связана с извлечением пленочной нефти, содержащей нефтяные дисперсные частицы. Такая нефть отличается высокой вязкостью и повышенной способностью к диспергированию. В случае тонких капилляров это вызывает большое гидросопротивление движению флюида. Подобные проблемы решаются путем использования нанофлюидов. Так, создание гидрофобных участков на стенках гидрофильных капилляров значительно ускоряет движение жидкости за счет проскальзывания [1]. Такие гидрофобные участки обычно образуются вследствие частичной адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) [2, 3]. На этих участках возникают структуры, размерность которых отличается от размерности стенок капилляров. На малых участках эта размерность становится фрактальной [2, 3]. Такое структурирование на малых участках поверхностей постепенно приводит к увеличению проницаемости и на больших масштабах и как следствие к значительному уменьшению гидросопротивления, что, предположительно, повышает проницаемость нефтяного пласта. Итак, при создании упорядоченных структурированных покрытий на стенках микрокапилляров нефтеносных пород следует ожидать увеличения проницаемости образцов керна. Так, в работе [4] при

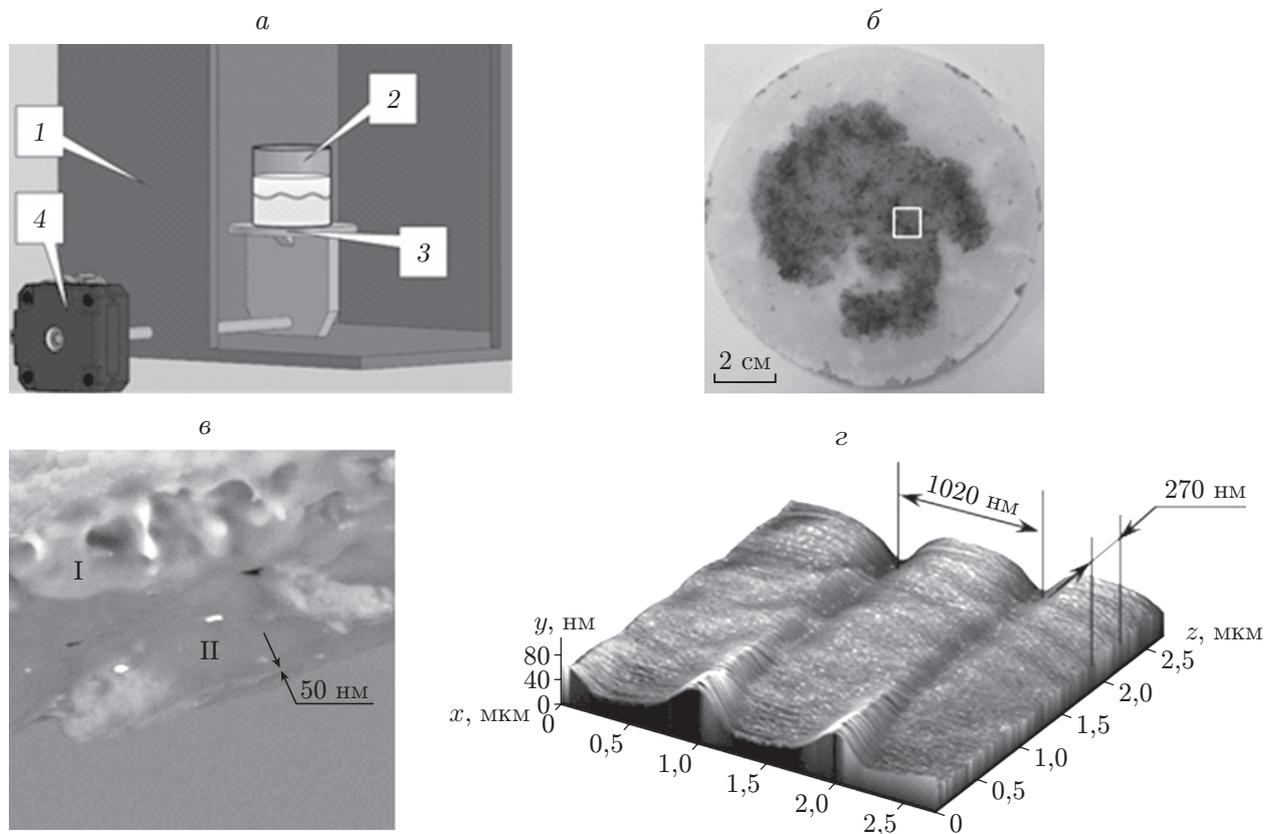


Рис. 1. Схема установки для создания пленки (а), фотография парафиновой шайбы с графеновой пленкой на поверхности (б), СЭМ-изображения стекла графеновой пленки, образовавшейся на поверхности парафина (в), и АСМ-изображения поверхности пленки, полученной в выделенной на рис. 1,б области (г):

1 — термостат, 2 — кювета, 3 — координатный стол, 4 — шаговый двигатель; I — парафин, II — пленка

двухфазной фильтрации масла и воды по капилляру на его стенке при определенных условиях также наблюдается образование волнообразной масляной пленки. В данной работе такое структурированное покрытие предлагается создавать с помощью самоорганизующихся графеновых наночастиц на межфазной границе углеводород — графеновая суспензия [5–7].

В настоящей работе использовалась графеновая суспензия на водной основе с массовой концентрацией графеновых наночастиц 0,01 %, полученная путем ультразвукового диспергирования графита [8].

Можно предположить, что в результате структурирования графеновых наночастиц на поверхности капилляра образуется гофрированное покрытие. Для изучения механизмов такого структурирования эксперимент проводился в два этапа.

На первом этапе проводился модельный эксперимент на плоской поверхности. На установке, схема которой представлена на рис. 1,а, на границе графеновая суспензия — углеводород была получена тонкая пленка. Для этого в термостате в течение 24 ч выдерживалась кювета с двумя несмешивающимися жидкостями (графеновая водная суспензия и парафин), таким образом создавалась пограничная область. В работах [6, 7] исследованы

структура и некоторые свойства подобных пленок, полученных в пограничных областях между графеновой водной суспензией и различными углеводородами. Затем полученная пленка медленно двигалась вдоль пограничной области. Для этого координатный стол с помощью шагового двигателя наклонялся под небольшим углом ($1 \div 3^\circ$). Процесс течения пленки сопровождается уменьшением температуры в камере термостата до значения, равного температуре фазового перехода парафина. Для данного образца парафина эта температура составляет 57°C . После затвердевания парафина образовавшаяся шайба (рис. 1, б) извлекалась из кюветы, ее структура исследовалась с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) MIRA 3 (TESCAN) и атомно-силового микроскопа (АСМ) Ntegra Aura (NT-MDT). Исследование с помощью АСМ проводилось полуконтактным способом на участке площадью приблизительно 1 см^2 .

На втором этапе проводился фильтрационный эксперимент на керне из пористого мелко- и тонкозернистого песчаника с углефицированным растительным детритом. Фильтрация графеновой наножидкости осуществлялась на испытательном фильтрационном стенде SRP-700 (Vinci technologies) по методике ОСТ 39-235-89 [9]. Образцы керна имели диаметр 29 мм, высоту $33 \div 34$ мм с газопроницаемостью 59,3; 55,0; 53,1; 52,4; 52,1 мД и пористостью 26,5; 23,5; 24,9; 26,4; 26,4 %. Начальная нефтенасыщенность создавалась путем отгонки воды из образцов в индивидуальном капилляриметре, последующего замещения воздуха керосином в вакууме и фильтрации модельной изовязкой нефти. Модельная нефть изготавливалась из устьевого дегазированной обезвоженной нефти с вязкостью $\eta_{20} = 4,08\text{ мПа}\cdot\text{с}$, плотностью $\rho = 838\text{ кг/м}^3$.

При исследовании с помощью СЭМ структуры пленки, полученной на первом этапе, установлено, что пленка имеет толщину, приблизительно равную 50 нм, и слоистую структуру (рис. 1, в).

Результаты АСМ-исследования поверхности пленки свидетельствуют об образовании волнообразных структур с длиной волны $\lambda_1 \approx (270 \pm 1)$ нм и $\lambda_2 \approx (1020 \pm 1)$ нм (рис. 1, г).

Результаты фильтрационного эксперимента показывают, что проницаемость графеновой суспензии составляет 7,44 мД, тогда как дистиллированной воды — 2,63 мД, т. е. после воздействия графеновой суспензии проницаемость увеличилась в 2,8 раза, что свидетельствует об особой роли графеновой пленки, создающей гофрированную поверхность.

Рассмотрим возможный механизм формирования гофрированной поверхности капилляра. Полученные гофрированные волнообразные пленки можно рассматривать как результат проявления неустойчивости Кельвина — Гельмгольца [10]. Исследуем течение пленки на межфазной границе парафин — графеновая суспензия (рис. 2) со следующими параметрами: плотности парафина и графеновой водной суспензии равны $\rho_1 = 920\text{ кг/м}^3$, $\rho_2 = 950\text{ кг/м}^3$, плотность переходного слоя $\rho_0 = 1280\text{ кг/м}^3$. Проанализируем устойчивость капиллярно-гравитационных волн на малых масштабах, когда влияние ван-дер-ваальсовых сил существенно, т. е. для так называемых капиллярно-ван-дер-ваальсовых волн [11]. Проведем анализ неустойчивости с учетом появления переходного слоя плотностью ρ_0 . Исходные уравнения гидродинамики запишем в следующем виде:

— для парафина

$$\rho_1 \frac{d\mathbf{V}_1}{dt} = -\nabla\rho_1 + \rho_1\mathbf{g} + \rho_1\mathbf{f}_1, \quad \frac{d\rho_1}{dt} = 0, \quad \text{div } \mathbf{V}_1 = 0;$$

— для верхней границы пленки

$$\rho_0 \frac{d\mathbf{V}_{01}}{dt} = -\nabla\rho_0 + \rho_0\mathbf{g} + \rho_0\mathbf{f}_{01}, \quad \frac{d\rho_0}{dt} = 0, \quad \text{div } \mathbf{V}_{01} = 0;$$

— для водной суспензии графена

$$\rho_2 \frac{d\mathbf{V}_2}{dt} = -\nabla\rho_2 + \rho_2\mathbf{g} + \rho_2\mathbf{f}_2, \quad \frac{d\rho_2}{dt} = 0, \quad \text{div } \mathbf{V}_2 = 0;$$

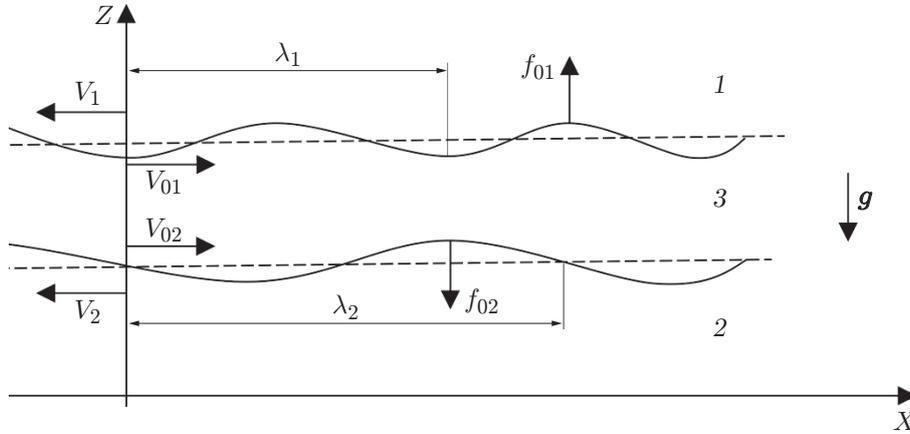


Рис. 2. Геометрия задачи:

1 — углеводород плотностью ρ_1 , 2 — графеновая суспензия плотностью ρ_2 , 3 — пленка плотностью ρ_0

— для нижней границы пленки

$$\rho_0 \frac{d\mathbf{V}_{02}}{dt} = -\nabla\rho_0 + \rho_0\mathbf{g} + \rho_0\mathbf{f}_{02}, \quad \frac{d\rho_0}{dt} = 0, \quad \text{div } \mathbf{V}_{02} = 0,$$

где f_1 — удельная ван-дер-ваальсова сила, действующая на парафин со стороны графеновой пленки; f_{01} — удельная ван-дер-ваальсова сила, действующая на графеновую пленку со стороны парафина; f_2 — удельная ван-дер-ваальсова сила, действующая на графеновую суспензию со стороны графеновой пленки; f_{02} — удельная ван-дер-ваальсова сила, действующая на графеновую пленку со стороны графеновой суспензии; $\mathbf{f}_1 = \mathbf{F}_{WdV1}/m_1$; $\mathbf{f}_2 = \mathbf{F}_{WdV2}/m_2$; \mathbf{F}_{WdV1} , \mathbf{F}_{WdV2} — силы ван-дер-ваальсова взаимодействия молекул парафина и графеновой пленки, графена и графеновой пленки соответственно.

В рамках предложенной модели справедливы следующие соотношения:

$$\rho_1 \frac{d\mathbf{V}_1}{dt} = \rho_0 \frac{d\mathbf{V}_{01}}{dt}, \quad \rho_2 \frac{d\mathbf{V}_2}{dt} = \rho_0 \frac{d\mathbf{V}_{02}}{dt},$$

$$\mathbf{f}_1 = \mathbf{f}_{01} = \mathbf{f}', \quad \mathbf{f}_2 = \mathbf{f}_{02} = \mathbf{f}''.$$

Согласно модели неустойчивости Кельвина — Гельмгольца [9] получаем возможные дисперсионные уравнения при $V_1 \rightarrow 0$, $V_2 \rightarrow 0$, т. е. для малых скоростей течения пленки:

$$\omega_1^2(\rho_0 + \rho_1) = (-f' + g)k(\rho_0 - \rho_1) + \sigma k^3; \tag{1}$$

$$\omega_2^2(\rho_0 + \rho_2) = (f'' + g)k(\rho_2 - \rho_0) + \sigma k^3. \tag{2}$$

Решая дисперсионные уравнения (1), (2) для случая, когда групповая скорость равна нулю, получаем значения волновых чисел

$$k_1 = \sqrt{(\rho_0 - \rho_1) \frac{f' - g}{3\sigma}}, \quad k_2 = \sqrt{(\rho_0 - \rho_2) \frac{f'' + g}{3\sigma}}.$$

Оценим длины волн возмущения. Относительное поверхностное натяжение между графеновой суспензией и парафином примем равным $\sigma_{O-W} \approx 0,04$ Дж/м². Удельные ван-дер-ваальсовы силы равны $f' \approx -\Delta U_{уд1}/(\mu_1 A) \approx 3 \cdot 10^{11}$ м/с², $f'' \approx -\Delta U_{уд2}/(\mu_2 A) \approx 2 \cdot 10^{10}$ м/с², с учетом того что удельная энергия взаимодействия Ван-дер-Ваальса молекул парафина и графена и удельная энергия взаимодействия Ван-дер-Ваальса двух листов

графена равны соответственно $U_{уд1} \approx -6400$ Дж/моль, $U_{уд2} \approx -4300$ Дж/моль [7]; амплитуду волны примем равной толщине графеновой пленки $A \approx 50$ нм; молярные массы молекулы парафина и графенового листа составляют $\mu_1 \approx 0,373$ кг/моль, $\mu_2 \approx 450$ кг/моль (при среднем диаметре листа 10 нм). Получаем

$$\lambda_1 = \frac{2\pi}{k_1} = 2\pi \sqrt{\frac{3\sigma_{O-W}}{(\rho_0 - \rho_1)f'}} \approx 217, \quad \lambda_2 = \frac{2\pi}{k_2} = 2\pi \sqrt{\frac{3\sigma_{O-W}}{(\rho_0 - \rho_2)f''}} \approx 1093.$$

Следует отметить, что экспериментальные и модельные значения λ_1 различаются (270 и 217 нм). Это может быть обусловлено тем, что в модели не учитывалась вязкость жидкостей.

Как известно, для проявления неустойчивости рассматриваемого типа при скоростях, близких к нулю, необходимо, чтобы плотность верхней фазы была больше плотности нижней фазы. Следовательно, наличие пленки с плотностью $\rho_0 > \rho_2 > \rho_1$ обеспечивает проявление неустойчивости.

Таким образом, показано, что в процессе движения жидкостей в капилляре на его поверхности образуется гофрированное покрытие, состоящее из графеновых наночастиц и молекул углеводородов. Это является проявлением неустойчивости на межфазной границе углеводород — нанофлюид.

В работах [2, 3] ранее рассматривались механизмы увеличения подвижности жидкости за счет вклада случайных толчков, происхождение которых было изучено недостаточно. Результаты данной работы свидетельствуют о том, что случайные толчки могут быть обусловлены наличием гофрированной пленки, которая является источником гидродинамических возмущений с различными частотами. В результате наблюдается увеличение подвижности жидкости. Анализ механизма неустойчивости показывает, что в этом явлении графеновая пленка играет ключевую роль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агеев А. И., Осипцов А. Н. Стоксово течение в микроканале с супергидрофобными стенками // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 2019. № 2. С. 59–71.
2. Алимханов Р. Т., Осташков В. Н., Пахаруков Ю. В. Периодическая адсорбция гидрофобных частиц на стенках капилляров в процессе фильтрации // Естеств. и техн. науки. 2012. № 1. С. 169–172.
3. Алимханов Р. Т., Пахаруков Ю. В., Салихов Р. Ш. Эффект ускорения переноса нефтяных капель при периодической гидрофобизации капилляров // Естеств. и техн. науки. 2012. № 1. С. 173–175.
4. Велижанин А. А. Экспериментальное исследование движения масляной пленки по поверхности капилляра при двухфазной фильтрации // Актуальные пробл. нефти и газа. 2019. Вып. 1. С. 1–14.
5. Пахаруков Ю. В., Шабиев Ф. К., Сафаргалиев Р. Ф. Вытеснение нефти из пористой среды с использованием графитовой суспензии // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44, № 4. С. 3–8.
6. Пахаруков Ю. В., Шабиев Ф. К., Григорьев Б. В. и др. Фильтрация нефти в пористой среде при наличии наночастиц графена // ПМТФ. 2019. Т. 60, № 1. С. 37–40.
7. Пахаруков Ю. В., Шабиев Ф. К., Мавринский В. В. и др. Формирования волновой структуры на поверхности графеновой пленки // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 109, № 9. С. 634–638.
8. Pakharukov Y. V., Shabiev F. K., Safargaliev R. F., Volkova S. S. Quenching of graphene suspension photoluminescence with saturated hydrocarbons // Colloids Interface Sci. Comm. 2021. V. 42. 100431.

9. **ОСТ 39-235-89.** Нефть. Метод определения фазовых проницаемостей в лабораторных условиях при совместной стационарной фильтрации. Введ. 06.02.1989.
10. **Кутателадзе С. С.** Тепломассообмен и волны в газожидкостных системах / С. С. Кутателадзе, В. Е. Накоряков. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1984.
11. **Саночкин Ю. В.** Влияние вязкости на свободные поверхностные волны в жидкостях // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 2000. № 4. С. 156–164.

*Поступила в редакцию 6/V 2022 г.,
после доработки — 6/V 2022 г.
Принята к публикации 26/V 2022 г.*
