

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*



**САФАРГАЛИЕВ РУСЛАН ФАРИДОВИЧ**

**Термодинамические условия устойчивости границы раздела «углеводород-  
графеновый наноплюид»**

Специальность 1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физ.-мат. наук,  
профессор Ю. В. Пахаруков

Тюмень – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ.....	12
1.1 Современное состояние нефтяной отрасли России и Тюменской области. .....	12
1.2 Существующие методы добычи ТРИЗ. Вытеснение ПАВ, вытеснение полимерами и комплексными методами: достоинства и недостатки. ....	14
1.3 Применение наночастиц в нефтяной промышленности.....	17
1.4 Применение углеродных наночастиц в нефтяной промышленности. ....	24
1.5 Механизм образования вязких пальцев при вытеснении нефти водой в радиальной ячейке Хеле-Шоу. ....	28
Выводы по первой главе. ....	31
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	32
2.1 Графен. Определение, методы исследования, свойства, методы синтеза. 32	
2.2 Существующие модели потери устойчивости в радиальной ячейке Хеле- Шоу.....	42
2.3 Описание установки и методики проведения экспериментов по визуальному наблюдению фронта вытеснения в ячейке Хеле-Шоу.....	44
2.5 Методика моделирования молекулярного взаимодействия графена и углеводородных молекул. ....	51
2.5.1 Метод молекулярного-механического моделирования ММ+ .....	51
2.5.2 Методика молекулярного моделирования .....	52
Выводы по второй главе. ....	55

ГЛАВА 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ.....	56
3.1 Результаты синтеза графенового нанофлюида.....	56
3.2 Результаты экспериментов по вытеснению нефти графеновым нанофлюидом. ....	60
3.3 Результаты экспериментов по изучению зависимости скорости роста пленки на границе раздела «углеводород-графеновый нанофлюид» от температуры. ....	65
3.4 Результаты молекулярного моделирования взаимодействия графенового листа и углеводородных молекул. ....	69
Выводы по третьей главе. ....	72
ГЛАВА 4 МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА «УГЛЕВОДОРОД—НАНОФЛЮИД».....	73
4.1 Нанофлюид жидкость, обладающая запасом энергии.....	73
4.2 Модель формирования кристаллической пленки на границе раздела «углеводород — нанофлюид» .....	75
4.3 Движение нанокластеров нефти в капилляре пористой среды.....	82
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	86
ЛИТЕРАТУРА.....	87
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	100

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

**Актуальность темы.** Фундаментальные исследования по взаимодействию графеновых нанофлюидов с веществом, в своем большинстве посвящены изучению гидродинамических параметров взаимодействия, а учет теплофизических особенностей графенового нанофлюида не производится. В печати ежегодно появляются более сотни исследований, показывающих эффективность использования нанофлюидов на основе графеноподобных наночастиц для повышения объема добытой нефти. Повышение нефтеотдачи при закачке нанофлюидов объясняется изменением смачиваемости, снижением межфазного натяжения и изменением вязкости нефти. Поэтому знание механизмов взаимодействия графеновых наночастиц с углеводородами, с учетом теплофизических свойств нанофлюида, является актуальной задачей современной науки, как фундаментальной, так и прикладной.

Применяемые методы воздействия на продуктивные пласты не приносят ожидаемого экономического эффекта. Необходимо проводить комплексные фундаментальные исследования по поиску оптимальных методов воздействия на пласт. Одной из основных проблем является неустойчивость фронта вытеснения и образование «вязких пальцев» в пористой среде при заводнении пластов водой. Одним из решений может стать применение нанофлюидов в качестве вытесняющего агента. При создании технологии вытеснения нефти необходимо проводить детальное изучение взаимодействия графенового нанофлюида с различными углеводородами, содержащимися в нефти. Необходимо понимание явлений, происходящих при взаимодействии наночастиц с молекулами нефти как на молекулярном, так и на теплофизическом уровне.

**Степень разработанности темы.** На сегодняшний день проведено множество исследований по разработке методов увеличения нефтеотдачи (МУН) пластов на поздних этапах разработки, когда объем закачиваемой воды в пласт достиг уровня выше 80% от всего порового объема. Наиболее изученные и применяемы методы это заводнение ансамблями поверхностно-активных

веществ (ПАВ) (Бабальян Г.А. 1983; Сладовская О.Ю., Башкирцева Н. Ю и др. 2010; Шабаров А. Б. Семихина Л. П. Кислицин А. А. 2019) при добавлении в закачиваемую воду ПАВ происходит изменение межфазного натяжения, что способствует увеличению скорости перемещения молекул нефти в капилляре пористой среды, так как низкое межфазное натяжение капли нефти способствует ее легкой деформации. При добавлении ПАВ уменьшаются краевые углы смачивания, следовательно, увеличивается смачиваемость породы водой. Однако при всех достоинствах ПАВ они обладают рядом недостатков: высокая чувствительность к минерально-солевому составу пластовой воды, разрушаемость при температурах выше 60 градусов Цельсия, адсорбции в призабойной зоне пласта.

В последнее время появилось множество работ, посвященных исследованию применения различных наночастиц в МУН, например, заводнение оксидами металлов (A.Renuka Prasad, Dr.Sumer Singhand Dr.Harish Nagar 2017; N. A. Ogolo O. A. Olafuyi M. O. Onyekonwu 2012) применение кремниевых материалов (Bila, A. Torsæter, O. 2021) углеродных наноматериалов (Kim et al. 2010; Suleimanov et al., 2011; Radnia 2018). В основном изучаются два механизма увеличения коэффициента извлечения нефти (КИН): изменение межфазного натяжения и изменение смачиваемости породы. При этом в исследованиях не приведено описание механизма взаимодействия графеновых наночастиц и молекул нефти и не объясняется за счет чего происходит увеличение коэффициента КИН, при условии того, что вязкость нанофлюида меньше вязкости нефти и отношение вязкостей нефти и нанофлюида из литературы известно, что при таком соотношении фронт не должен быть устойчив. Однако по результатам экспериментальных исследований происходит стабилизация фронта вытеснения и увеличение объема вытесненной нефти.

**Цель и задачи исследования.** Изучение неустойчивости границы раздела «углеводородная жидкость-графеновый нанофлюид». Описание механизма устойчивости границы раздела с учетом теплофизических процессов

взаимодействия графеновых наночастиц с углеводородными молекулами. Определение управляющих параметров устойчивости фронта вытеснения.

Для выполнения поставленной цели в диссертационной работе решались следующие задачи:

1. Изучить методики синтеза графенового нанофлюида, подобрать оптимальную методику для синтеза нанофлюида.
2. Разработать оригинальную экспериментальную установку для исследования фронта вытеснения углеводородов графеновым нанофлюидом.
3. Провести вытеснение нефти полученным нанофлюидом на серийной лабораторной установке по стандартным методикам на кернях реальных месторождений.
4. Разработать оригинальную экспериментальную установку для исследования формирования микрогетерофазного состояния на границе раздела «графеновый нанофлюид углеводород» при изменении температуры жидкостей.
5. Исследовать полученную пленку на границе раздела, методами рентгеноструктурного анализа.
6. Провести компьютерное моделирование методами молекулярной механики.
7. Разработать физико-математическую модель формирования кристаллической пленки на границе раздела «нанофлюид — углеводород».

#### **Научная новизна результатов исследования.**

- Впервые показано, что в процессе вытеснения углеводородов (как отдельных видов, так и нефти) графеновым нанофлюидом формируется микрогетерофазное состояние. Формирование микрогетерофазного состояния происходит за счет синергетического процесса тепломассопереноса и эффекта саморганизации графеновых наночастиц на границе раздела в результате фазового перехода, формируется наноструктурированная кристаллическая пленка это подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа.
- Экспериментально установлено, что при вытеснении углеводородов графеновым нанофлюидом, происходит увеличение доли довытесненной нефти

по сравнению с водой и снижение объемной доли воды в объеме вытесненной нефти.

- Выделен управляющий параметр скорости роста пленки на границе раздела «углеводородная жидкость-графеновый нанофлюид» – это конечная скорость теплоотвода от границы раздела сред. Экспериментально определены два режима роста пленки: а) быстрый теплоотвод приводит к медленному росту пленки, в результате чего пленка получает фрактальную структуру в виде множества Мандельброта, а не дендритов; б) медленный теплоотвод приводит к быстрому росту пленки, и тогда фрактал не образуется.
- Предложена физико-математическая модель роста пленки на границе раздела «углеводородная жидкость-графеновый нанофлюид», которая учитывает адсорбцию углеводородов на графеновых листах и характерные значения длины остывания пленки в параллельном и перпендикулярном направлениях к вектору скорости кристаллизации и подтверждает достоверность полученных экспериментальных результатов по измерению скорости роста пленки.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Эффект образования поликристаллической пленки из жидкого микрогетерофазного состояния на границе раздела - «углеводородная жидкость-графеновый нанофлюид» в результате фазового перехода.
- Результаты экспериментального исследования вытесняющей способности графенового нанофлюида при вытеснении углеводородов из модели пористой среды и керна, полученные на оригинальной экспериментальной установке по изучению фронта вытеснения жидкостей, и подтвержденные результатами, полученными на серийной лабораторной установке по исследованию фильтрационно-емкостных свойств кернов.
- Результаты, экспериментального исследования скорости роста пленки на границе раздела при различных температурах, полученные на оригинальной экспериментальной установке по изучению скорости роста пленки от

температуры на границе раздела «углеводородная жидкость-графеновый нанофлюид». Выявленные два режима быстрого и медленного роста пленки.

- Физико-математическая модель роста пленки на границе раздела «углеводород-графеновый нанофлюид», которая учитывает адсорбцию углеводородов на графеновых листах, характерные значения длины остывания пленки в параллельном и перпендикулярном направлениях к вектору скорости кристаллизации и подтверждает достоверность полученных экспериментальных результатов по скорости роста пленки.

**Личный вклад соискателя.** Соискатель разработал устройство моделирования и визуального контроля фронта взаимодействия вытесняющего агента и нефти в условиях, приближенных к призабойной зоне пласта нагнетательной скважины, подготовил заявку на патент, получил патент в соавторстве с Пахаруковым Ю. В. и Шабиевым Ф. К. патент № 211538. Разработал и изготовил установку по изучению скорости роста пленки на границе раздела «углеводород-графеновый нанофлюид». Проводил измерения, обработку и анализ полученных результатов, участвовал в написании научных публикаций и представлял результаты исследований на международных и всероссийских конференциях по тематике диссертационного исследования.

**Практическая значимость работы.** Понимание механизмов роста микрогетерофазного состояния на границе раздела «углеводородная жидкость-графеновый нанофлюид» играет ключевую роль в разработке технологии вытеснения нефти графеновым нанофлюидом.

Эффект перегрева границы раздела позволяет управлять как скоростью, так и направлением роста графеновых пленок, например, за счет локального разогрева. Поэтому результаты работы могут способствовать созданию новой технологии нанесения графеновых пленок с управляемой геометрией и структурой.

**Степень достоверности результатов исследования.** Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современных методик исследования, согласованностью экспериментальных результатов, полученных

на оригинальной установке, и на серийной лабораторной установке по исследованию фильтрационно-емкостных свойств кернов по стандартной методике.

Совпадение результатов численного расчета на основе известного метода молекулярной механики взаимодействия графеновых наночастиц с молекулами углеводорода, и полученных экспериментальных результатов на оригинальной установке по изучению скорости роста пленки от температуры, а также физико-математической модели, подтверждающей достоверность полученных экспериментальных результатов по скорости роста пленки.

**Апробация результатов исследования.** Основные результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на следующих всероссийских и международных конференциях и семинарах:

1. Пятая Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018 Екатеринбург.
2. 5th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures 2018 Санкт-Петербург.
3. IV Международная молодежная конференция SPE «Tatarstan UpExPro 2020» Казань 2020
4. Всероссийская конференция с международным участием XXXVI Сибирского теплофизического семинара 2020 Новосибирск институт теплофизики С.С. Кутателадзе СО РАН.
5. III международная конференция «Современные проблемы теплофизики и энергетики» Москва 2021.
6. Advanced Carbon NanoStructures ACNS'2021 15th International Conference St. Petersburg, Russia.
7. Всероссийская научная конференция с участием иностранных ученых «Новые вызовы фундаментальной и прикладной геологии нефти и газа – XXI век» институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН

8. XVII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии», Новосибирск в ИТПМ СО РАН.

9. The 8th Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-8) Novosibirsk, Russia

**Публикации по теме исследования.** По теме диссертационного исследования опубликовано 14 научных работ, в том числе 4 статьи в журналах, входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus, и 2 статьи в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК.

**Соответствие паспорту специальности.** Работа соответствует паспорту специальности 1.3.14 «Теплофизика и теоретическая теплотехника» (физико-математические науки), направление исследования: п. 1. Фундаментальные, теоретические и экспериментальные исследования молекулярных и макросвойств веществ в твёрдом, жидком и газообразном состоянии для более глубокого понимания явлений, протекающих при тепловых процессах и агрегатных изменениях в физических системах.

Численное и натурное моделирование теплофизических процессов в природе, технике и эксперименте, расчет и проектирование нового теплотехнического оборудования.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, из списка использованной литературы из 137 источников, 46 рисунков и 6 таблиц. Объем диссертации 107 страниц.

**Благодарность.** Автор выражает благодарность своему руководителю профессору д. физ.-мат. наук Пахарукову Юрию Вавиловичу, за терпение, руководство и поддержку. Спасибо за помощь на всех этапах выполнения диссертации, мудрые советы и замечания.

Особую благодарность выражаю доценту канд. физ.-мат. наук Шабиеву Фариду Канафеевичу за активную поддержку при разработке экспериментальных установок и обработке полученных результатов.

Отдельные слова благодарности коллегам кафедры прикладной и технической физики Тюменского государственного университета и соавторам публикаций за совместную продуктивную работу.

В заключении я хотел бы выразить искреннюю благодарность моей семье за веру в меня и поддержку.

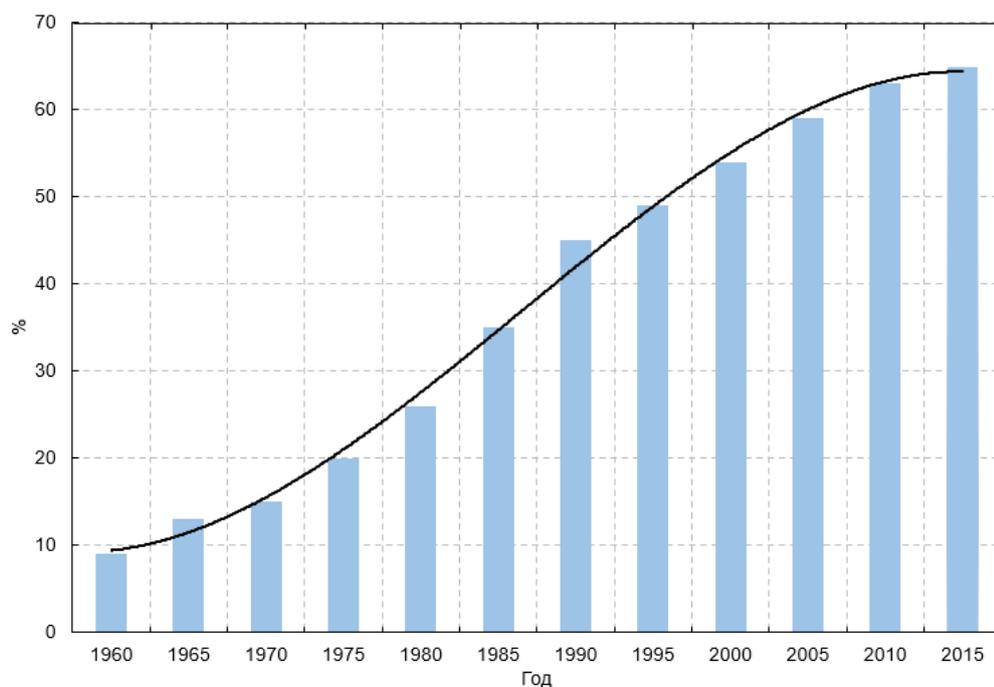
# **ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ.**

В данной главе показано текущее состояние нефтедобывающей отрасли России. Рассмотрены современные методы воздействия на продуктивные пласты: вытеснение растворами поверхностно-активных веществ, полимерами и гибридными методами. Показаны достоинства и недостатки применяемых технологий. Представлен обзор по применению нанотехнологий в методах увеличения нефтеотдачи, в частности применение углеродных наночастиц. Рассмотрен один из механизмов формирования неустойчивости границы раздела «нефть-вода».

## **1.1 Современное состояние нефтяной отрасли России и Тюменской области.**

Одной из особенностей развития нефтяной промышленности России, на современном этапе разработки, является значительное перераспределение запасов нефти, в сторону роста доли трудноизвлекаемой нефти (ТРИЗ). Данный эффект обусловлен переходом значительной части высокопродуктивных месторождений в позднюю (завершающую) стадию разработки, характеризующуюся существенным снижением добычи нефти и значительным увеличением коэффициента обводненности продуктивных пластов, неблагоприятными качественными параметрами запасов нефти во вновь вводимых в разработку залежах.

По оценкам экспертов доля ТРИЗ в структуре добывающего фонда нефти в России на 2013 год составляла более 60% [1] (рис. 1.1).



**Рис 1.1** Изменение доли трудноизвлекаемых запасов нефти в РФ.

В эксплуатацию вводятся малодобитные месторождения с трудно извлекаемыми запасами. Часть месторождений, как правило, обводненность, которых достигла 80 и выше процентов, выводится из фонда добывающих и переводятся в резерв из-за отсутствия технологий довытеснения нефти. При этом, по оценкам экспертов, объем нефти в таких месторождениях составляет 30 и более процентов от всего объема пласта. Таким образом, можно сделать вывод, что имеется колоссальный запас нефти, извлечь которую обычным способом не удаётся. Существующие на данный момент методы повышения коэффициента извлечения нефти (КИН), для таких месторождений, обладают как достоинствами, так и недостатками. Основными недостатками являются либо малый экономический эффект, либо большая экологическая нагрузка.

Существует множество классификаций трудноизвлекаемых запасов, наиболее распространённой является классификация критерии идентификации залежей ТРИЗ Э. М. Халимова и Н. Н. Лисовского.

Все критерии ранжирования трудноизвлекаемых запасов объединены в пять групп: по признакам аномальности свойств нефти и газов (вязкость); не благоприятности характеристик коллекторов (малые значения коэффициентов пористости проницаемости, нефтенасыщенности, вертикальной и латеральной

неоднородности пластов); типам контактных зон (нефть— пластовый флюид, нефть—газовая шапка); технологическим причинам (выработанность) и горно-геологическим факторам, осложняющим (удорожающим) бурение скважин и добычу нефти» [2].

Коэффициент извлечения нефти (КИН) при применении технологии заводнения пластов с помощью нагнетательных скважин составляет всего 35–45 % (совместно с первичным методом нефтедобычи, КИН которого составляет 5–15 %) [3]. В связи с этим, при использовании методов увеличения нефтеотдачи (МУН) пласта актуальными являются метод физико-химического воздействия на пласт с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ) [4], ASP-технология [5-7], гель технологии [8-11].

## **1.2 Существующие методы добычи ТРИЗ. Вытеснение ПАВ, вытеснение полимерами и комплексными методами: достоинства и недостатки.**

В работе [12] указано, что «Поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко применяются в различных химических технологиях методов увеличения нефтеотдачи (МУН) пласта, таких как потокоотклоняющие МУН (ПМУН) и обработка призабойной зоны. Применяемые в нефтегазовой промышленности ПАВ — это высокомолекулярные органические вещества, в состав которых входят гидрофобный компонент (неполярная углеводородная часть) и гидрофильный компонент (полярная группа). Данные химические реагенты можно разделить на две группы в зависимости от растворимости. Неионогенные поверхностно-активные вещества в основном водорастворимые, исключением являются нефтерастворимые мицеллярные растворы (пример: неол), и ионогенные — нерастворимые, исключением в данном случае являются водорастворимые мицеллярные растворы (пример: сульфонол)» [12].

Механизм процесса вытеснения нефти из пластов водными растворами ПАВ (малоцентрированных) основан на изменении поверхностного натяжения между нефтью и водой и увеличением краевого угла смачивания.

Некоторые исследования показали, что оптимальной массовой концентрацией неионогенных ПАВ в воде следует считать 0,05—0,1% [3].

Эффективность водных растворов ПАВ. Проведенные исследования [3] по доотмыву остаточной нефти из заводненных пластов показали, что водные растворы неионогенных ПАВ увеличивают коэффициент вытеснения в среднем на 2,5—3 %. Это соответствует фундаментальным теоретическим представлениям о процессе.

Вместе с тем опыты, проведенные на насыпных пористых средах, полностью насыщенных нефтью, без остаточной воды, показали увеличение коэффициента вытеснения на 10-15%.

Это, очевидно, завышенный эффект, который возможно, объясняется несоответствием моделирования процесса вытеснения нефти пластовым условиям.

Если процесс вытеснения нефти водным раствором ПАВ проводится на реальных кернях пласта при начальной нефтенасыщенности, полученные приросты коэффициентов вытеснения нефти водой располагаются в интервале от 1,71 до 5,15 % [12].

Адсорбция ПАВ. Под действием сил молекулярного притяжения поверхностно-активные вещества выпадают из водного раствора и оседают на твердой поверхности пористой среды. Этот процесс в значительной мере определяется удельной поверхностью и адсорбционной активностью поверхности пористой среды [3]. Эксперты отмечают, что на месторождениях севера Тюменской области из-за особенности геологического строения пластов при закачке ПАВ в нагнетательные скважины происходит адсорбция в призабойной зоне и дальнейшая закачка ПАВ в пласт становится не эффективной.

Недостатки метода заводнения ПАВ. Самый главный недостаток данного метода, заключается в большом межфазном натяжении между нефтью и раствором ПАВ и высокой адсорбцией реагента к породе коллектора. Неионогенные ПАВ обладают слабой биоразлагаемостью и, следовательно,

повышенной способностью к загрязнению окружающей среды [3]. Высокая чувствительности к минерализации пластовой воды, содержанию механических примесей микроорганизмов, которые способны свести к нулю эффект от применения ПАВ. Отмечается так же чувствительность к температуре пласта, некоторые виды ПАВ разрушаются при температуре выше 60 °С.

Перспективным методом увеличения нефтеотдачи является полимерное заводнение, которое имеет многолетний успешный опыт применения как в России, так и за рубежом. Технология полимерного заводнения заключается в добавлении к закачиваемой воде сухого полимера в концентрациях от 0,05 до 0,3 % с целью повышения ее вязкости, что в свою очередь способствует улучшению процесса заводнения. Полимерная оторочка выравнивает соотношение подвижностей в пласте и позволяет равномерно вытеснять нефть из пластов, в которых существует неоднородность по проницаемости. Ключевым результатом при внедрении технологии является увеличение коэффициента извлечения нефти за счет улучшения охвата пласта процессом заводнения, а также постепенное увеличение обводненности, без ранних прорывов воды от нагнетательных к добывающим скважинам [13].

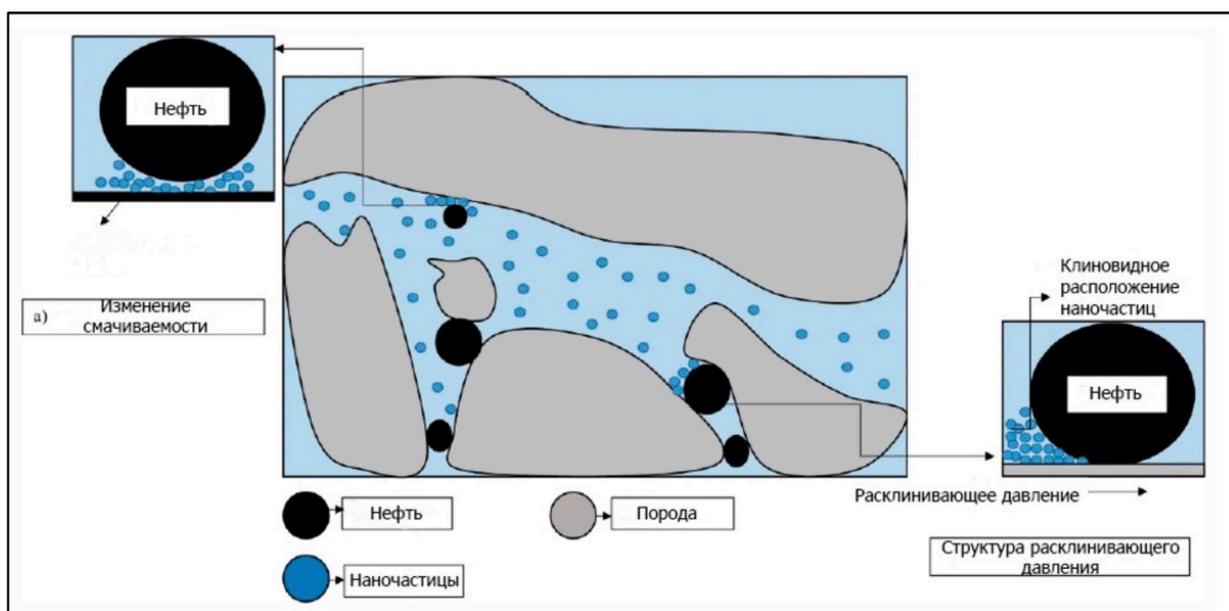
Некоторые специалисты считают, что полимерные заводнения могут способствовать сокращению циклов разработки за счет улучшения управления заводнением в сильно неоднородных геологических пластах, но многие полагают, что не следует ожидать значительного увеличения коэффициента извлечения нефти (КИН).

На величину адсорбции полимеров оказывает большое влияние минерализация воды и минеральный состав породы. Увеличение концентрации NaCl в растворе приводит к интенсивному обмену катионов кальция на породе с катионами натрия в растворе. С увеличением концентрации NaCl адсорбция резко возрастает, а присутствие ионов Ca<sup>++</sup> в растворе еще больше способствует ее усилению на поверхности фильтрационных каналов. Этим объясняется более высокая адсорбция полимеров в карбонатных породах. Учитывая значительную величину адсорбции полимеров в пористых средах, которая в экспериментах на

песчаниках достигала 0,184 кг/м<sup>3</sup>, экономическая целесообразность полимерного заводнения в пластах с высокосолёной водой вызывает сомнения. В карбонатных коллекторах, с сильным влиянием на величину адсорбции ионов кальция, эта проблема становится ещё более актуальной

### **1.3 Применение наночастиц в нефтяной промышленности.**

Нанотехнологии – новые технологии создания и применения веществ, систем и устройств с использованием наноразмерных материалов, а также новых явлений и свойств в нано масштабе (1-100 нанометров) [14]. В последнее десятилетие нанотехнологии получили большое развитие и раскрыли свой потенциал применения в методах увеличения нефтеотдачи [15-19]. Проведено множество исследований, которые показали увеличение нефтеотдачи при применении наночастиц и наножидкостей [20-25]. В некоторых работах нано- и микросферы использовались для контроля подвижности и показали отличные результаты по снижению обводнённости пластов, улучшению эффективности очистки и извлечению нефти [26-28]. Кроме того, микро- и наносферы могут снижать капиллярные явления и относительную проницаемость воды и в итоге изменять путь миграции воды в пористых средах [26]. Помимо этого, наночастицы обладают хорошей устойчивостью к деградации при высокой минерализации и температуре в нефтяных и газовых месторождениях. В некоторых исследованиях были изучены растворы ПАВ и наночастиц в качестве наножидкостей для повышения нефтеотдачи в суровых пластовых условиях [27]. Многие исследователи использовали наноматериалы для снижения вязкости битума, тяжелой и полутяжелой нефти. На основании экспериментальных результатов, были установлены концентрации, тип наночастиц и размер, данные параметры влияют на механизм снижения вязкости тяжелой нефти [29-35]. Некоторые исследования показали, что изменение смачиваемости и снижение межфазного натяжения между жидкостью и породой - два основных механизма, применения наночастиц. (рис. 1.2) [36].

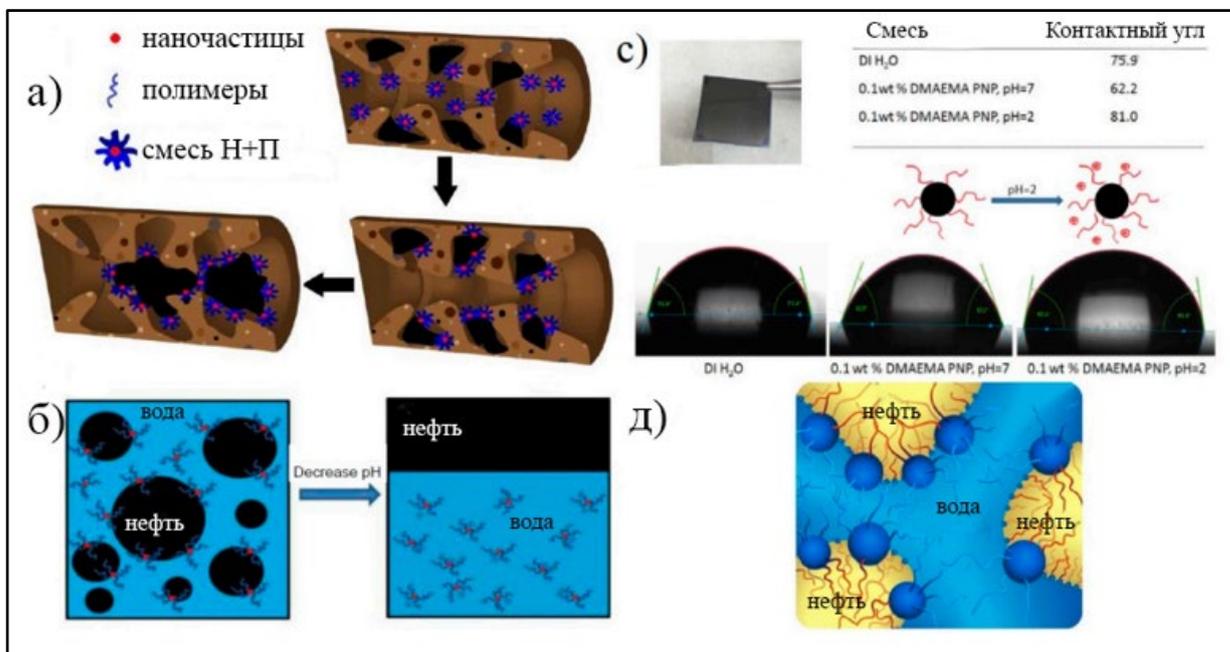


**Рис 1.2** Механизм применения наночастиц в химических МУН а) изменение смачиваемости породы б) возникновение структурного расклинивающего давления.

В работе [37] обнаружили, что наночастицы  $TiO_2$  повышают нефтеотдачу в песчанике, насыщенном нефтью. В исследовании [38] изучали эффективность извлечения нефти с помощью наночастиц  $CuO$ . Результаты показали, что наночастицы  $CuO$  привели к увеличению нефтеотдачи. В работе [39] изучали эффективность заводнения с помощью модифицированных углеродных наночастиц. Они обнаружили, что флуоресцентные наночастицы на основе углерода увеличивают коэффициент извлечения нефти в карбонатном коллекторе.

Для исследования стабильности эмульсий и растворов полимеров в условиях пласта исследователи разработали несколько полимеров, содержащих модификацию из наночастиц. В работе [40] изучали влияние частиц натрий-монтмориллонита ( $Na-Mt$ ) и гидролизованного полиакриламида на стабильность эмульсии. Дополнительно изучались межфазные свойства нефть-вода, дилатационная вязкоупругость, межфазное натяжение и дзета-потенциал. Результаты показали, что увеличение концентрации наночастиц вызывает снижение межфазного натяжения и дзета-потенциала капель нефти и приводит к росту дилатационной вязкоупругости. С увеличением концентрации наночастиц дилатационная вязкоупругость и межфазное натяжение увеличивались, а дзета-

потенциал становился стабильным при концентрации 250 мг/л и выше. Фактически, в пласте тяжелой нефти наночастицы с полимерным покрытием могут изменить уровень рН пласта и вызвать восстановление тяжелой нефти, что показано на рисунке 1.3.



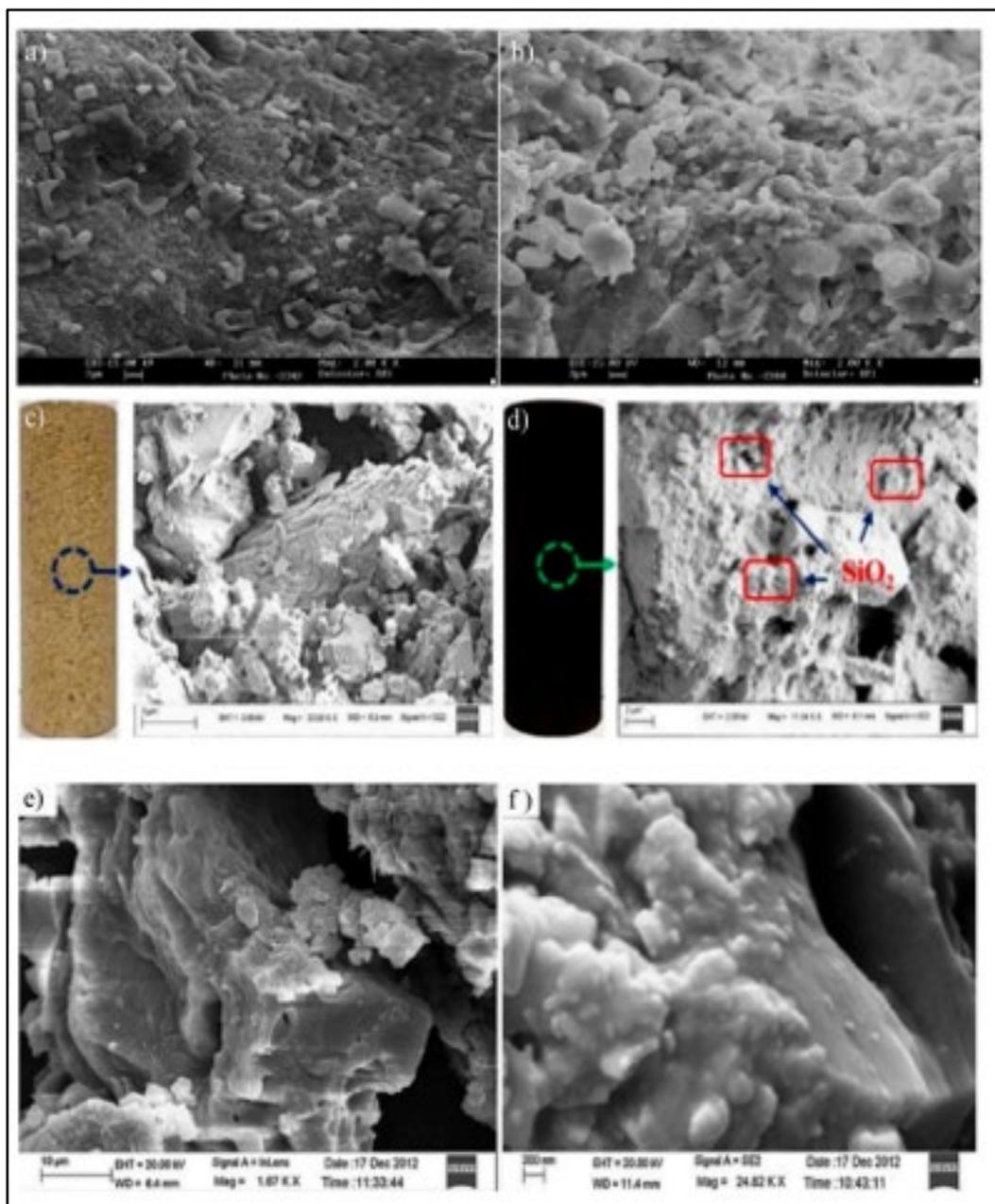
**Рис 1.3** Схема (а) использования наночастиц с полимерным покрытием для извлечения тяжелой нефти, изолированной в пористой среде, (б) деэмульгирование эмульсий типа "нефть в воде" при изменении рН раствора, (с) изменения смачиваемости под действием полимерных наночастиц. (г) схема формирования микроэмульсии «нефть-вода с полимерными наночастицами. [41,42].

В исследовании [43] изучали композицию ПАВ с наночастицами. Результаты показали, что наночастицы могут повысить нефтеотдачу и улучшить свойства ПАВ при равных концентрациях наночастиц и ПАВ. Кроме того, гидрофобные ПАВ модифицированные наночастицами были более эффективными, чем гидрофильные ПАВ так же модифицированные наночастицами.

В работах [44 45] был синтезирован новый полимерный нанокомпозит на основе наночастиц SiO<sub>2</sub> методом свободнорадикальной полимеризации для использования в полимерной системе заводнения. Результаты эксперимента показали, что полимерный нанокомпозит в качестве химического агента имеет отличные характеристики по способности контролировать подвижность,

устойчивости к температуре и реологическим свойствам для полимерного заводнения [44,45].

В работе [46] показано, что полимерные наносферы обладают большим потенциалом для извлечения остаточной нефти из пористых сред. Исследование показало, что наночастицы могут снижать проницаемость пласта и коэффициент подвижности, полимерные растворы перемещаются в зоны остаточной нефти и вызывают повышение нефтеотдачи. Кроме того, наночастицы играют ключевую роль в изменении механизмов вытеснения нефти и изменении смачиваемости. Результаты заводнения с наночастицами показали, что более высокие концентрации наночастиц увеличивают извлечение нефти больше, чем обычный полимерный раствор (рис. 1.4 a-d) [47,48]. Однако высокие концентрации наночастиц оказывают низкое влияние на вязкость и межфазное натяжение, а также отрицательное влияние на проницаемость пласта из-за блокирования пористой среды (рис. 1.4 e-f).



**Рис 1.4** СЭМ-изображения образцов ядра с (а) 0,45 мас. % и (б) 0,90 мас. % глинистых НП после полимеризации (с) Образец ядра до закачки ПАВ-полимерных наночастиц, (d) Осаждение НП на образце ядра после закачки ПАВ-полимерных наночастиц. (d) осаждение НП на образце ядра после закачки ПАВ-полимера [48]; (e,f) СЭМ-изображения пробы ядра после закачки наночастиц [37].

В некоторых работах указывалось, что гидрофильные наночастицы кремния распределяются в пористой среде породы пласта. Согласно исследованиям, концентрация кремниевых наночастиц не должна быть более 0,1 масс.%. Это связано с тем, что объект может оказывать различное влияние на повышение нефтеотдачи. Кроме того, высокая концентрация наночастиц обязательно приведет к высокой нефтеотдаче. Однако даже высокая

концентрация может снизить остаточную нефтенасыщенность на 2–13% [19]. В одном из исследований изучалась эффективность наногидрофильного оксида металла в качестве полимерной наножидкости для восстановления нефти путем добавления поливинилпирролидона. Среди наночастиц,  $TiO_2$  обладает лучшими характеристиками в полимерном заводнении и изменении смачиваемости по сравнению с наножидкостью на основе кремния [42].

Наночастицы кремния распределяются в насыщенных водой пористых средах, но не перемещаются вместе с нефтью в каналах породы. Наночастицы кремния, с содержанием 600 промилей гидролизованного ПАА, могут снизить остаточную нефтенасыщенность примерно на 20% [30]. Более того, комбинация наночастиц  $SiO_2$  и пропанола являются подходящими комбинациями для извлечения нефти за счет изменения смачиваемости и снижения межфазного натяжения [49]. Таким образом, установлено, что наночастицы могут значительно уменьшить количество захваченной нефти, если они вводятся в пористую среду [49].

Результаты показывают, что наночастицы с концентрацией 0,1% вызывают улучшение реологических свойств полимера при низкой скорости сдвига (псевдопластичное поведение). Наночастицы также вызывают более высокую вязкость в нанофлюидах, чем в растворах полимеров. Фактически, нанофлюиды являются подходящим вариантом, поскольку они могут применяться вместо полимерных растворов для повышения нефтеотдачи [50].

Изменение смачиваемости и его применение известны как основные и наиболее сложные методы в петрофизике. Смачиваемость пород-коллекторов оказывает значительное влияние на распределение флюидов в нефтяных пластах и влияет на извлечение нефти в процессе повышения нефтеотдачи [51]. В работе [52] указано, что насыщенная водой поверхность увеличивает процесс внедрения в поры среднего и малого размера частиц, а более низкое межфазное натяжение увеличивает процесс фильтрации и снижает давление на входе. Флюид имеет слабую эффективность в вытеснении нефти; однако наножидкость  $SiO_2$  из-за

более низкого межфазного натяжения вытесняет больше нефти из средних и мелких пор.

Существует несколько экспериментальных работ в области нефтедобычи с использованием гидрофильных кремниевых наночастиц, большинство из которых используют кремниевые наночастицы для достижения изменения смачиваемости. Кремниевые наночастицы являются одним из наиболее используемых материалов для изменения смачиваемости. В работе [24] исследовали свойства интетификации нефти наноразмерными частицами кремния. Они изучили микроскопический механизм отвода нефти с помощью дисперсии коллоидного геля. В серийном экспериментальном исследовании [24] использовали наночастицы для изменения смачиваемости в целях применения в МУН в пластах с разной степенью проницаемости.

В работе [24] обнаружено, что поликремниевые наночастицы (ПКНЧ) обладают способностью изменять смачиваемость породы. Их результаты показали, что органически обработанные гидрофобные и липофильные соединения ПКНЧР повышают нефтеотдачу более чем на 50% в породах, смачиваемых водой. В аналогичном исследовании [53] изучали способность нанопорошков изменять смачиваемости породы в целях повышения нефтеотдачи пластов. Результаты показали, что смачиваемость пород-коллекторов может изменяться при использовании липофобных и гидрофильных поликремниевых наночастиц. Кроме того, абсолютная проницаемость уменьшается, а эффективная проницаемость увеличивается. В исследовании [42], исследовали межфазное натяжение и контактный угол смачивания между наночастицами и породой. Результаты показали, что наножидкость с 0,05 мас. % гидрофильных наночастиц изменяет смачиваемость на 15–33 %, в то время как наночастицы не оказывают значительного влияния на снижение межфазного натяжения. Было установлено, что гидрофильные наночастицы за счет изменения смачиваемости играют эффективную роль в вытеснении нефти в пористых средах.

Нанотехнологии могут представлять собой совокупность технически эффективных вариантов методов повышения нефтеотдачи в нефтяных пластах. Были предложены некоторые механизмы повышения нефтеотдачи с помощью наночастиц. Влияние наночастиц на изменение межфазного натяжения, реологических свойств и изменение смачиваемости являются наиболее важными механизмами в этом процессе. Использование наночастиц в качестве добавок в растворы полимеров и ПАВ может изменить смачиваемость породы, уменьшить межфазное натяжение и улучшить реологические свойства.

Однако при всех описанных выше достоинствах наночастиц, они обладают рядом существенных недостатков, тормозящих их промышленное применение. Синтез наночастиц дорогой процесс, снижающий рентабельность их применения в качестве агентов заводнения. При создании композиций наночастиц с ПАВ и полимерами необходимо достаточно точно подбирать концентрации отдельных компонентов и их тип. Высокие концентрации наночастиц оказывают низкое влияние на вязкость и межфазное натяжение, а также отрицательное влияние на проницаемость пласта из-за блокирования пористой среды.

#### **1.4 Применение углеродных наночастиц в нефтяной промышленности.**

Рассмотрим применение углеродных наночастиц в методах увеличения нефтеотдачи. В работе [54] проведен анализ исследований по применению углеродных наночастиц в химических МУН. Авторы отметили, что, среди всех типов наноструктур, наноматериалы на основе углерода получили наибольший интерес в методах увеличения нефтеотдачи [55].

*Углеродные нанотрубки (УНТ)* В работе [56] провели широкий комплекс экспериментов по определению эффективности углеродных наноматериалов в суровых условиях, карбонатного коллектора арабского региона с высокой минерализацией пластовой воды почти 120 000 мг/мл и температурой пласта выше 100 °С. В результате была синтезирована новая углеродная

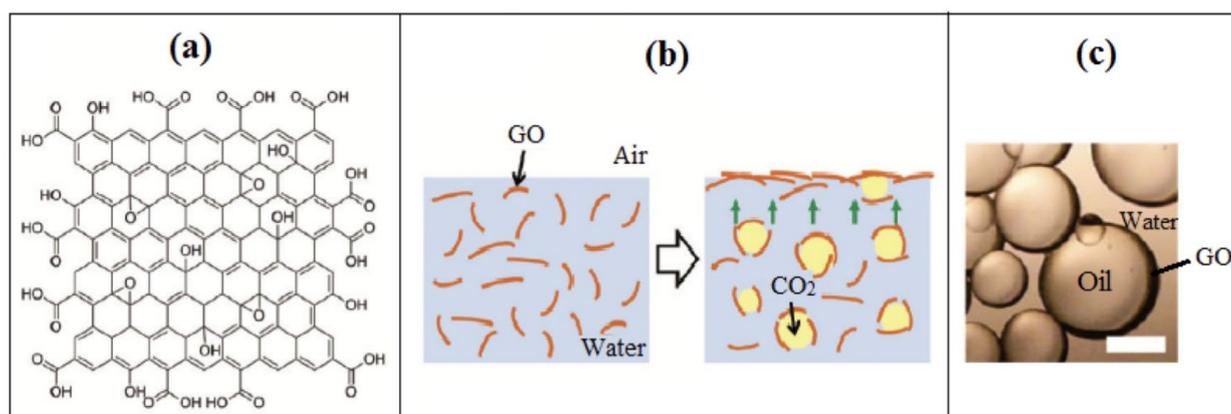
флуоресцентная наночастица под коммерческим названием A-Dots, которая, как было доказано, повысила коэффициент извлечения нефти.

Помимо этого, в работе [57] выявили положительное влияние ПАВ на стабильность наногибридного флюида, состоящего из кремния и одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT). Стабильность флюида возникла за счет эффекта снижения межфазного натяжения, в отличие от изменения минерализации, которое не оказало существенного влияния на стабильность наногибридного флюида. Основным параметром, влияющим на стабильность наногибридного флюида, стал эффект поглощения ионных ПАВ на нанотрубках за счет их гидрофобных свойств. Интересно, что наногибридный флюид был стабилен более месяца даже при большой концентрации ПАВ, поэтому было заявлено, что добавление ПАВ в концентрации выше 0,01 масс. % подходит для обеспечения стабильности дисперсии. Кроме того, исследование показало положительное влияние  $pH$  на стабильность образцов наногибридного флюида.

В исследовании [58] изучили возможность применения гидрофобных нанофлюидов на основе MWCNT для повышения нефтеотдачи и подвижности, оптимальная концентрация нанофлюида наблюдалась на уровне 0,05 масс. Однако, анализируя данные, связанные с коэффициентом снижения подвижности (MRF), был сделан вывод о том, что указанные наночастицы проявляли непредсказуемое поведение в жидкостях на водной основе.

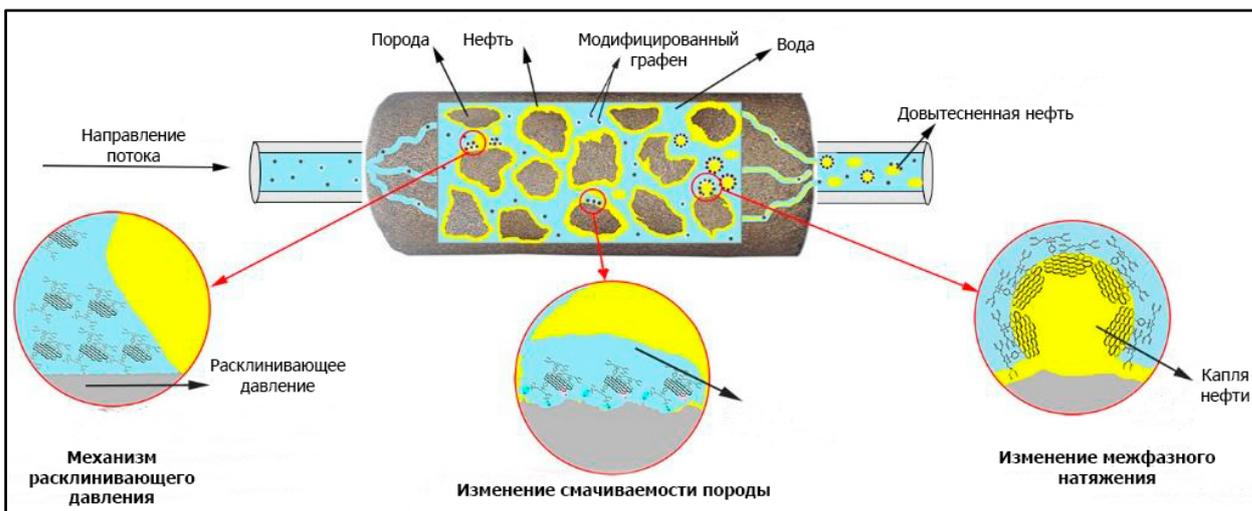
Кроме того, в работе [59] провели исследование по применению гибридных углеродных нанотрубок (УНТ) для стабилизации пены и эмульсий, а также в качестве трассера в пористых средах. Стабилизация УНТ была обеспечена применением высоко поляризуемых полимеров, таких как Gum Arabic (GA) и поливинилпирролидон (PVP), а также вторичной добавки, а именно полимера гидроксиэтилцеллюлозы (HEC). Успешное распределение растворов наночастиц во всем объеме зерна при потоковых экспериментах было достигнуто на образцах с проницаемостью 200 мД, в то время как адсорбция углеродных нанотрубок на поверхности зерна составила около 20%.

*Графен* (определение и описание характеристик приведено в главе 2) В работе [60] предложили оксид графена (GO) в качестве диспергирующего агента, который улучшает стабильность нерастворимых наноструктур на основе углерода, таких как графит и УНТ, в водной среде. Они также установили, что оксид графена - амфифильная наночастица с гидрофильными краями и более гидрофобным базисом, играет роль ПАВ, которая адсорбируется на границе раздела фаз и уменьшает значения межфазного натяжения (рис. 1.5).



В работе, [61] предположили, что графен может действовать как ПАВ в процессе химических МУН благодаря способности его амфифильных нанолитов создавать стабильные эмульсии за счет адсорбции на границах нефть-вода и снижения поверхностного натяжения.

В исследовании [62] показано увеличение нефтеотдачи на 16% и 19% при использовании 0,5 мг/мл и 2 мг/мл синтезированного нанопористого графена (NPG), который был сульфонирован по новому методу с помощью 4-сульфобензеназониевой соли и хлорсульфоновой кислоты. Фактически, это увеличение было обусловлено тенденцией G-DS-Su мигрировать к границе раздела нефть-вода и создавать стабильные эмульсии. Кроме того, эти наночастицы привели к снижению межфазного натяжения на 11% и изменению смачиваемости породы. (рис. 1.6).



**Рис. 1.6.** Представление механизмов вытеснения нефти сульфонированным графеном [62].

Результаты измерения межфазного натяжения (МН) показали, что добавление G-DS-Su снижает межфазное натяжение, но ультранизкого значения МН достичь не удалось, т. е. степень снижения МН не является основным параметром при вытеснении нефти.

Следовательно, доминирующую роль в механизме вытеснения нефти играет изменение смачиваемости G-DS-Su в области трехфазного контакта «нефть-наножидкость-твердое тело». Происходит рост клиновидной пленки в соответствии с моделью, предложенной Васаном [63-65]. Граница раздела нефть-вода перемещается под действием градиента давления, обусловленного самоорганизацией G-DS-Su на поверхности твердого тела, и наножидкость распространяется под поверхностью твердого тела. Слой наножидкости возникает между нефтью и поверхностью породы, а молекулы G-DS-Su адсорбируются на поверхности породы за счет  $\pi$ - $\pi$  и  $n$ - $\pi$  взаимодействий. Наличие в структуре гидрофильных функциональных групп ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) привело к изменению смачиваемости поверхности породы. На этой поверхности породы образуется водная пленка, от которой легко отрываются капли нефти. О подобном механизме вытеснения сообщают и другие исследователи, использующие наночастицы, такие как оксид железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), оксид кремния, обработанный силаном ( $\text{SiO}_2$ ) [66], оксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) [67],  $\text{SiO}_2$  [68] и флуоресцентные углеродные наночастицы [69].

## 1.5 Механизм образования вязких пальцев при вытеснении нефти водой в радиальной ячейке Хеле-Шоу.

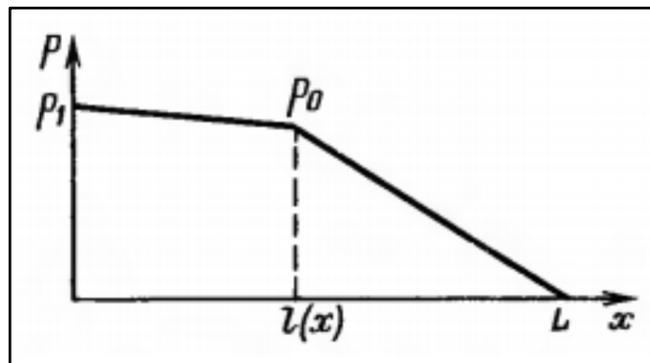
Основным фактором, характеризующим процесс вытеснения в однородном пласте, является устойчивость фронта вытеснения. В механике, как известно, под устойчивостью понимается следующее. Пусть рассматривается некоторый процесс движения или равновесие. При наложении небольших воздействий (возмущений) наблюдаются два случая: когда эти возмущения затухают во времени (устойчивость) и когда во времени они разрастаются (неустойчивость). Третий возможный случай безразличного равновесия в данной ситуации несуществен [70].

Рассмотрим плоскопараллельное вытеснение одной жидкости другой в однородном пласте. В отсутствие возмущений граница раздела между двумя жидкостями прямолинейна. Предположим теперь, что под действием случайного возмущения граница деформировалась вперед так, что «язычок» вытесняющей жидкости опередил фронт. Предположим также, что вязкость вытесняющей жидкости больше, чем вытесняемой. В силу непрерывности поля давления перепады давления на длине образовавшегося «язычка» и на таком же расстоянии в вытесняемой жидкости рядом с «язычком» будут одинаковы. Так как вязкость вытесняемой жидкости больше, чем вытесняющей, то жидкость в «язычке» будет двигаться быстрее окружающей жидкости, т. е. он будет увеличиваться в размерах, что и означает неустойчивость фронта вытеснения. Напротив, если вытесняющая жидкость имеет большую вязкость, то возмущения фронта будут гаситься и вытеснение будет устойчивым [70].

Основной характеристикой в такой системе является устойчивое равновесие фронта вытеснения одного флюида другим и остаточная насыщенность вытесняемой жидкости за фронтом вытеснения. Остаточное насыщенное состояние за фронтом вытеснения регулируется фазовой проницаемостью и соответствует той величине, при котором фаза происходит

потеря подвижность [70]. Эта величина может регулироваться изменением смачиваемости коллектора вытесняющего флюида за счет добавления ПАВ.

Для того, чтобы ввести количественную характеристику устойчивости вытеснения рассмотрим следующую примитивную гидравлическую схему вытеснения в квазистационарном приближении. Приняв то, что фильтрация жидкостей происходит по закону Дарси, тогда получаем, что эпюры давлений в областях, занятых жидкостями, прямолинейны. На рисунке 1.7 слева от подвижной границы  $l(t)$  располагается вытесняющий флюид, а справа— вытесняемый.



**Рис 1.7** Линейная эпюра давления для модели фронтального вытеснения.

Пусть  $p_0$  - неизвестное давление на границе раздела флюидов. При  $x = 0$  давление в нагнетательной скважине равно  $p_1$ . Давление на добывающей скважине при  $x=l$  примем равным нулю.  $L$  - расстояние между скважинами. Введем проницаемость пласта равное коэффициенту  $k$ , а вязкость вытесняемого и вытесняющего флюида соответственно  $\mu_2, \mu_1$ . Таким образом скорость фильтрации на каждом участке:

$$V_1 = \frac{k(p_1 - p_0)}{\mu_1 l(t)}; \quad V_2 = \frac{k(p_0 - 0)}{\mu_2 (L - l(t))}.$$

Поскольку разрывов сплошности потока нет, то  $v_1 = v_2$ . Отсюда находим неизвестную величину  $p_0$ :

$$p_0 = \frac{p_1}{1 + \mu l(t)/[L - l(t)]},$$

где  $\mu = \mu_1/\mu_2$ .

Для определения подвижности границы  $l(t)$  запишем кинематическое условие:

$$\frac{v_2}{m} = \frac{dl(t)}{dt},$$

или

$$\frac{kp_1}{m\mu_2[L - l(t)] \left[ 1 + \frac{\mu l(t)}{L - l(t)} \right]} = \frac{dl}{dt}.$$

Откуда после простых преобразований находим:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{kp_1}{m\mu_2} \frac{1}{L + (\mu - 1)l(t)}. \quad (1.1)$$

Таким образом выводится дифференциальное уравнение относительно подвижной границы  $l(t)$  [70].

Изучим вопрос об устойчивости перемещения границы раздела  $l(t)$ . Для этого введем допущение о том, что на движение границы накладывается малое возмущение  $\varepsilon(t)$ , так что  $l'(t) = l(t) + \varepsilon(t)$ . Очевидно, что функция  $l(t)$  должна удовлетворять тому же уравнению (1.1) т. е. [8]:

$$\frac{d(l(t)+\varepsilon(t))}{dt} = \frac{kp_1}{m\mu_2} \frac{1}{L+(\mu-1)l(t)}.$$

Вычитая из последнего уравнения соотношение 1.5 и учитывая, что  $\varepsilon(t) \ll l(t)$  получаем уравнение относительно  $\varepsilon(t)$  [70]:

$$\frac{d\varepsilon(t)}{dt} = \frac{kp_1}{m\mu_2} (1 - \mu) \frac{\varepsilon(t)}{[L+(\mu-1)l(t)]^2}.$$

Из полученного соотношения следует, что если  $\mu < 1$ , то  $m_0 d\varepsilon/dt > 0$ , и, следовательно, возмущения границы раздела во времени растут. Соотношение  $\mu$

$<1$  означает, что вязкость вытесняющей жидкости меньше вытесняемой. При  $\mu_1 > 1$   $d\varepsilon/dt < 0$  и возникшие возмущения гасятся, т. е. процесс вытеснения становится устойчивым.

### **Выводы по первой главе.**

По результатам выполненного аналитического обзора исследований применения наночастиц, можно сделать вывод о перспективности их применения в качестве компонента нанофлюида для повышения нефтеотдачи пластов месторождений ТРИЗ.

Показано, что в основном исследуются два механизма увеличения КИН: а) изменение межфазного натяжения б) изменение смачиваемости породы. При этом в исследованиях не приведено описание механизма взаимодействия графеновых наночастиц и молекул нефти и не объясняется за счет чего происходит увеличение коэффициента КИН, при условии того, что вязкость нанофлюида меняется не значительно и отношение вязкости нефти и нанофлюида меньше 1 и следовательно фронт не должен быть устойчив. Однако по результатам экспериментальных исследований происходит стабилизация фронта вытеснения

Таким образом целью данной диссертационной работы является изучение неустойчивости границы раздела «углеводородная жидкость-графеновый нанофлюид». Описание механизма устойчивости границы раздела с учетом теплофизических параметров взаимодействия графеновых наночастиц с углеводородными молекулами. Определение управляющих параметров устойчивости фронта вытеснения.

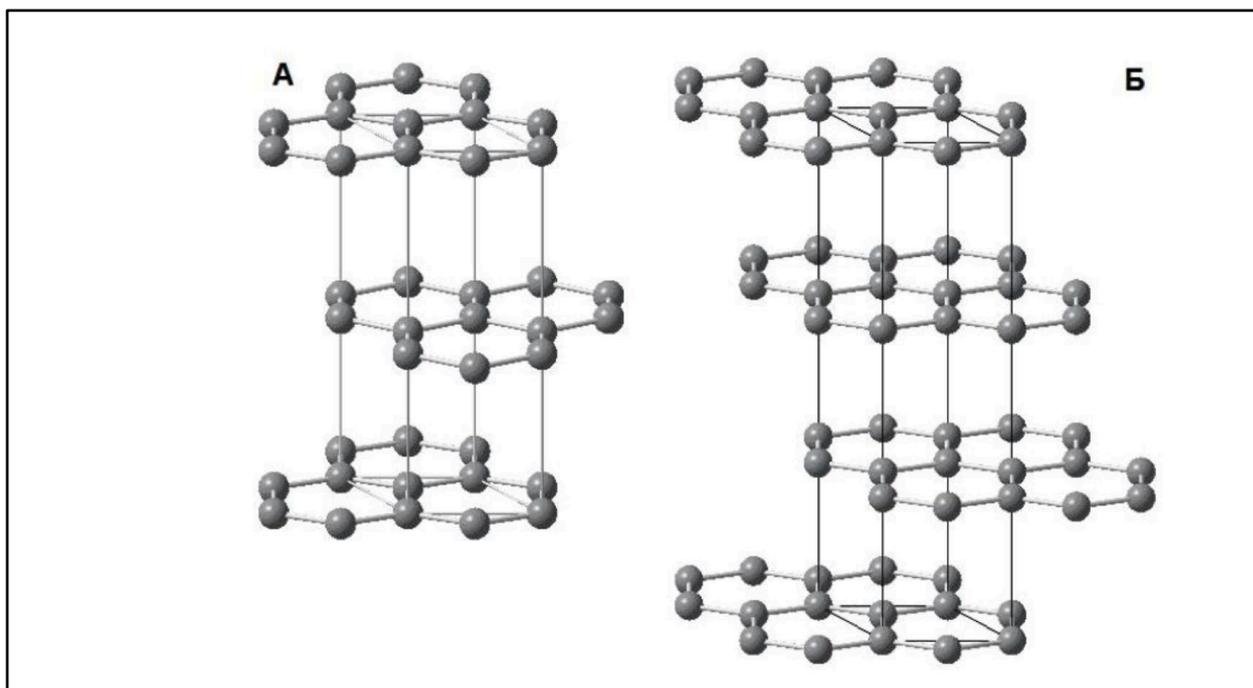
## ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной главе представлены применяемые в работе материалы и методы исследования. В качестве материалов были использованы графеновый наножид, подготовленная нефть и различные углеводороды. Эксперименты проводились как на оригинальных установках, так и на серийных. Использован метод молекулярного-механического моделирования ММ+.

### 2.1 Графен. Определение, методы исследования, свойства, методы синтеза.

Термин "графен" был впервые предложен в 1986 году [71], а затем рекомендован Международным союзом теоретической и прикладной химии [72] как название для одного двумерного слоя атомов углерода, связанного с помощью гибридных  $sp^2$  орбиталей, который возникает в интеркаляционных соединениях графита [73].

Графит — слоистая структура: атомы углерода образуют слои, состоящие из сопряженных шестиугольников. Взаимодействие между слоями осуществляется слабыми Ван-дер-ваальсовыми связями, энергия связи составляет 16 кДж/моль при 15°C. Атомы углерода в слое образуют сетку правильных гексагонов с расстоянием С-С 1.415 Å, энергия связи — 167 кДж/моль при 15°C. Существуют две политипные модификации графита: графит гексагональный с пространственной группой симметрии  $R\bar{6}3m$  и четырьмя атомами в элементарной ячейке, и графит ромбоэдрический, имеющий пространственную группу симметрии  $R\bar{3}m$  и шесть атомов углерода в элементарной ячейке (рис. 2.1) [74,75].



**Рис 2.1** Кристаллическая структура гексагонального (а) и ромбоэдрического (б) графита.

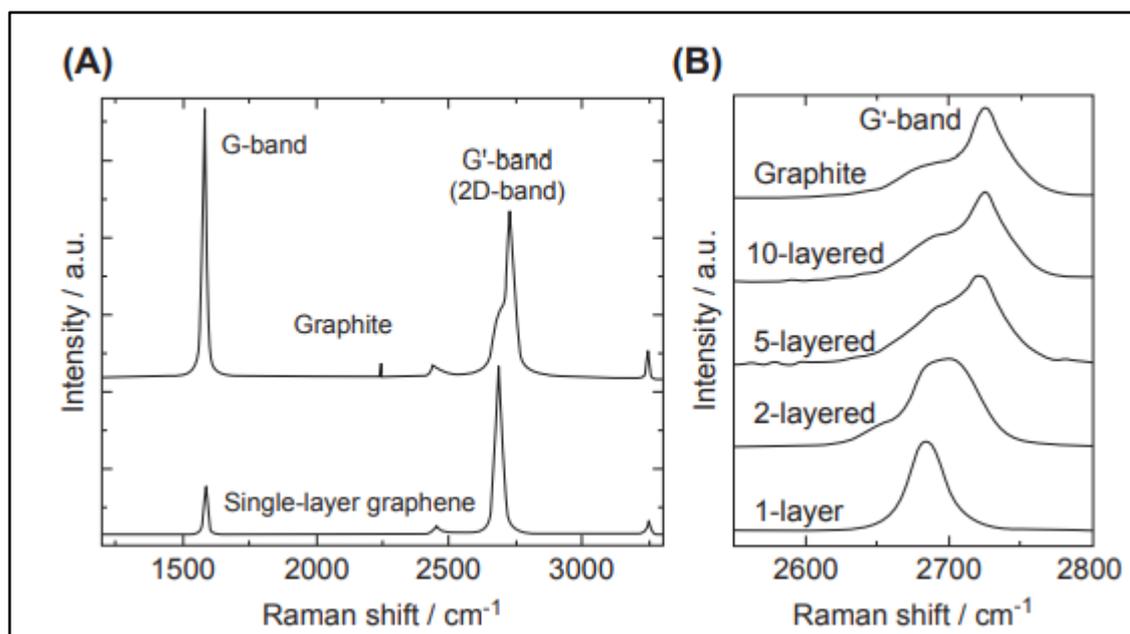
Графен – изолированный слой углерода, состоящий из  $sp^2$  гибридизированных атомов, объединенных С-С связью с облаками  $\pi$ -электронов. С инженерной точки зрения, тонкие чешуйки, состоящие из нескольких слоев атомов углерода, включая однослойный графен, могут быть важны из-за их интересных структурных, химических и физических характеристик. За последнее время вышло множество статей, особенно после того, как в 2010 году Нобелевская премия по физике была присуждена профессорам А. Гейму и К. Новоселову из Манчестерского университета за их новаторские эксперименты в области графена и родственных материалов [76]. Внезапный научный и технологический интерес к графену и связанным с ним материалам вызвал некоторую путаницу в определении и терминологии графена. Предложение относительно номенклатуры двумерных углеродных материалов было представлено в журнале Carbon [77]. Однако в большей части литературы термин "графен" не использовался в соответствии с его строгим определением, т. е. однослойный слой атомов углерода, состоящий из  $sp^2$  гибридных атомов углерода. Некоторые авторы не уделяют достаточного внимания тому сколько слоев уложено в их материалах, хотя и называют их "графеном". Поэтому ввели термины "однослойный графен" (или монослойный графен), "двухслойный

графен" и "многослойный графен" используемые только в отношении материалов, которые имеют подтвержденное количество слоев.

Моделирование взаимодействия графеновых наночастиц с различными веществами обычно проводится методами молекулярной механики [78-91].

Было опубликовано множество обзоров по исследованиям свойств графена: применение в электронике и хранение энергии [92-96], биологическое применение, включая сенсоры [97-104], функционализация, включая образование композитов [105-116], механическое применение [117,118], тепловые свойства [119,120] применение в химических методах увеличения нефтеотдачи [60-69]. Прежде чем перейти к обсуждению методик проведения экспериментов в исследовании и их анализа стоит разобраться в том, какое, количество слоев, способны проявлять уникальные функциональные свойства, характерные для графена, чтобы отличать его от нанографита. Привести доказательство того, что в работе использовался нанофлюид на основе графеновых наночастиц.

На рис. 2.2 сравниваются спектры графита и графеновых наночастиц с различным количеством слоев [121]. Как показано на рис. 2.2а, высокоориентированный пиролитический графит (HOPG), имеет резкую G-полосу и G'-полосу (двумерная полоса). Последняя представлена как распадающаяся на две полосы, G'<sub>1</sub> и G'<sub>2</sub>, с высотой примерно ¼ и ½ от высоты G-полосы, соответственно. С другой стороны, однослойный графен демонстрирует резкий и единый профиль для G- и G' полосы и G' полоса намного уже и четче G-полосы пиролитического графита почти в четыре раза.



**Рис 2.2** Рамановские спектры, измеренные лазером с длиной волны 514 нм для графита и однослойного графена [89]: (А) сравнение графита и однослойного графена, (В) изменение в  $G_0$  -полосе с увеличением числа уложенных слоев [73].

На рисунке 2.2.в показано, что полоса  $G'$  постепенно смещается в более высокое положение, изменяя свой профиль на несимметричный и уменьшает свою интенсивность по сравнению с  $G$ -полосой с увеличением числа уложенных слоев. Ярko выраженный эффект влияния поля на электропроводность, что является характерной особенностью графена. Из рисунка видно, что предельное число слоев, характеризующих графен – 10, или порядка 20 нм.

Ввиду ограниченности в экспериментальном оборудовании в проведенном исследовании использовался другой метод определения графена, а именно рентгеноструктурный анализ (РСА), выполненный на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 (Буревестник, Россия)  $\text{CuK}\alpha$  излучение  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , сцинтилляционный детектор.

суммарная амплитуда рассеяния атомами. Кристалл рассматривают как совокупность атомных рядов, в этом случае дифракцию рентгеновских лучей описывают уравнениями Лауэ (трехмерная решетка):

$$a(\cos\alpha_p - \cos\alpha_0) = p\lambda;$$

$$b(\cos\beta_p - \cos\alpha\beta_0) = q\lambda;$$

$$c(\cos\gamma_p - \cos\gamma_0) = r\lambda,$$

где  $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$  – углы между осями X, Y, Z и направлением первичного пучка;  $\alpha_p, \beta_p, \gamma_p$  углы между осями X, Y, Z и направлением дифрагированного пучка;  $a, b, c$  – периоды решетки вдоль осей X, Y, Z,  $p, q, r$  целые числа;  $\lambda$  – длина волны. Представим кристалл как пространственную структуру, состоящую из параллельных, равноотстоящих друг от друга плоскостей (hkl) [122]. В соответствии с расположением атомов в кристаллической решетке систему параллельных плоскостей можно проводить различным образом, при этом будут различными расстояния  $d_{hkl}$  между соседними плоскостями (hkl). Рассмотрим одну из таких атомных плоскостей и предположим, что на нее падает рентгеновский луч под углом  $\theta$ . Он свободно проникает через слой толщиной в один атом, однако по принципу Гюйгенса происходит частичное отражение луча под тем же углом  $\theta$  (рис). Транслируем это предположение на случай двух параллельных друг другу атомных плоскостей  $P_1$  и  $P_2$ . При заданной величине  $d_{hkl}$  разность хода  $\delta$  между лучами составит:

$$\delta = 2d \sin \theta.$$

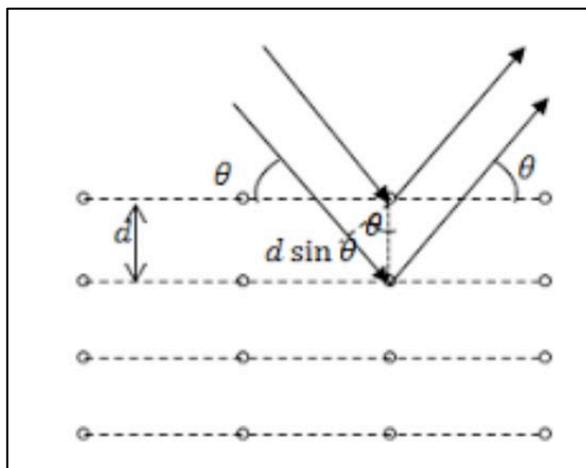


Рис 2.3 Дифракция рентгеновских лучей.

Оба отраженных луча будут усиливать друг друга максимальным образом только в том случае, когда разность хода составляет целое число волн, то есть при условии:

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

где  $\lambda$  — длина волны;  $n$  — целое число.

Это уравнение называют уравнением Вульфа-Бреггов, а угол  $\theta$  — брегговским углом.

При проведении РСА строят зависимость интенсивности силы тока от двойного брегговского угла (рис 2.3). Каждое вещество обладает своим характерным набором пиков на рентгенограмме. Из литературы известно, что графит обладает характерными двойными углами, одним из них является  $2\theta=26^\circ$ . Графит — это слоистая структура, состоящая из слоев графена, по закону Вульфа Бреггов при уменьшении интенсивности тока и уширении и смещении пика (рис 2.4), происходит увеличение межплоскостного расстояния, то есть графит разделится на отдельные элементы с различной толщиной.

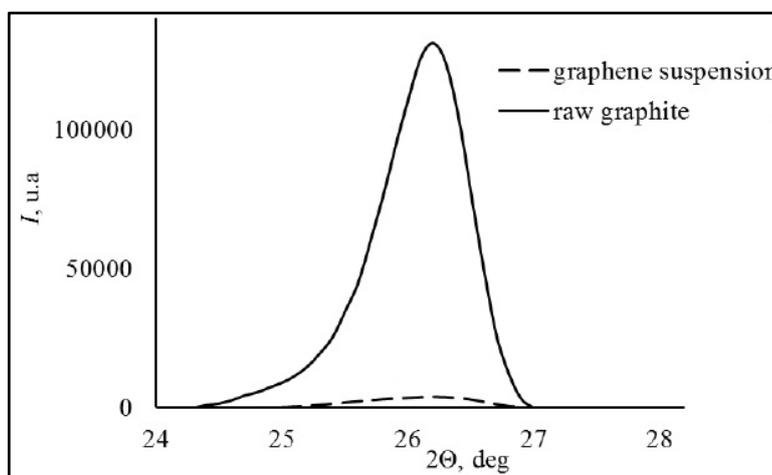


Рис. 2.4 Рентгенограмма графита и графеновых наночастиц пик  $d_{002}$ .

Следовательно, появятся наночастицы графена. Помимо этого, проявятся пики характерные для графена. В 3 главе будут представлены результаты РСА исходного материала и синтезированного нанофлюида.

Таким образом на основе данных РСА проверялось качество изготовленного нанофлюида.

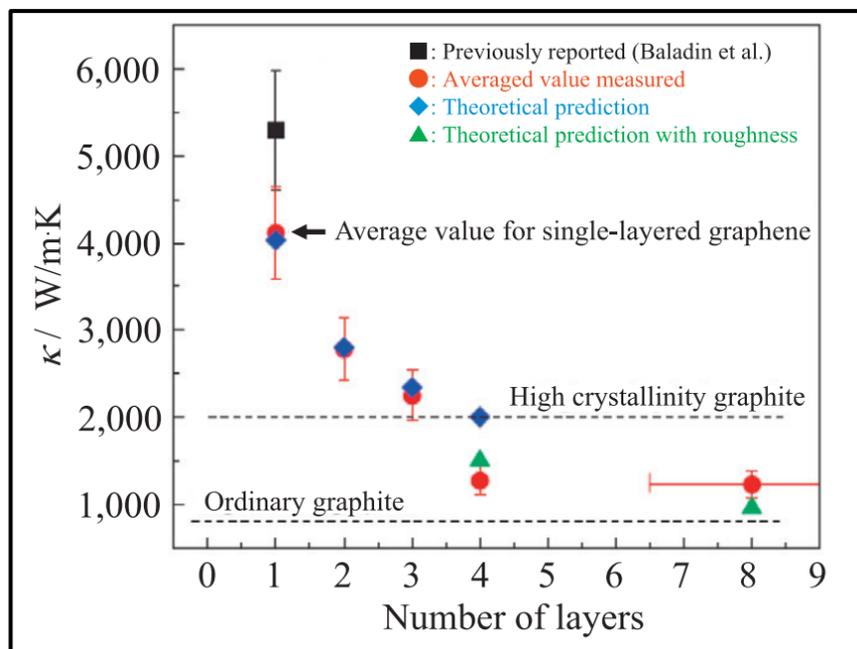
Размер наночастиц измерялся методом атомно-силовой микроскопии на микроскопе Ntegra Aura (NT-MDT). Распределение частиц в объеме флюида определялся на сканирующем электронном микроскопе MIRA3 TESCAN. Изучалась высушенная капля нанофлюида на кремневой подложке.

Далее кратко рассмотрим основные свойства графена, применительно к методам увеличения нефтеотдачи, то есть химические и тепловые.

Химические свойства: графен, привлек внимание как новый углеродный материал для эффективного до извлечения нефти путем адсорбции молекул углеводородов на его поверхности, и его потенциальное применение обсуждалось в различных литературных источниках [73]. Наличие  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между графеновым слоем и адсорбируемым материалом играет доминирующую роль при адсорбции. Кроме того, как графен, так и оксид графена могут быть функционализированы оксидами металлов и органикой для улучшения адсорбционных характеристик, что было рассмотрено в предыдущей главе.

Тепловые свойства: графен обладает чрезвычайно высокими значениями коэффициента теплопроводности  $\alpha$  при комнатной температуре, значительно превышающие 3000 Вт/мК, данные значения были рассчитаны для графена, приготовленного методом механического расщепления, из зависимости температуры от положения G-полосы в микрорамановских спектрах [73]. Однослойные графеновые планарные частицы были отобраны из образцов, полученных механическим расщеплением из объемного графита. Спектры были измерены при комнатной температуре путем внедрения чешуек графена между подложками SiO<sub>2</sub>-Si. Были получены значения  $\alpha$  4840-5300 Вт/мК [73]. Графеновые планарные наночастицы, полученные из высоко ориентированного пиролитического графита (HOPG), также дали очень высокие значения  $\alpha$  - 3080–5150 Вт/мК [73]. Частицы с различным числом слоев (от одного до восьми), приготовленные из объемного графита путем механического расщепления, были размещены между подложек SiO<sub>2</sub>-Si, и для расчета  $\alpha$  была измерена

температурная зависимость G-полосы в спектрах комбинационного рассеяния [73]. Значения коэффициента теплопроводности, измеренные для различных частиц, показаны на рис. 2.5 в зависимости от количества слоев. Они показывают заметную зависимость  $\alpha$  от числа уложенных слоев.

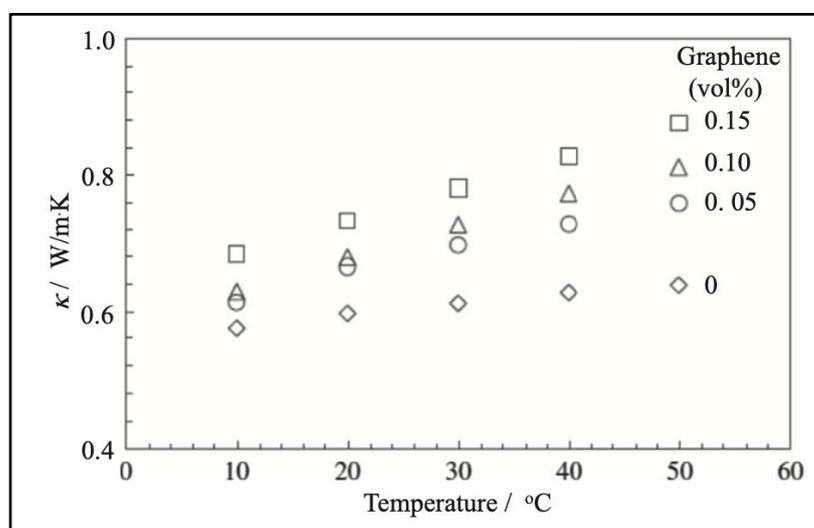


**Рис 2.5** Малослойные графеновые чешуйки зависимость значений  $\alpha$  от количества слоев. Измеренные значения были нормированы на ширину 5 мм [73].

Поскольку коэффициент теплопроводности графеновых частиц зависит от их ширины, измеренные данные были нормированы к ширине 5 мм. Значения коэффициента теплопроводности, измеренные для частиц, состоящих из трех-четырех слоев, были сопоставимы со значениями для высоко ориентированного пиролитического графита, такого как HOPG и киш-графита. Зависимость коэффициента теплопроводности от толщины и хиральности графеновых частиц построены на основе молекулярной динамики [73].

Так как в работе использовался графеновый наножид, а не наночастицы графена далее будут показаны литературные данные по теплофизическим свойствам графенового наножида. Наножид – это коллоидная система, состоящая из базового флюида, в исследование использовалась дистиллированная вода, и диспергированные в ней наночастицы различного типа, в исследовании был использован многослойный графен.

В работе [73] наночастицы графена толщиной 1-5 нм с поперечным размером менее 100 нм были диспергированы в воде с додецилбензолсульфонатом натрия (SDBS) в качестве поверхностно-активного вещества для обеспечения длительной стабильности. Были использованы низкие концентрации графена, т. е. 0,05, 0,1 и 0,15 об%, и коэффициент теплопроводности  $\alpha$  измерялся методом переходной горячей проволоки (THW) при температурах 10–50 °С. Как показано на рис. 2.6,  $\alpha$  нанофлюида увеличивался с увеличением объемной доли графена. При добавлении всего 0,05 об% графена,  $\alpha$  увеличился до 0,67 Вт/мК при 20 С.



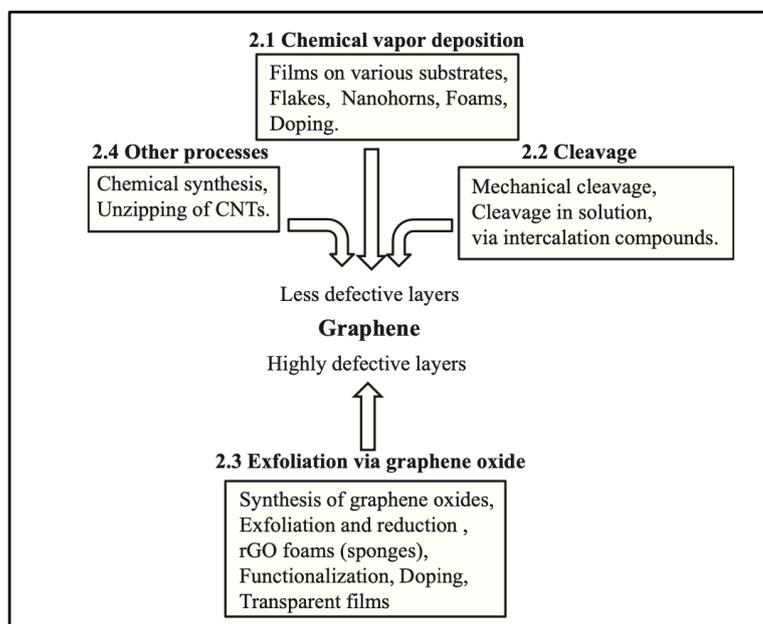
**Рис 2.6** Изменение коэффициента теплопроводности для графенового нанофлюида с температурой в зависимости от количества добавленного графена [73].

Полученные результаты показывают, насколько эффективен графен в повышении коэффициента теплопроводности  $\alpha$  нанофлюидов на водной основе.

Таким образом за счет своих уникальных свойств, графеновый нанофлюид, может быть использован как агент в технологиях доизвлечения нефти путем заводнения.

Процесс получения графена классифицируется на два метода: сверху вниз «top down» и снизу вверх «bottom up». В методах сверху вниз порошок графита разделяется на графеновые хлопья путем механического расщепления кристаллического графита или отшелушивания оксида графита, полученного из графита в условиях сильного окисления с последующим восстановлением.

Первый процесс (расщепление) имеет гораздо меньшую вероятность внесения структурных дефектов в получаемые графеновые хлопья (листы), в отличие от второго процесса (окисление, отшелушивание и восстановление), который вносит различные структурные дефекты, связанные с определенным количеством функциональных групп, содержащих кислород. В методах снизу вверх графеновые пленки получают путем химического осаждения из паровой фазы (CVD) различных углеводородных газов на различных подложках, что может привести к высокому структурному совершенству, хотя при этом трудно получить большое количество графеновых пленок. На рисунке 2.7 приведена диаграмма применяемых в промышленности методов синтеза графена.



**Рис 2.7.** Схема синтеза графеновых наночастиц [73].

В работе применялся синтезированный графен методом ультразвукового расщепления порошка естественного графита.

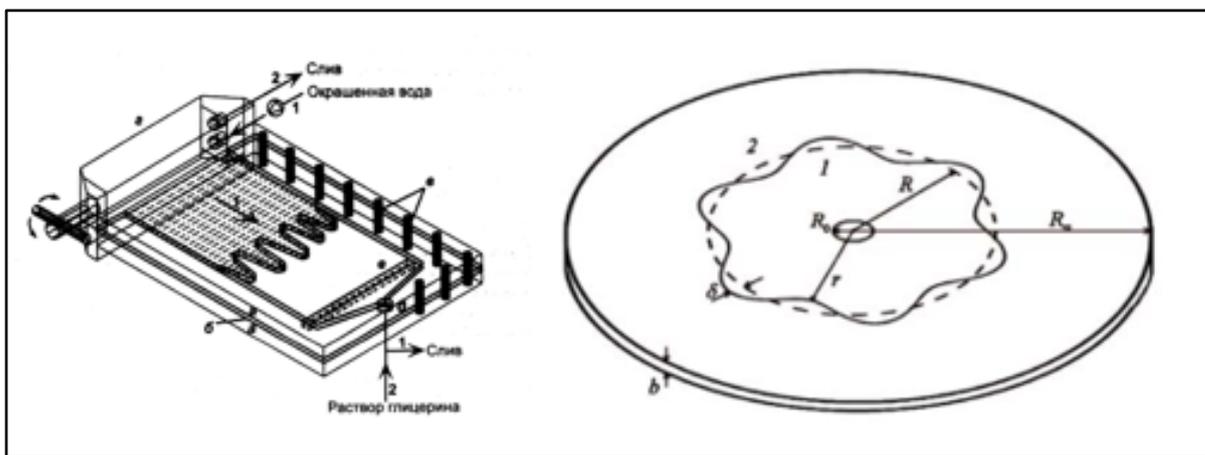
Для получения графенового наножидкого диспергатора был использован ультразвуковой диспергатор МЭЛФИЗ МЭФ93. Синтез производится в течение 180 минут (время подобрано эмпирически) ультразвукового воздействия на наножидкий диспергатор в качестве базового раствора использовалась дистиллированная вода без добавления ПАВ. Качество получаемого наножидкого диспергатора оценивалось при помощи спектрофотометра КФК 3 по коэффициенту пропускания и оптической плотности в различные промежутки времени после синтеза: 1 час 24 часа 72 часа 168 часов.

## 2.2 Существующие модели потери устойчивости в радиальной ячейке Хеле-Шоу.

Первое упоминание о камере, состоящей из двух стекол с узким воздушным зазором между ними, указано в работе английского механика Хеле-Шоу [123]. В установке демонстрировались примеры двумерного течения вокруг препятствий различной конфигурации, плоскопараллельной пластины шара и т. д. При размерах воздушного зазора много меньше диаметра кольца течение существенно ламинарное и относительно простое для математического описания. В работе [123] показано, что скорость в центре ячейки и скорость, усредненная по толщине ячейки  $b$ , пропорциональна приложенному градиенту давления  $s$  коэффициентом пропорциональности  $b^2/12\mu$ , где  $\mu$  - вязкость жидкости. Эта закономерность позволяет провести аналогию между течением жидкости в ячейке Хеле-Шоу и потоками в пористой среде, так как математическая связь между скоростью и градиентом давления аналогична экспериментально установленному закону Дарси для пористой среды, где коэффициентом пропорциональности является отношение проницаемости среды к вязкости жидкости [123].

Формирование и эволюция динамических структур (вязких пальцев) — это исключительная область нелинейной феноменологии. Особый практический и теоретический интерес представляет гидродинамическое формирование неустойчивости на растущей границе раздела двух жидкостей. Одной из наиболее изученных систем формирования неустойчивости такого типа является задача Саффмана-Тейлора [124] она рассматривает движение двух вязких несмешивающихся жидкостей в ячейке Хеле-Шоу. Когда жидкость с низкой вязкостью вытесняет жидкость с более высокой вязкостью, граница раздела между ними становится неустойчивой и деформируется, что вызывает возникновение «вязких пальцев» [125].

Эксперименты и теория сосредоточены на двух основных геометриях ячейки: прямоугольная и радиальная (рис 2.8.).

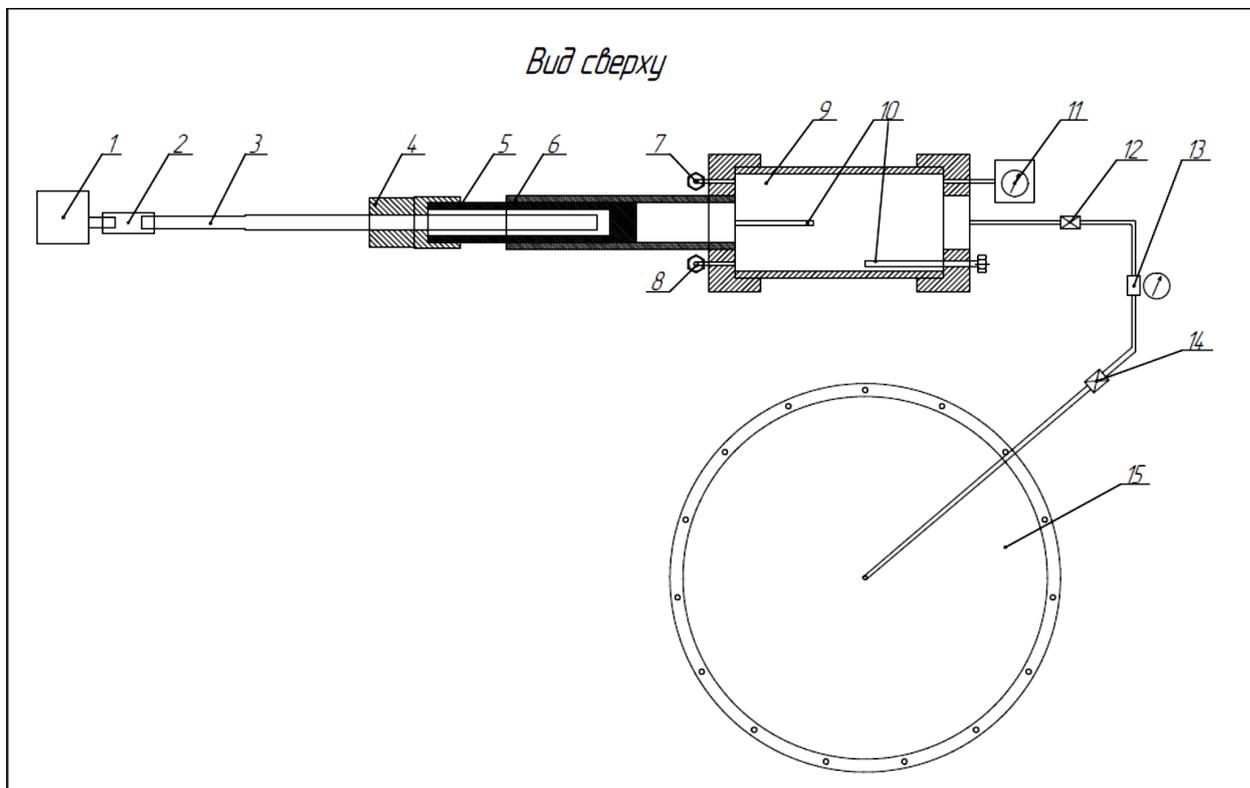


**Рис 2.8** Два варианта геометрии ячейки Хеле-Шоу: прямоугольная и радиальная.

В прямоугольных ячейках невозмущенная граница раздела прямая, а невозмущенный поток однороден и параллелен стенкам ячеек. В радиальном случае невозмущенная граница круговая, при этом менее вязкая жидкость перекачивается в более вязкую в одной точке и поток направляется радиально наружу. Для обеих ситуаций начальное развитие неустойчивости границы раздела соответствует предсказаниям линейной теории устойчивости. После начального деформирования поверхности, по мере роста неустойчивых мод возмущения становятся связанными на слабо нелинейной стадии эволюции. Наконец, система эволюционирует до сложной поздней стадии, характеризующейся образованием пальцеобразных структур, в которых доминируют нелинейные эффекты. В рассмотренной задаче определяющим параметром устойчивости фронта вытеснения выступает соотношение вязкостей вытесняемого и вытесняющего флюида. Данная модель не дает однозначного ответа на вопрос почему при соотношении вязкости графенового нанофлюида и нефти меньше 1 фронт вытеснения устойчив. Ответ на данный вопрос возможно получить с учетом термодинамических процессов взаимодействия графеновых наночастиц с компонентами нефти на границе раздела сред.

### 2.3 Описание установки и методики проведения экспериментов по визуальному наблюдению фронта вытеснения в ячейке Хеле-Шоу.

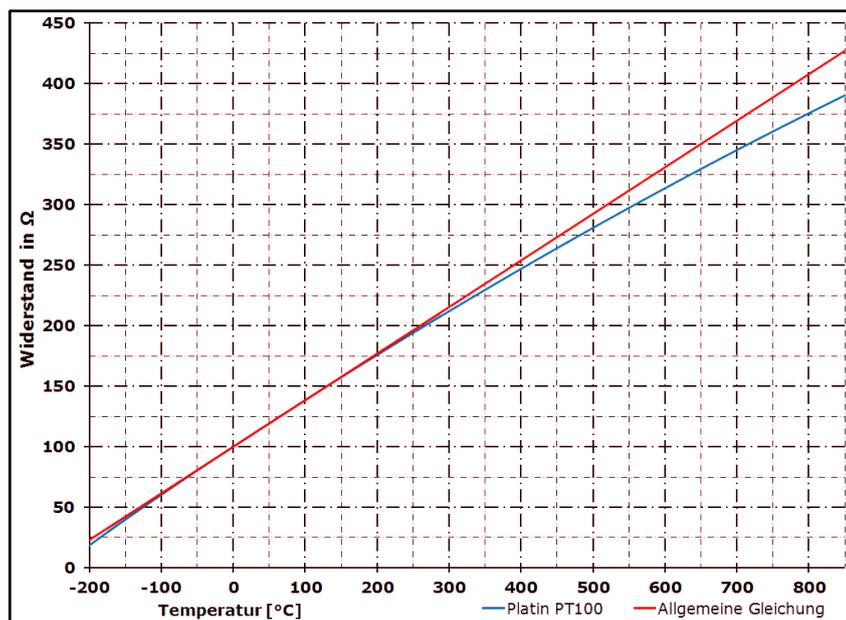
Схема экспериментальной установки показана на рисунке 2.9. (вид сверху).



**Рис 2.9.** Схема оригинальной установки по изучению фронта вытеснения в радиальной ячейке Хеле-Шоу.

Устройство содержит шаговый двигатель 1 (ШД) NEMA 23 St 57-56, управляемый микроконтроллером atmega328P, вращательное движение вала через муфту 2 передается на винт 3 шарико-винтовой передачи (ШВП) 1204, преобразуя вращательное движение вала в поступательное движение гайки ШВП 4, жестко связанной с поршнем 5 насоса 6, который герметично соединен с емкостью 9, заполненной наножидом (на рисунке не показан). Испытуемый наножид подавался в емкость 9 через кран подачи 7. Защита системы от неконтролируемого роста давления осуществляется сбросным клапаном 8. Также, через клапан 8 производился сброс давления по завершению испытания. Для контроля температуры в емкости 9 установлены два термометра сопротивления ДТС134-РТ100.В3.300/1 10 материал чувствительного элемента

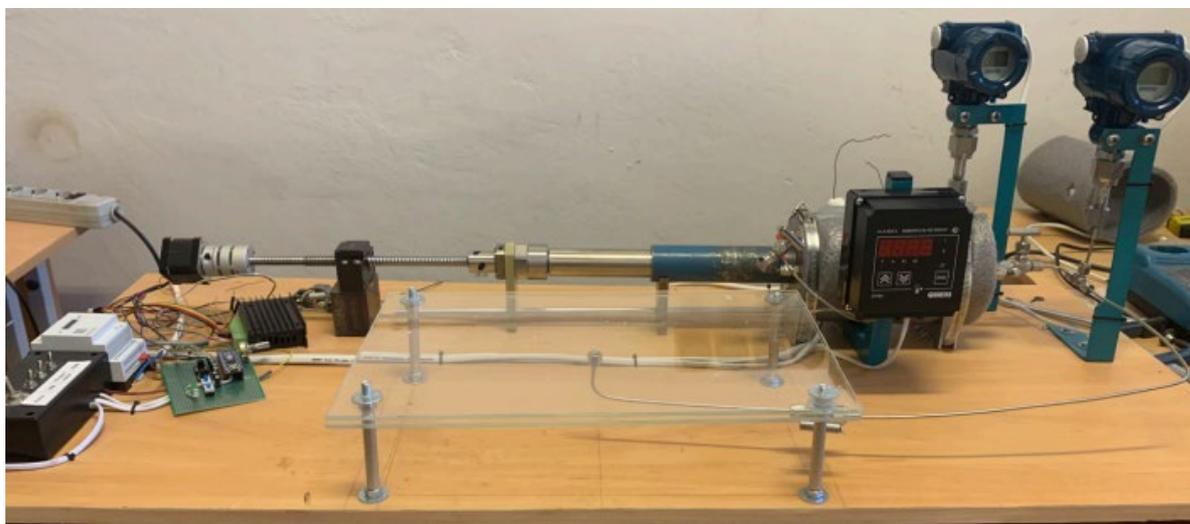
платина регистрируемая температура  $-60 \dots +250 \text{ }^\circ\text{C}$  с температурной характеристикой РТ 100 (рисунок 2.10).



**Рис. 2.10** Номинальная статическая характеристика датчика температуры ДТС134-РТ100.3.300/1.

Выбор термометров сопротивления обусловлен более низкой температурной инерцией в диапазоне исследуемых температур по сравнению с термопарами. Контроль давления в системе «насос-емкость» обеспечен датчиком давления ПД 100И-ДА2,5-115-0,5-2 параметры датчика Верхний предел измерений – от 0,01 до 4,0 Мпа; тип измеряемого давления – абсолютное (ДА); диапазон температур измеряемой среды:  $-40 \dots +100 \text{ }^\circ\text{C}$ ; класс точности 0,5 %. Регулирование расхода нанофлюида осуществлялось игольчатым краном 12, расположенном на трубной магистрали, герметично соединяющей емкость 9 и радиальную ячейку Хеле-Шоу 15, и датчиком давления 13, расположенным за краном 12. По разнице давления в датчиках 11 и 13, расположенных до и после крана 12, определялся расход испытуемого нанофлюида. Далее нанофлюид с заданным расходом через кран 14 подается по трубной магистрали в центральное отверстие радиальной ячейки Хеле-Шоу 15, заполненной нефтью. В устройстве в целом, заданный режим закачки и геометрия ячейки моделируют закачку вытесняющего агента в нагнетательной скважине. Кроме того, для приближения к температурному режиму призабойной зоны нагнетательной скважины

предусмотрена система подогрева испытуемого агента и трубопровода его подачи в ячейку 15, что позволяет организовать визуальный контроль фронта вытеснения и определения критического давления прорыва при различных температурах. Подогрев жидкого агента в емкости 9 осуществлялся спиральным трубчатым нагревателем 16, установленным внутри емкости 9. Емкость 9, трубопроводная магистраль подачи агента в ячейку 15 подогреваются спиралью, нихромовой проволокой, намотанной по всей длине по внешнему диаметру емкости 9 и трубной магистрали, подключенной к внешнему источнику питания (на рисунке не показана). Поверх спирали нанесен негорючий теплоизоляционный материал из каолиновой ваты. Температура в емкости регистрируется термометрами сопротивления 10, разнесенными по объему емкости 9. Ячейка 15, заполненная испытуемой нефтью, помещается в суховоздушный термостат и подогревается до температуры, приближенной к температуре нефти продуктивного пласта конкретного испытуемого месторождения. Фотография собранной установки представлена на рисунке 2.11.



**Рис 2.11** Фотография собранной установки.

Перед проведением измерений в ячейку 15 закачивается нефть, термостатированная в суховоздушном термостате. Прогревается испытуемый жидкий вытесняющий агент до температуры проведения эксперимента (наножидкость с графеновыми наночастицами), параллельно прогреваются емкость 9 и трубная магистраль подачи жидкости в ячейку 15. Через систему закачки 7

производится заполнение системы. Далее проводилась термостабилизация системы в течение трех часов. Затем выполнялась прокачка системы без ячейки 15 порциями жидкого агента по 150-250мл, что соответствует объему ячейки 15. На следующем этапе нагнетается давление в датчике 11, открывается кран 12 и по разнице давлений в датчиках 11 и 13 регулируется расход. Затем открывается кран 14, подключается ячейка 15 и проводится инструментальное измерение параметров давления, температуры и видеосъемка фронта вытеснения в ячейке 15. Постепенно увеличивают давление нагнетания (при постоянном расходе) до прорыва фронта вытеснения. По завершению опыта выполнялся анализ фото-видеоматериалов для определения критического радиуса и давления прорыва.

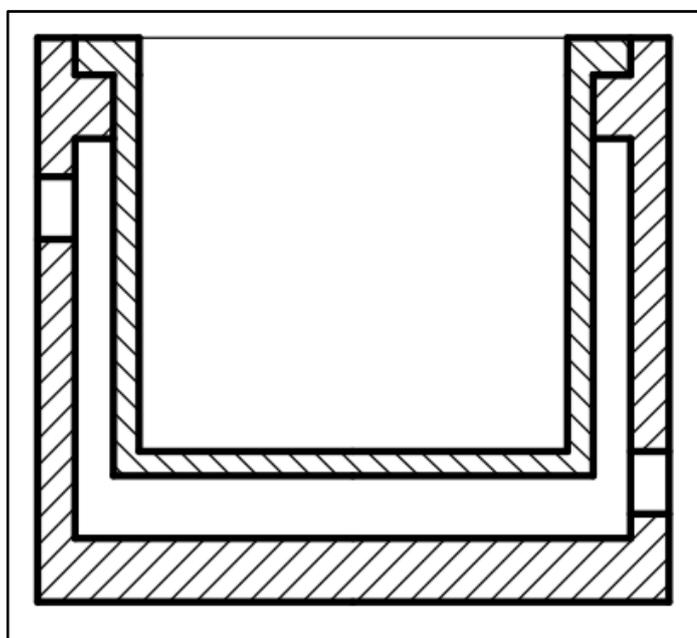
Для оценки достоверности результатов, получаемых на оригинальной установке, были проведены эксперименты на серийной установке ПИК-ОФМ/ЭПЗ, предназначенной для исследования фильтрационно-емкостных свойств и электрических свойств керна, с использованием методики, рекомендуемой ОСТ 39-235-89. Вытеснение проводилось на образцах карбонатных кернов Волго-Уральского нефтегазоносной провинции, имеющих пористость 13% и насыщенные промысловой нефтью с вязкостью  $\eta - 4,08$  мПа·с и плотностью  $\rho - 838$  кг/м<sup>3</sup>. В опытах использовались три образца керна диаметром 30 мм и высотой 30мм с проницаемостью  $K - 53,4; 35,3; 28,0$  мД и объемом пор  $V_{por} - 3,170; 3,381; 3,976$  см<sup>3</sup>. На первом этапе проводилось вытеснение водой, на втором этапе прокачивали 4 поровых объема нанофлюида на тех же кернах без повторной пробоподготовки.

#### **2.4 Описание установки и методики проведения экспериментов по изучению зависимости скорости роста пленки от температуры нанофлюида.**

Для изучения изменений на межфазной границе «углеводород — ГНФ» была сконструирована установка, изображенная на рис. 2.12.



**Рис 2.12** Фотография экспериментальной установки: 1 — теплоизолированная чаша, соединенная с жидкостным термостатом; 2 — видеомикроскоп UCMOS05100KPA; 3 — тепловизионная камера FLIR X6400sc/.



**Рис.2.13** Схема камеры.



**Рис. 2.14** Фотография изготовленной камеры.

*Таблица 1 параметры тепловизионной камеры FLIR X6400sc*

<b>Точность</b>	$\pm 2\%$ от показания
<b>Тепловая чувствительность</b>	$< 0,06$ °C при $+ 30$ °C
<b>Пространственное разрешение</b>	0,33 мрад
<b>Размер одного детектируемого объекта</b>	0.33 мм

Регистрация процесса взаимодействия углеводорода и графенового нанофлюида производилась видеомикроскопом UC MOS05100KPA (Альтами, Россия) параметры представлены в таблице 2.

Таблица 2 параметры видеомикроскопа UCMOS05100KPA

<b>Устройство приема изображения</b>	Artina MT9P001 CMOS(Color)
<b>Режим сканирования</b>	Прогрессивный
<b>Максимальное разрешение</b>	2592 x 1944 (примерно 5,040,000 пикселей)
<b>Диагональ матрицы</b>	1/2.5'' (5.70мм(Н) x 4.28мм(V), диагональ 7.13мм)
<b>Размер пикселя</b>	2.2μm x 2.2μm
<b>Чувствительность</b>	0.53v/luxsec(550nm)
<b>Спектральный диапазон</b>	380650nm (IRфильтр)
<b>Видео формат и Частота кадров</b>	5fps 2592 x 1944, 18fps 1280 x 960, 60fps 640 x 480

Методика проведения эксперимента: на первом этапе в теплоизолированную камеру, соединенную с жидкостным термостатом, наливается подготовленный графеновый нанофлюид. Затем система термостатируется. Температура, при которой изучалось образование переходной области, выбиралась от 0 до 60 °С с шагом 5 °С. Углеводород также предварительно термостатировался при той же температуре. На втором этапе в чашу при помощи дозатора наливался углеводород. Далее при помощи видеомикроскопа велась запись процесса образования микрогетерофазного состояния на межфазной границе «октан — ГНФ».

В качестве модели нефти был выбран химически чистый n-октан. Выбор данного углеводорода (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>) был продиктован методикой эксперимента по созданию и изучению микрогетерофазного состояния с последующим математическим описанием данного явления.

## 2.5 Методика моделирования молекулярного взаимодействия графена и углеводородных молекул.

### 2.5.1 Метод молекулярного-механического моделирования ММ+

Для изучения молекулярного взаимодействия графенового листа и углеводородных молекул в данном исследовании применялось молекулярно-механическое моделирование с использованием метода ММ+. Суть метода заключается в нахождении такого относительного расположения атомов в моделируемой структуре, при котором полная энергия взаимодействия минимальна. В этом методе полная энергия связей  $E_{\text{MM+}}$  это сумма:

$$E_{\text{MM+}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{bondangl}} + E_{\text{dihedral}} + E_{\text{vanderWaals}} + E_{\text{electrostatic}}. \quad (2.1)$$

Энергия удлинения связана с деформацией связи при отклонении ее длины от равновесной – выражается уравнением:

$$E_{\text{bond}} = \alpha_0 \sum_{\text{bonds}} \alpha_1 (r - r_0)^2 + \alpha_2 (r - r_0)^3 + \alpha_3 (r - r_0)^4. \quad (2.2)$$

Энергия изгиба описывает изменение угла  $\theta$  между 2 связями связывающих три атома:

$$E_{\text{bondangle}} = b_0 \sum_{\text{angles}} b_1 (\theta - \theta_0)^2 + b_2 (\theta - \theta_0)^4. \quad (2.3)$$

Энергия скручивания задается углом  $\varphi$  между плоскостями, проведенными через пары связей, связывающих 4 соседних атома:

$$E_{\text{dihedral}} = \sum_{\text{dihedral}} c_1 (1 + \cos \varphi) + c_2 (1 + \cos 2\varphi) + c_3 (1 + \cos 3\varphi). \quad (2.4)$$

Энергию ван-дер-ваальсового взаимодействия вычисляют как сумму парных взаимодействий атомов, не связанных ковалентными связями:

$$E_{\text{vanderWaals}} = \sum_{ij} \left[ \frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} \right]. \quad (2.5)$$

Энергию электростатического взаимодействия находили как сумму всех энергий электростатических взаимодействий атомов, не связанных ковалентно (диполь-дипольное, заряд-зарядовое, заряд дипольное):

$$E_{\text{electrostatic}} = \sum_{ij} \left[ \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} \right]. \quad (2.6)$$

Существующие методы молекулярной механики такие как MM+, AMBER, BIO+, MM2, OPLS имеют поправочные коэффициенты в уравнениях 2.2–2.6 пригодные для определенных моделей. В нашем случае при моделировании взаимодействия графенового листа с углеводородными молекулами корректным будет являться метод MM+ [78-91].

В данном методе молекулярной механики MM+, уравнения 2.2–2.6 имеют следующий вид:

$$E_{\text{bond}} = 143.88 \sum_{\text{bonds}} \frac{1}{2} K_r (r - r_0)^2 [1 + CS(r - r_0)], \quad (2.7)$$

$$E_{\text{bondangle}} = 0.043828 \sum_{\text{angles}} \frac{1}{2} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 [1 + SF(\theta - \theta_0)^4], \quad (2.8)$$

$$E_{\text{dihedral}} = \sum_{\text{dihedral}} \frac{V_1}{2} (1 + \cos \varphi) + \frac{V_2}{2} (1 + \cos 2\varphi) + \frac{V_3}{2} (1 + \cos 3\varphi), \quad (2.9)$$

$$E_{\text{dipole}} = 14.394 \epsilon \sum_{ij} \mu_i \mu_j \left[ \frac{\cos \chi - 3 \cos \alpha_i \cos \alpha_j}{R_{ij}^3} \right], \quad (2.10)$$

$$E_{\text{vanderWaals}} = 336.176 \sum_{ij \in \text{vdW}} \epsilon_{ij} (2.9 \times 10^5 \exp(-12.5 \rho_{ij}) - 2.25 \rho_{ij}^{-6}). \quad (2.11)$$

где  $\rho_{ij} = \frac{R_{ij}}{r_{ij}^*}$ . При  $r_{ij} \leq 3.311$  уравнение 2.15 принимает вид:

$$E_{\text{vanderWaals}} = 336.176 \sum_{ij \in \text{vdW}} \epsilon_{ij} \rho_{ij}^{-2}. \quad (2.12)$$

Методами молекулярной механики в работе выполнялась геометрическая оптимизация изучаемых молекулярных нанокластеров, т. е. находилось такое относительное расположение молекул углеводородов относительно графенового листа, при котором наблюдается минимум полной энергии связей  $E_{\text{MM+}}$ .

## 2.5.2 Методика молекулярного моделирования

Молекулярно-механическое моделирование производилось с помощью программного пакета HYPER CHEM V6.0.1 Молекулярное моделирование

наноструктурированных кластеров из молекул углеводородов и графенового листа предполагает несколько этапов.

На первом этапе моделирования были рассчитаны структуры отдельных молекул углеводородов. В работе были использованы молекулы n-алканов: n-гексан ( $C_6H_{14}$ ), n-октан ( $C_8H_{18}$ ) и n-декан ( $C_{10}H_{22}$ ).

На втором этапе моделировалась структура графенового листа. В качестве модели использовалась круглая модель различных размеров (рис 2.15) с количеством атомов углерода 24, 54, 96, 150 и 216. Далее определялась оптимальная структура методом сравнением удельной энергии оптимизированной структуры (подходящей выбиралась с минимумом энергии).

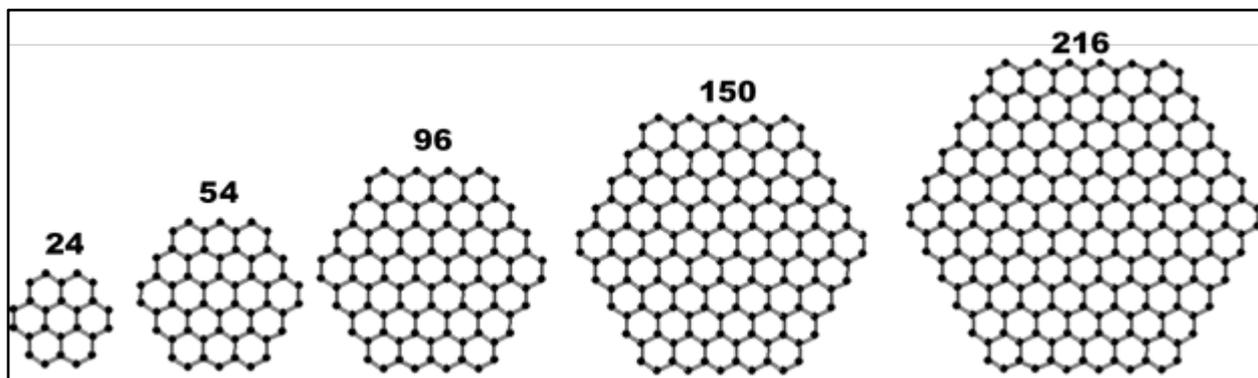
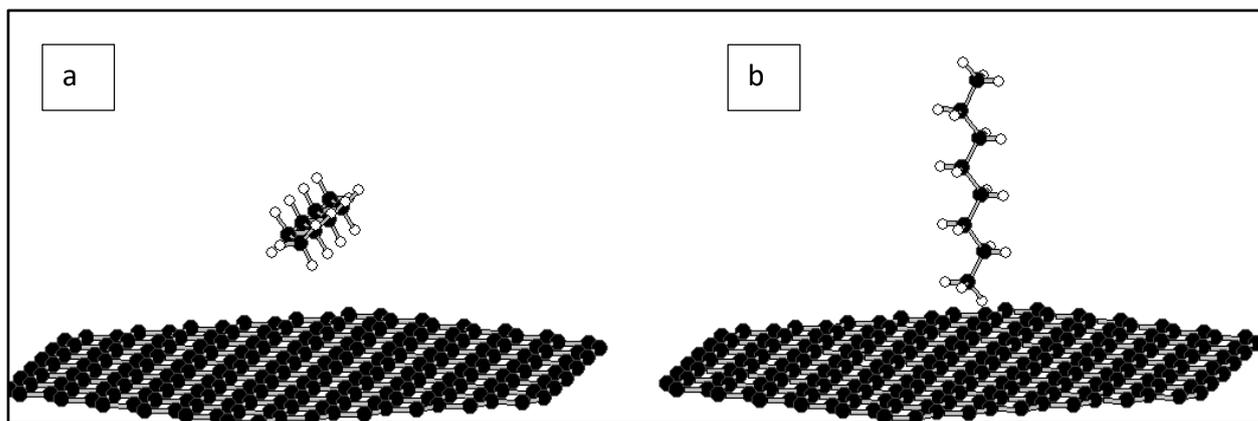


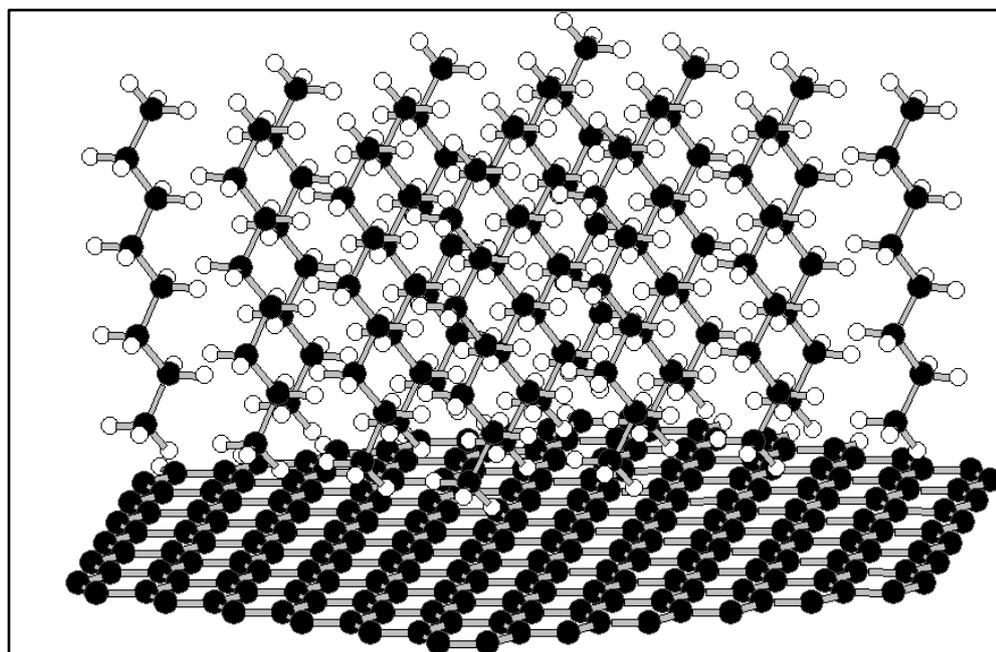
Рис. 2.15 Модели графенового листа.

На следующем этапе моделировалось взаимодействие графенового листа с одиночной молекулой углеводорода. Предполагается различное начальное положение углеводородной молекулы: вертикальное и горизонтальное (рис.2.16).



**Рис. 2.16** Модель взаимодействия графенового листа с углеводородом а) горизонтальное расположение углеводорода; б) вертикальное расположение углеводорода.

На заключительном этапе моделировалось взаимодействие группы молекул *n*-алканов с графеновым листом. В данной модели были использованы молекулярные модели, включающие от 4 до 16 атомов (рис. 2.17). После оптимизации геометрии кластера определяются геометрические характеристики: структура кластера; расстояние между молекулами углеводородов; расстояния между графеновым листом и углеводородными молекулами.



**Рис. 2.17** Модель кластера из 16 молекул октана на поверхности графена

На каждом этапе определяется энергия взаимодействия  $E_{MM+}$ .

## **Выводы по второй главе.**

В данной главе были описаны основные материалы, применяемые в исследовании: графен метод синтеза, метод оценки качества наночастиц и нанофлюида; нефть ее основные свойства; керны их петрофизические характеристики и химически чистый октан.

Описаны параметры оригинальных установок применяемые устройства и датчики их метрологические характеристики. Представлены методики проведения экспериментов, а также указана серийная установка по изучению фильтрационно-емкостных свойств кернов и государственный стандарт, по которому проводилось исследование.

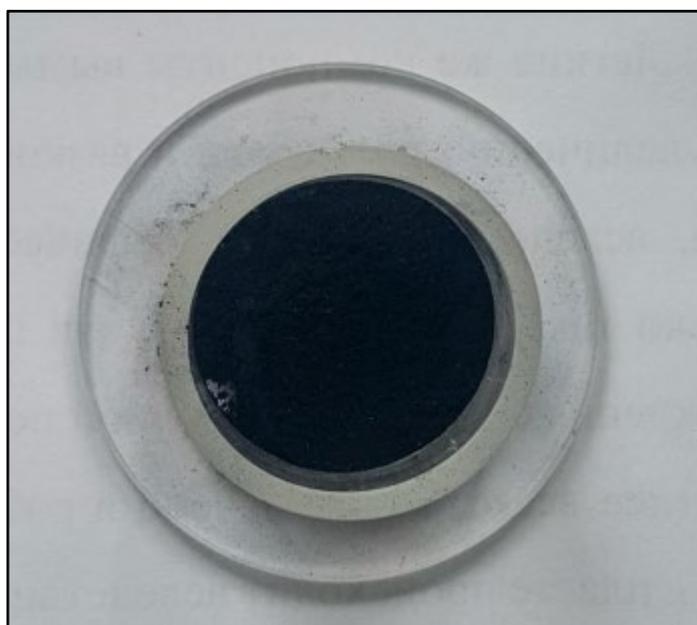
Представлены применяемые в исследовании методы численного моделирования, программное обеспечение, которое использовалось для моделирования. Показаны этапы проведения моделирования.

## ГЛАВА 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В данной главе показаны основные результаты синтеза графенового наножлюида и результаты проведенных в исследовании экспериментов, оборудование и методики исследования описаны в предыдущей главе.

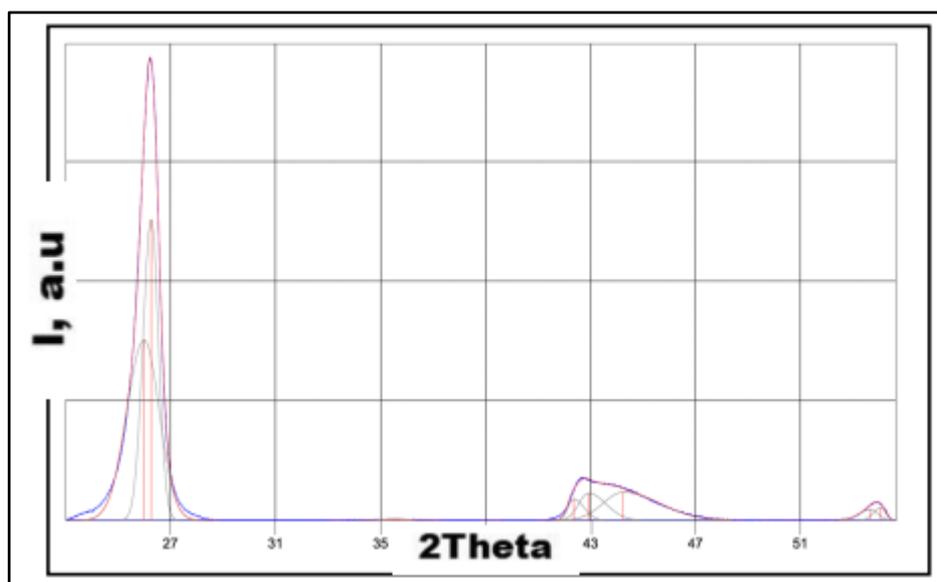
### 3.1 Результаты синтеза графенового наножлюида.

В работе исследуются фундаментальные вопросы взаимодействия графеновых наночастиц и углеводородов. Для проведения опыта был необходим графеновый наножлюид. Методика синтеза описана в главе 2. Графит был взят в естественной модификации (природный графит). Для снижения уровня примесей и количества дефектов порошок был отожжен в печи Таманна при температуре 1000°C и последующем быстром охлаждении в дистиллированной воде, которая была выпарена в вакуумной печи при температуре 150°C и разряжении 0,6 кг/см<sup>2</sup>. На рисунке 3.1 показан снимок порошка графита перед его смешиванием с дистиллированной водой.



**Рис. 3.1** Фотография исходного порошка графита после подготовки к синтезу графена.

На рисунке 3.2 показаны РСА спектры исходного порошка графита



**Рис. 3.2** рентгеноструктурные спектры исходного порошка графита.

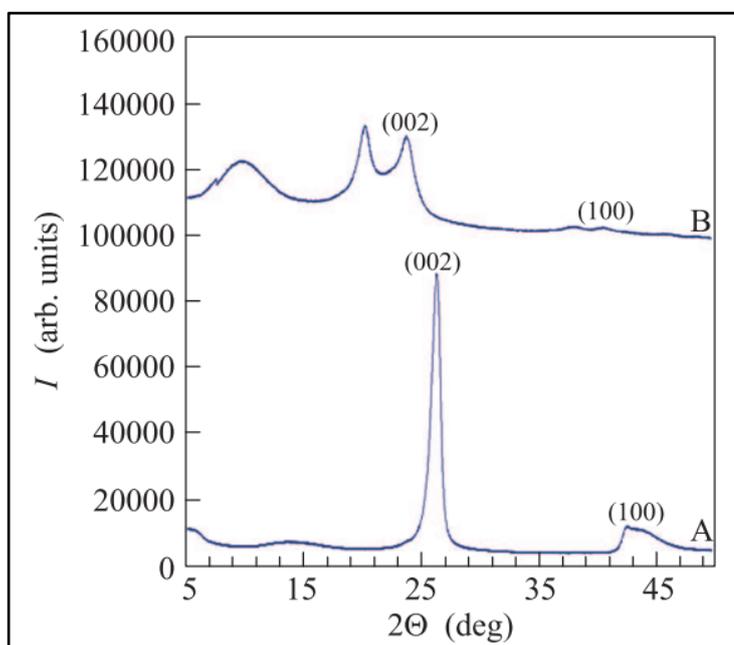
Как видно из спектров исходный порошок обладает характерными для графита спектрами  $2\theta=27^\circ$ , а также малым количеством примесей.

Затем порошок графита был засыпан в камеру синтеза, запалённую дистиллированной водой. Время диспергирования подбиралось эмпирически и составило 240-300 минут. В результате синтеза был получен графеновый нанофлюид изображений на рисунке 3.3.



**Рис 3.3** фотография синтезированного графенового нанофлюида. [126]

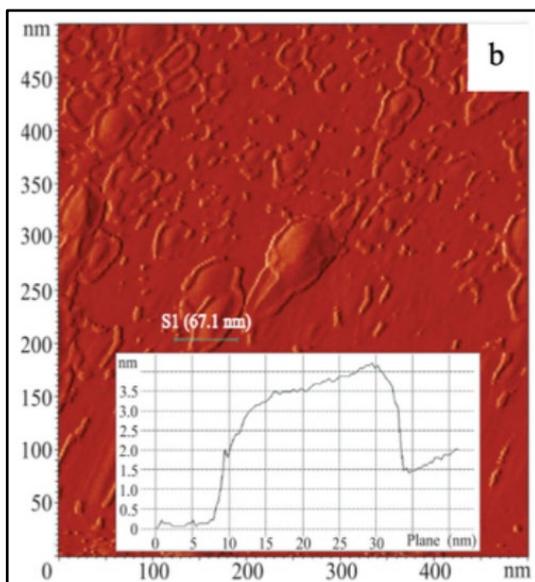
После синтеза нанофлюид был исследован на наличие графеновых наночастиц рентгеноструктурным анализом, результаты показаны на рисунке 3.4.



**Рис 3.4** Рентгенограмма углеродного материала: А – исходный графит; В – углеродный материал из графеновой суспензии.

Из спектров видно уменьшение амплитуды пика  $2\theta=27^\circ$ , что свидетельствует об увеличении межплоскостного расстояния между кристаллитами, то есть расщеплению графита на отдельные графеновые чешуйки.

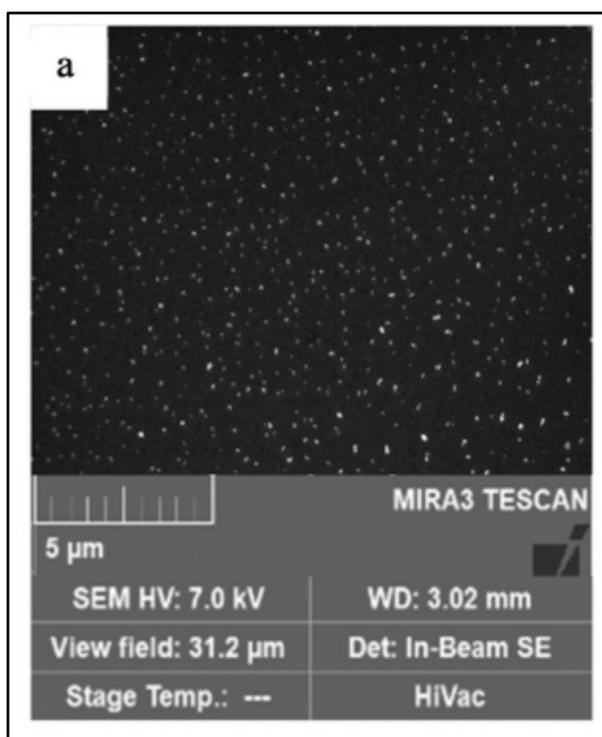
Размер и форма графеновых наночастиц были исследованы методом АСМ, результаты показаны на рисунке 3.5.



**Рис. 3.5** АСМ снимок синтезированных графеновых наночастиц [127].

На снимках вставка это измерение профиля наночастицы вдоль зеленой линии. Толщина наночастицы около 4 нанометров это многослойный графен с количеством слоев от 1 до 10 [73]. Латеральный размер наночастиц 25 -35 нанометров.

Распределение наночастиц в нанофлюиде определялось методом сканирующей электронной микроскопии, высушенной капли нанофлюида на кремниевой подложке, результаты представлены на рисунке 3.6.



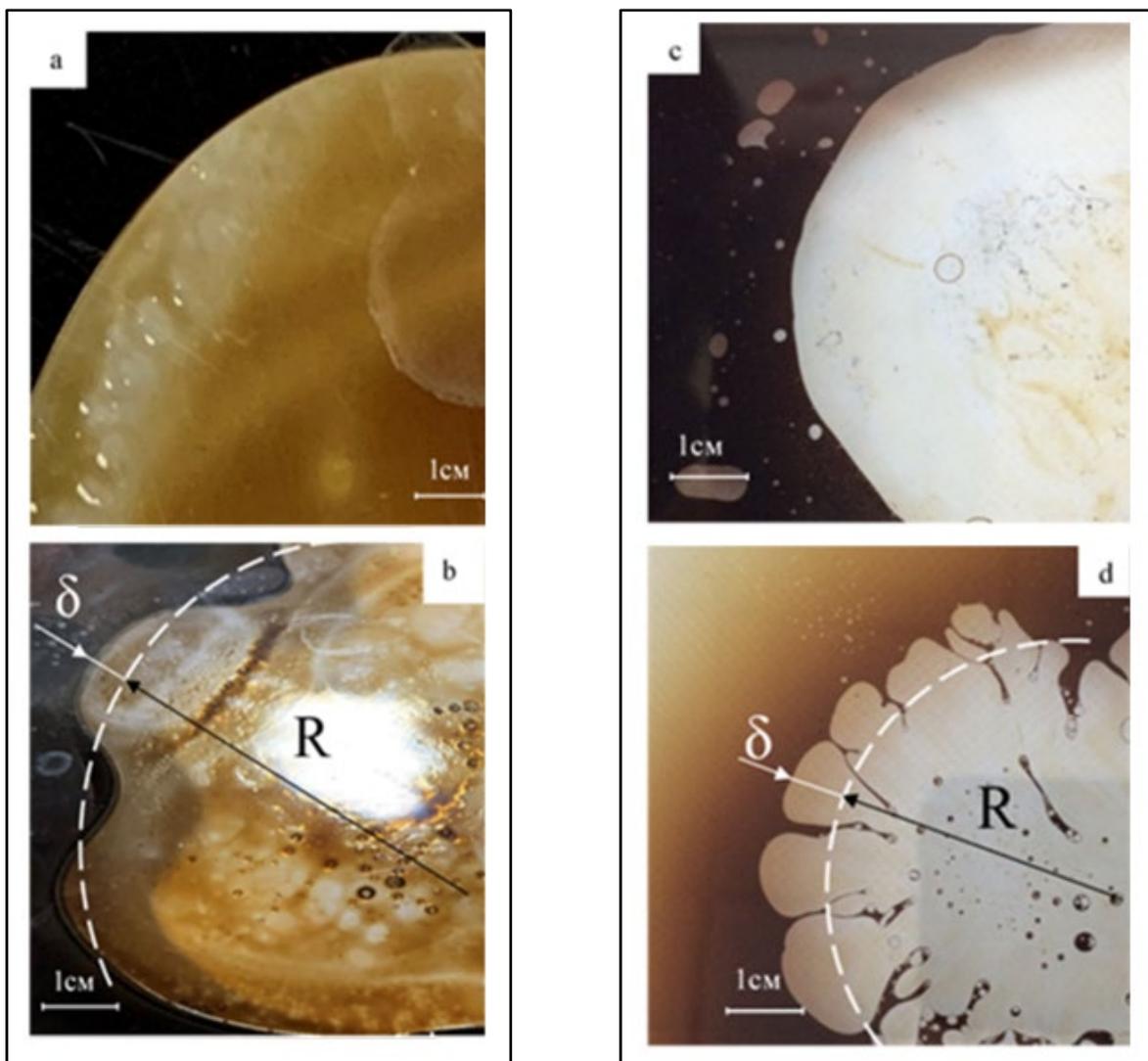
**Рис 3.6.** СЭМ снимок, синтезированных графеновых наночастиц. [127]

По результатам СЭМ установлено равномерное распределение наночастиц в объеме базового флюида, разброс по размеру частиц не значительный.

Таким образом можно сделать вывод, что был синтезирован графеновый нанофлюид с равномерным распределением графеновых наночастиц в объеме нанофлюида, частицы преимущественно многослойный графен с количеством слоев от 1 до 10 и латеральным размером 20-35 нанометров.

### **3.2 Результаты экспериментов по вытеснению нефти графеновым нанофлюидом.**

При проведении опытов по вытеснению нефти графеновым нанофлюидом установлено увеличение критического давления прорыва фронта в 3 раза по сравнению с водой. При вытеснении давлением меньше критического фронт вытеснения имеет четкую форму окружности (рисунок 3.7 а). При достижении критического давления граница раздела нефть — нанофлюид переходит в возмущенное состояние, и фронт вырождается с образованием «вязких пальцев» (рис. 3.7 б). Для графенового нанофлюида с концентрацией  $w_t$  0,005% критическое отношение  $\delta/R = 0,4$  [125] формируется при  $p_{crit} = 55 \pm 1$  кПа (рис. 3.7 d). Значение критического давления для вытеснения дистиллированной водой составляет  $p_{crit} = 8$  кПа. (рисунок 3.8 с, d).



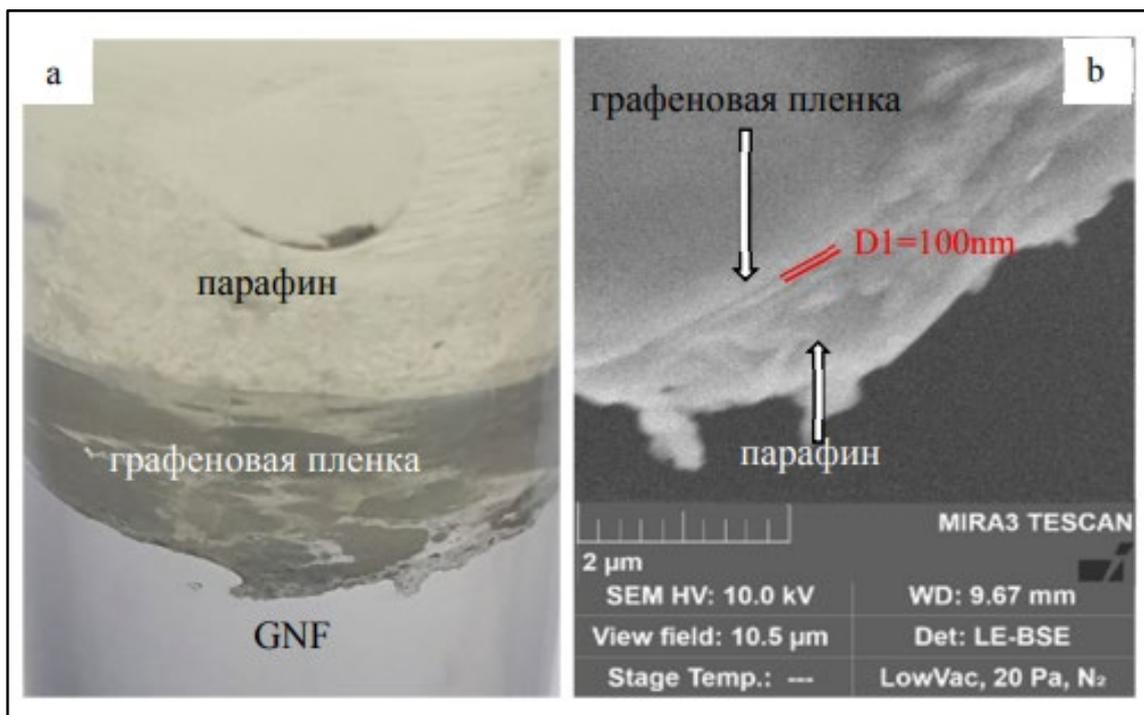
**Рис. 3.7** Вытеснение нефти в ячейке Хеле-Шоу: а — невозмущенное движение графенового нанофлюида с массовой концентрацией частиц  $w_i 0,005\%$ ; б — возмущенное движение графенового нанофлюида с массовой концентрацией частиц  $w_i 0,005\%$  при достижении критического давления  $p_{crit} = 55$  кПа; с — невозмущенное движение дистиллированной воды; д — возмущенное движение дистиллированной воды при достижении критического давления  $p_{crit} = 8$  кПа [126].

Установлено, что пограничная область между нефтью и нанофлюидами является более устойчивой в отличие от движения дистиллированной воды. Возмущение границы раздела нефть — вода происходит при более низких значениях критического давления и образование вязких пальцев происходит более выражено, в отличие от границ раздела нефть — нанофлюид

Большую устойчивость границы раздела нефть — нанофлюиды, по сравнению с дистиллированной водой, можно объяснить появлением на межфазную границу структурированной пленки. Такая пленка является

результатом самоорганизации углеродных наночастиц и углеводородных молекул нефти.

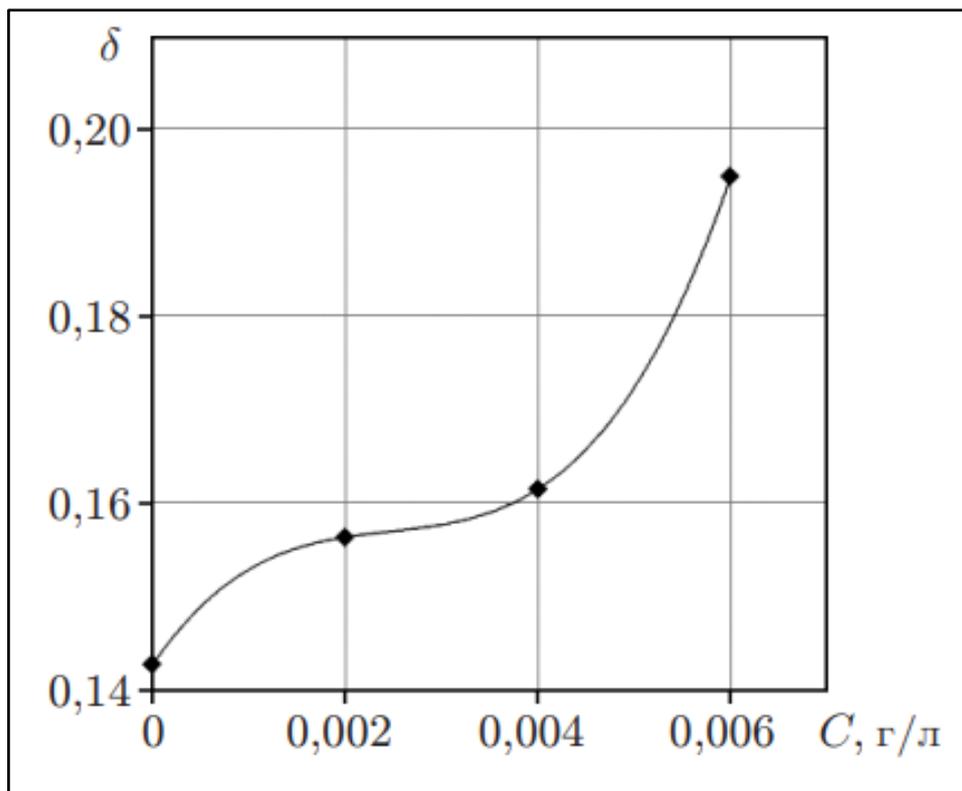
Для подтверждения факта формирования пленки были проведены эксперименты по выращиванию пленки на границе раздела углеводород графеновый нанофлюид. В качестве углеводорода был взят парафин. Методика проведения эксперимента заключается в следующем: парафин нагревался до полного расплавления затем он вливался в пробирку с графеновым нанофлюидом. Когда парафин находится в жидкой фазе, его молекулы, адсорбируясь на частицах графена, фактически, выполняют роль пленкоформирователя (рисунок 3.8 а), затем при остывании происходит «заморозка пленки» на границе раздела «парафин-графеновый нанофлюид» СЭМ снимок такой пленки показан на рисунке 3.9 б.



**Рис 3.8** Графеновая пленка: а — графеновая пленка, выращенная на границе углеводород (парафин) —графеновый нанофлюид; б — СЭМ изображение графеновой пленки.

На снимках СЭМ видно, что при выдерживании парафина в расплавленном состоянии в течение 60 минут на границе раздела формируется пленка толщиной 100 нанометров. Данная пленка обладает слоистой структурой, состоящей из молекул углеводородов и графеновых наночастиц.

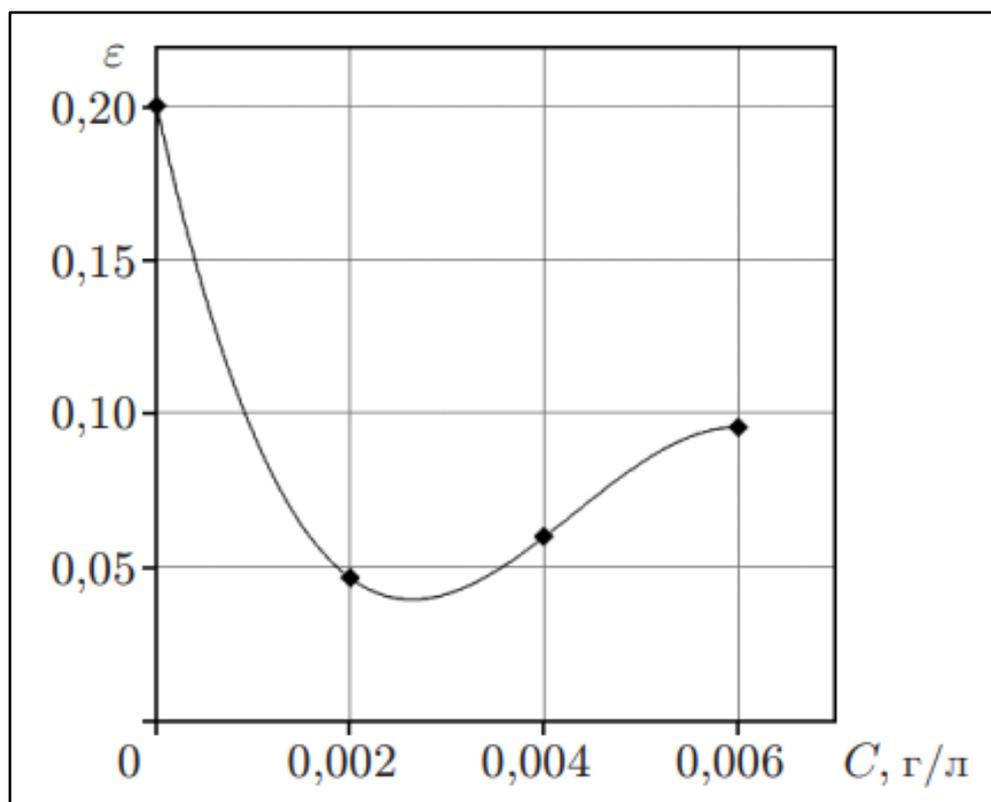
Для подтверждения достоверности результатов экспериментов, проведенных на оригинальной установке, были выполнены опыты на серийной установке ПИК-ОФМ/ЭПЗ, предназначенной для исследования фильтрационно-емкостных свойств и электрических свойств керна, с использованием методики, рекомендуемой ОСТ 39-235-89. В результате установлено, что при вытеснении нефти графеновым наножидом происходил рост объема довытесненной нефти с ростом концентрации наночастиц графена (рис.3.9).



**Рис. 3.9** Зависимость объемной доли вытесненной нефти  $\delta$  от концентрации  $C$  наночастиц графена в пластовой воде [128].

Увеличение доли вытесненной нефти  $\delta$  свидетельствует об уменьшении энергии отрыва нефти от капилляра пористой среды. Кроме того, увеличение доли вытесненной нефти может быть обусловлено формированием пленки на границе раздела «нефть-графеновый наножид» и смене механизма вытеснения на поршневой.

На рисунке 3.10 приведена зависимость объемной доли воды в объеме вытесненной нефти  $\epsilon$  от концентрации наночастиц графена.



**Рис. 3.10** Зависимость объемной доли воды в объеме вытесненной нефти  $\epsilon$  от концентрации  $C$  наночастиц графена в пластовой воде [128].

Уменьшение величины  $\epsilon$  свидетельствует об устойчивости межфазной границы нефть – вода, поэтому прорыва воды не происходит. Увеличение  $\epsilon$  с увеличением концентрации частиц указывает на увеличение толщины слоев, примыкающих к межфазным границам, то есть формированию пленки на границе раздела и смену механизма вытеснения.

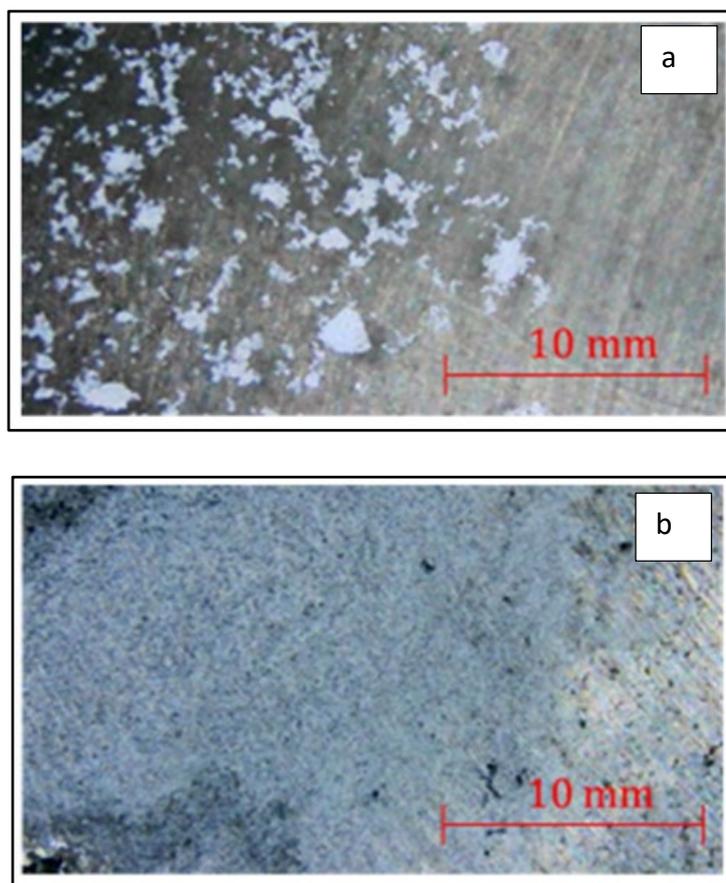
На основе выше сказанного можно сделать вывод о достоверности результатов, полученных на оригинальной установке, так как на серийной установке по стандартной методике показано увеличение объема вытесненной нефти графеновым нанофлюидом. Однако возникает вопрос каким образом происходит рост объема вытесненной нефти? Ведь вязкость графенового нанофлюида меньше вязкости нефти и по теории, описанной в первой главе фронт не должен быть устойчив, на практике получен обратный эффект.

Гидродинамические модели не дают полного описания процесса формирования микрогетерофазного состояния на границе раздела, необходимо учитывать особенности нанофлюида, а именно наличие запасённой энергии в

наночастицах (более подробно данное явление будет описано в 4 главе) и теплофизические особенности графеновых наночастиц. Поэтому были проведены опыты по изучению теплофизических параметров на границе раздела «углеводород графеновый нанофлюид».

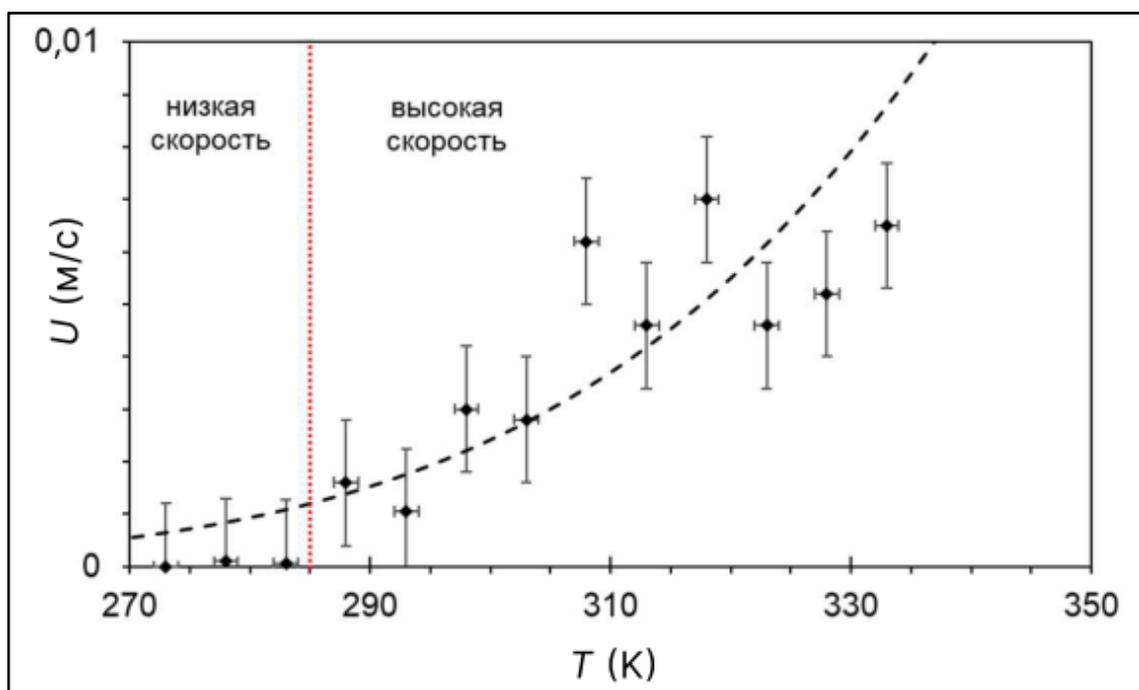
### 3.3 Результаты экспериментов по изучению зависимости скорости роста пленки на границе раздела «углеводород-графеновый нанофлюид» от температуры.

В предыдущем разделе показаны СЭМ снимки пленки, которая формируется на границе раздела «углеводород-графеновый нанофлюид». Установлено, что при различных температурах наблюдаются различные структуры пленок. При температурах от 0 до 10 °С формируется неоднородная пленка с фрактальной структурой (рис. 3.11а). При температурах от 15 до 60 °С растет сплошная однородная пленка (рис. 3.11б) [129].



**Рис 3.11.** Пленка, полученная в процессе формирования микрогетерофазного состояния на межфазной границе «углеводород — ГНФ»: а — полученная при медленном росте при температуре 10 °С; б — полученная при быстром росте при температуре 20 °С.

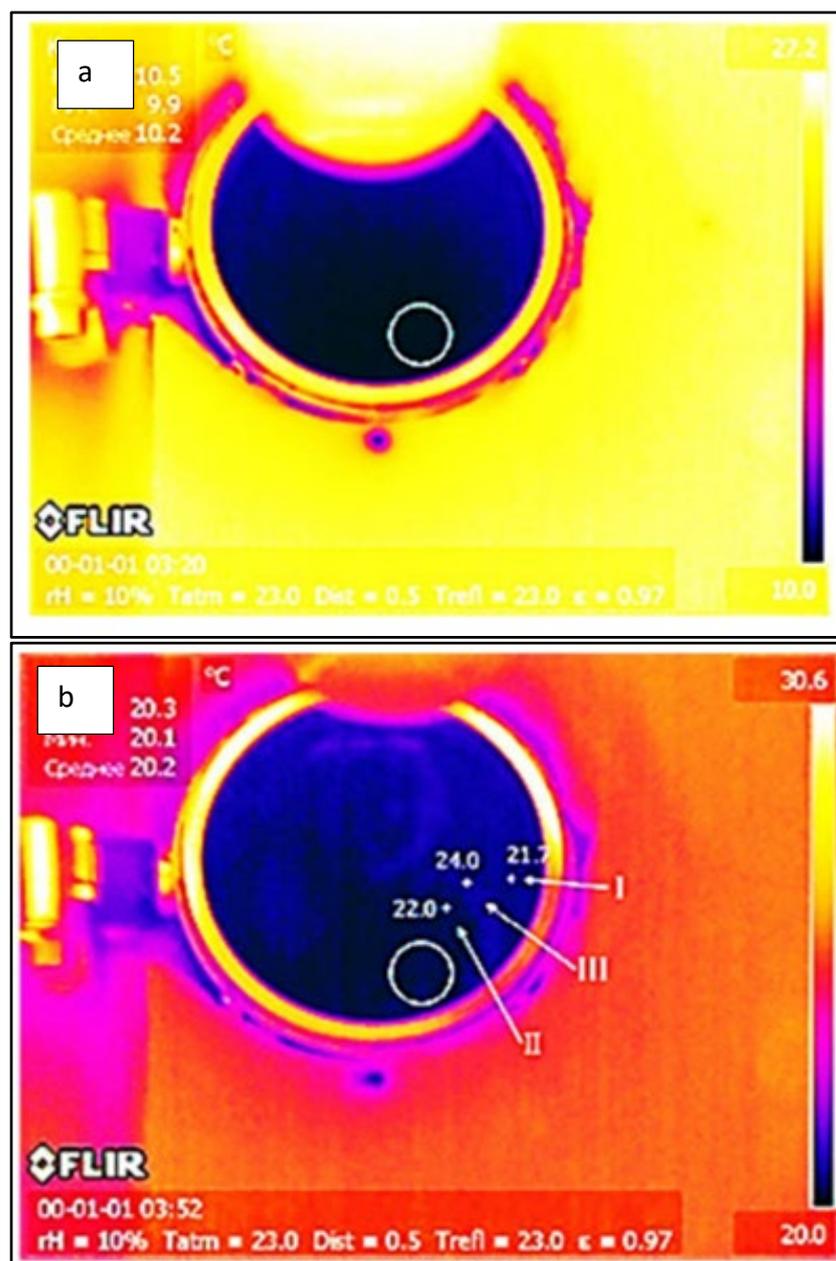
Построена зависимость скорости роста пленки при различных температурах (рис. 3.12). Как можно видеть, в первом случае (0...10 °С) наблюдается низкая скорость роста пленки, во втором (15...60 °С) — высокая скорость роста пленки. Например, при температуре 10 °С скорость роста пленки  $U = 7 \cdot 10^{-5}$  м/с, а при температуре 20 °С скорость  $U = 1,05 \cdot 10^{-3}$  м/с.



**Рис 3.12** Скорость роста пленки  $U$ , определенная при различных температурах.

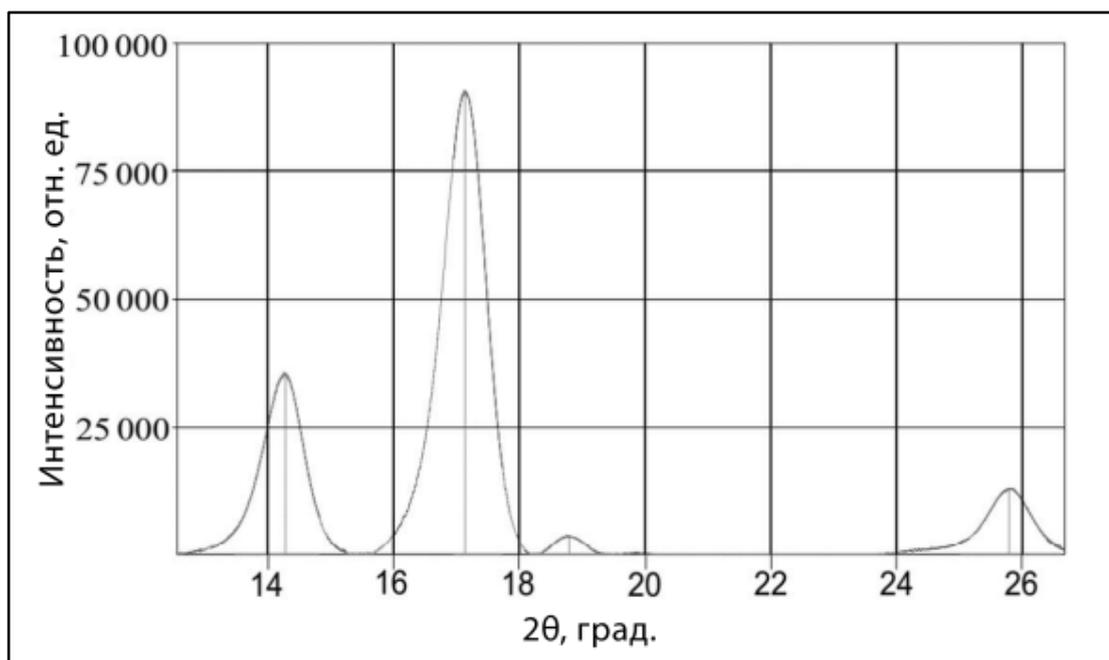
Термограммы, сделанные в процессе роста пленок, показаны на рисунке 3.13. На рисунке 3.13а наблюдалась тепловизионная картина чаши, термостатированной при температуре 10 °С, в которой происходило формирование фрактальной пленки. Из рисунка видно, что тепловых неоднородностей тепловизор не зафиксировал.

На рисунке 3.13б приведена тепловизионная картина области роста пленки при температуре 20 °С. Как можно заметить, температура области пленки составляет 21,7 °С. Температура области октана составляет 22,5 °С. Температура переходной области, где происходит рост пленки, составляет 24,0 °С. Таким образом, в процессе роста пленки наблюдается некоторая перегретая область (III на рис. 3.13).



**Рис 3.13** Термограмма изучаемой области формирования пленки на границе «октан — ГНФ»: а — тепловизионный снимок при температуре 10 °С; б — тепловизионный снимок при температуре 20 °С (I — область пленки; II — область октана; III — переходная область, где происходил рост пленки).

Структура пленки была определена методом рентгеноструктурного анализа. Результаты рентгеноструктурного анализа пленки, сформированной на межфазной границе «октан — ГНФ» при температуре роста 20 °С, показаны на рис. 3.14 и в таблице 3.



**Рис 3.14.** Рентгенограмма пленки, образовавшейся на межфазной границе «октан — ГНФ».

*Таблица 3. Результаты рентгеноструктурного анализа пленки, сформированной на межфазной границе «октан — ГНФ»*

$2\theta_{\max}$ , град.	$I_{\max}$	$d$ , Å	$I_{\text{int}}$
14,2809	31860,9	6,19702	2493267,0
17,1420	81478,5	5,16858	4535385,0
18,7973	3298,5	4,71700	178016,6
25,7911	11690,8	3,45157	1024918,0

По данным РСА установлено, что пленка имеет нанокристаллическую упорядоченную структуру, состоящую из молекул октана и графена. Межплоскостные расстояния 6,2, 5,2 и 4,7 Å соответствуют расстояниям кристаллизации углеводородов [130], расстояние 3,4 Å соответствует межплоскостному расстоянию пика 002. Таким образом, наблюдается процесс кристаллизации октана из жидкой фазы при температуре 20 °С.

В результате проведенных исследований были установлены следующие закономерности: а) образующаяся пленка является результатом фазового перехода первого рода, который сопровождается выделением тепла и перегревом переходной области (III на рис. 3.14б); б) имеются два режима роста пленки: быстрый и медленный. При быстром росте формируется сплошная кристаллическая пленка, что подтверждается результатами РСА. При медленном росте наблюдается фрактальная структура пленки (рис. 3.12).

### 3.4 Результаты молекулярного моделирования взаимодействия графенового листа и углеводородных молекул.

В результате моделирования структуры графенового листа наиболее оптимальной являются структуры с числом атомов 96 и более их удельные энергии не сильно отличаются друг от друга и составляют  $E_{\text{ММ+}}$   $-540 \div -600$  кДж/моль, что соответствует энергии углерод-углеродной связи. Во всех случаях удельные энергии отрицательные, что подтверждает их устойчивость. Для уменьшения времени расчета структуры в дальнейшем принято использование графенового листа с числом атомов 96.

Результаты моделирования взаимодействия одиночных молекул углеводородов с графеновым листом приведены в таблице 4.

*Таблица 4. Удельные энергии взаимодействия молекул углеводородов с графеном (кДж/моль)*

	<b>горизонтальное</b>	<b>вертикальное</b>
<b>Н-гексан C<sub>6</sub>H<sub>14</sub></b>	-6.496	-4.251
<b>Н-октан C<sub>8</sub>H<sub>18</sub></b>	-6.446	-4.251
<b>Н-декан C<sub>10</sub>H<sub>22</sub></b>	-6.406	-4.251

Как можно заметить при вертикальном расположении молекул углеводородов удельная энергия выше нежели при горизонтальном расположении поэтому при оптимизации геометрии структуры вертикальное расположение обращается в горизонтальное.

При моделировании кластеров из молекул углеводородов оптимальным становится вертикальное расположение, что можно видеть из таблицы 5.

*Таблица 5 Удельные энергии взаимодействия молекул углеводородов с графеном (кДж/моль)*

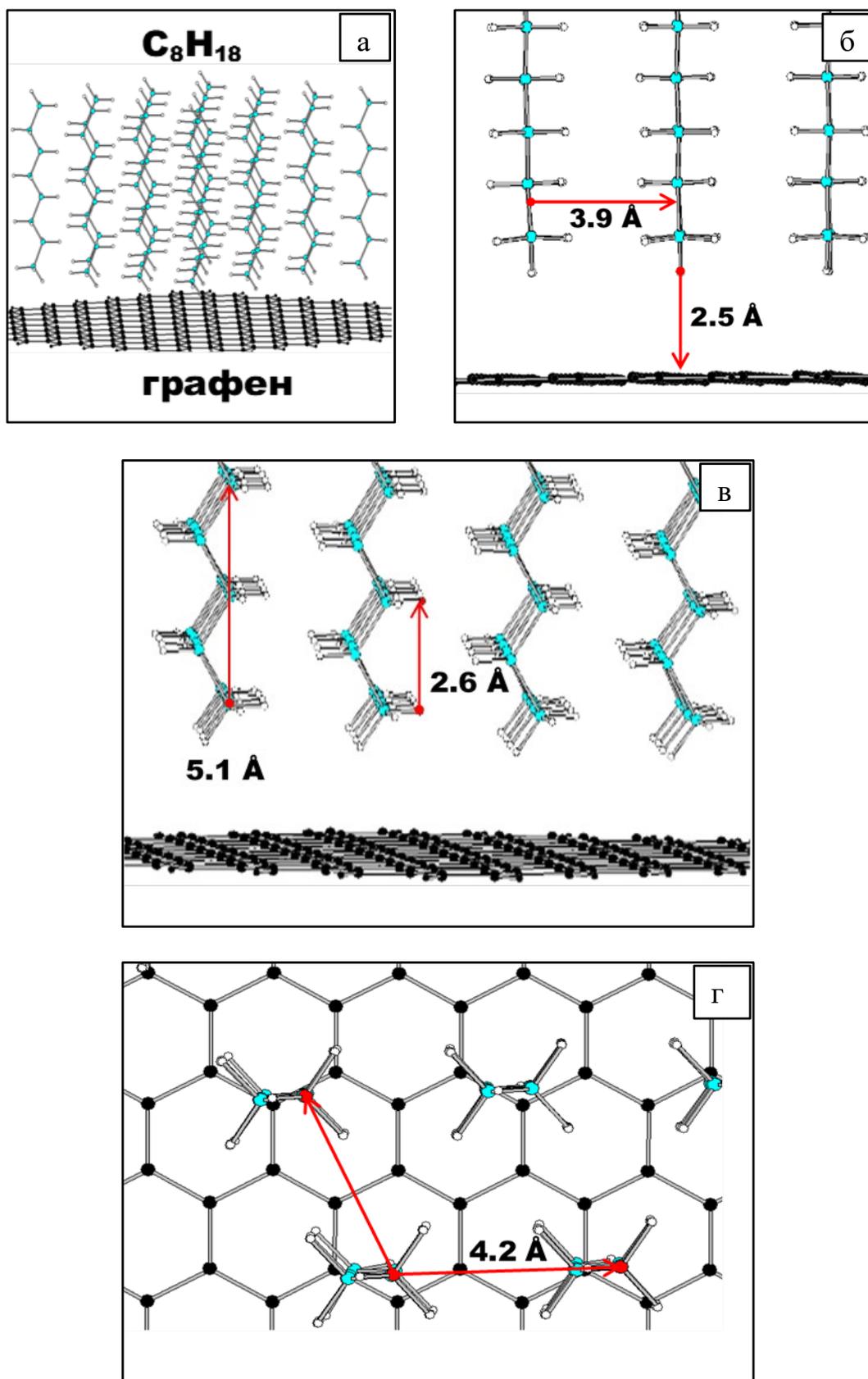
	<b>4 молекулы</b>	<b>9 молекул</b>	<b>16 молекул</b>
<b>Н-гексан C<sub>6</sub>H<sub>14</sub></b>	-4.496	- 9,020	-12.251
<b>Н-октан C<sub>8</sub>H<sub>18</sub></b>	-4.746	- 10.730	- 12.546
<b>Н-декан C<sub>10</sub>H<sub>22</sub></b>	-5.008	-10,993	-12.651

Установлено, что с ростом длины углеводородной молекулы и количества молекул в структуре удельная энергия становится ниже. Однако, с ростом домена удельная энергия не сильно отличается от длины молекулы углеводорода. Так для домена из 16 атомов разница в энергиях между различными углеводородами не превышает 5%.

Геометрическая структура кластера приведена на рисунке 3.15, параметры в таблице 6.

*Таблица 6 параметры моделируемого кластера*

<b>Параметр структуры</b>	<b>Значение, Å</b>
<b>Расстояние от молекулы до графенового листа (рис. 3...б)</b>	2,5
<b>Расстояние между углеводородными каркасами (рис. 3...б)</b>	3,9
<b>Кратчайшее расстояние между углеродными атомами одной углеводородной молекулы (рис. 3...в)</b>	2,6
<b>Кратчайшее расстояние между углеродными атомами соседних углеводородных молекул (рис. 3...в)</b>	4,2



**Рис. 3.15** Структура кластера из молекул углеводородов и графенового листа, а) общий вид кластера из 16 молекул октана и графенового листа; б) вид спереди; в) вид сбоку; г) вид сверху.

## **Выводы по третьей главе.**

В данной главе показаны основные результаты полученные в ходе выполнения исследования. Доказано наличие наночастиц многослойного графена в нанофлюиде.

При вытеснении графеновым нанофлюидом происходит увеличение доли вытесненной нефти, результат получен на оригинальной установке и подтвержден на серийной установке при использовании стандартной методики исследования.

По результатам сканирующей электронной микроскопии показано формирование переходной области – микрогетерофазного состояния. Показано, что данная структура — это кристаллическая пленка, формирующаяся в результате перегрева границы раздела «графеновый нанофлюид- углеводород».

Установлены два режима роста пленки: при быстром росте формируется сплошная кристаллическая пленка, при медленном наблюдается фрактальная структура в виде множеств Мандельброта, а не дендритов.

По результатам моделирования установлено, что оптимальным является вертикальное расположение углеводородов в кластере. Определено, что с ростом длины углеводородной молекулы и количества молекул в структуре удельная энергия становится ниже. Результаты моделирования согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа.

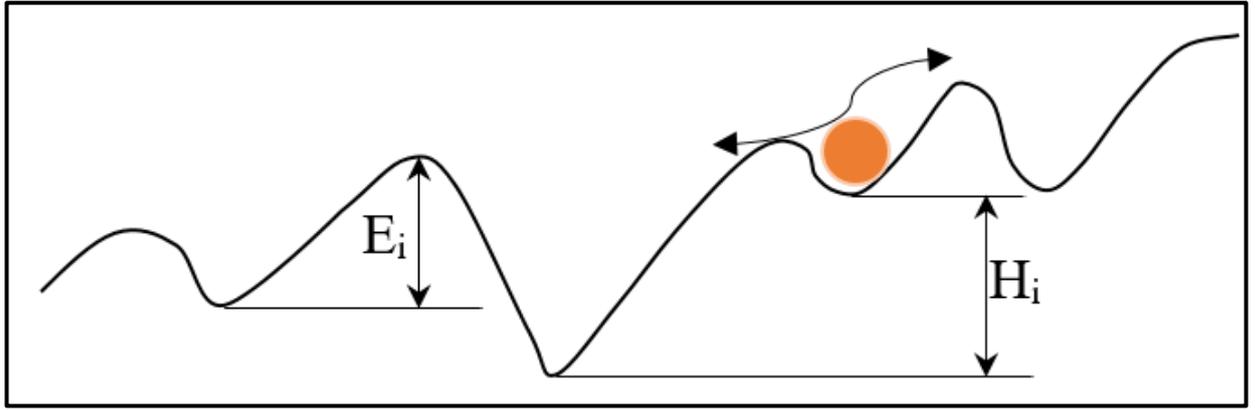
## **ГЛАВА 4 МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА «УГЛЕВОДОРОД—НАНОФЛЮИД»**

В данной главе представлен анализ полученных экспериментальных результатов. Предложена физико-математическая модель скорости роста пленки на границе раздела «углеводород графеновый нанофлюид», которая согласуется с результатами экспериментов и результатами компьютерного моделирования.

### **4.1 Нанофлюид жидкость, обладающая запасом энергии.**

Как было сказано ранее нанофлюид – это коллоидный раствор, в котором наночастицы распределены в объеме флюида неравномерно. Следовательно, распределение концентрации наночастиц неравномерно. Помимо этого, нанофлюид слоистая структура. Слои, содержащие наночастицы графена не являются гомогенными. Им присущи флуктуации плотности, что при условии взаимодействия наночастиц с молекулами базового флюида делает потенциал взаимодействия случайной величиной. Следовательно, движение наночастиц во флюиде представляет собой движение в случайном потенциальном рельефе. Глубина потенциальных ям определяется взаимодействием графеновых наночастиц и молекул воды, неравномерным распределением  $\zeta$ -потенциала.

Известно, что добавление наночастиц в раствор значительно влияет на теплопроводность. Таким образом движение наночастиц в жидкости и динамика их перемещения в целом связаны с тепломассопереносом. Рассмотрим нанофлюид, движение наночастиц сопровождается локальным тепловыделением  $H_i$  при переходе из одного состояния в другое (рис. 4.1).



**Рис. 4.1** Движение наночастицы в случайном потенциальном рельефе.  $E_i$  локальный активационный барьер (модельное представление).

В результате такого движения в среде возникнет локальный градиент температуры и концентрации. Локальное тепловыделение сопровождается появлением локальной тепловой волны, которая быстро затухает. Уравнение теплопроводности имеет вид:

$$C_1 \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T + \frac{H_i}{\tau},$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C + D_T \nabla[(C_1 - C) \nabla T].$$

где  $C = C(r, t)$  – концентрация наночастиц,  $T$  – температура среды,  $D$   $D_T$  – коэффициент диффузии и термодиффузии.

Несмотря на тепловую окраску установление постоянной температуры идет быстрее диффузионных переносов:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = u; \lambda(c) = \lambda_0(1 + pC).$$

Такой вид зависимости  $\lambda(c)$  наблюдается экспериментально [11]. В результате для концентрации запишем новое уравнение теплопроводности в одномерном случае:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - D_T \frac{H_0}{\lambda(c)} (C_1 - C).$$

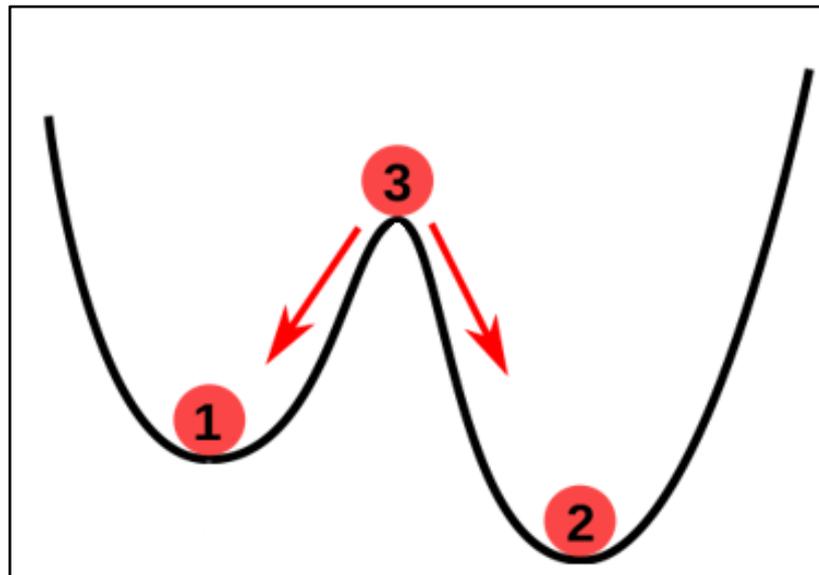
Вся система разбивается на отдельные кластеры с размером порядка длины корреляции, внутри которой выделяется энергия в результате фазового перехода, что приводит к увеличению температуры  $T_1$ . Кластеры оказываются погруженными в среду с температурой  $T_0 < T_1$ . Между кластером и средой

возникает тепловой поток. Следовательно, кластеры могут существовать в двух устойчивых состояниях, различающихся температурой. В результате граничные условия будут определяться следующим образом:

$$T(\infty)=T_1, T(-\infty)=T_0,$$

$$\frac{dT}{dx} = 0, \text{ при } x = \pm\infty.$$

Таким образом уравнение теплопроводности соответствует бистабильной системе (рис 4.2). Это означает, что весь объем разбивается на кластеры разных размеров с бистабильным состоянием, а нанофлюид становится метастабильным, подобно аморфному состоянию. Переходу из одного метастабильного состояния в другое препятствует активационный барьер, связанный с молекулярным взаимодействием [133].



**Рис. 4.2** Бистабильная среда. Состояние 1 и 2 устойчивы, 3 неустойчиво.

#### **4.2 Модель формирования кристаллической пленки на границе раздела «углеводород — нанофлюид»**

Из теории роста пленки следует, что именно медленный рост должен быть близок к термодинамическому росту. Значит, молекулярный слой является результатом перехода молекул из одного равновесного состояния в другое. При этом термодинамическая стабильность должна быть залогом роста

кристаллической бездефектной пленки. При небольшой скорости роста выделение тепла будет тормозить движение фронта кристаллизации:

$$\frac{dU}{dT} < 0 \text{ при } T \ll T_n,$$

где  $U$  – скорость движения границы пленки;  $T$  – температура;  $T_n$  – температура фазового перехода.

Такая зависимость обусловлена с тем, что нанофлюид является метастабильной жидкостью, т. е. такой флюид обладает запасом энергии. Это следует из самого метода получения нанофлюида. Графеновые наночастицы, находясь в базовом флюиде, подвергаются ультразвуковому воздействию. В результате образуется флюид, содержащий случайное распределение наночастиц, подобный коллоидному раствору со своими особенностями.

В этом случае скорость роста пленки при небольших температурах может быть определена соотношением:

$$U \sim \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right),$$

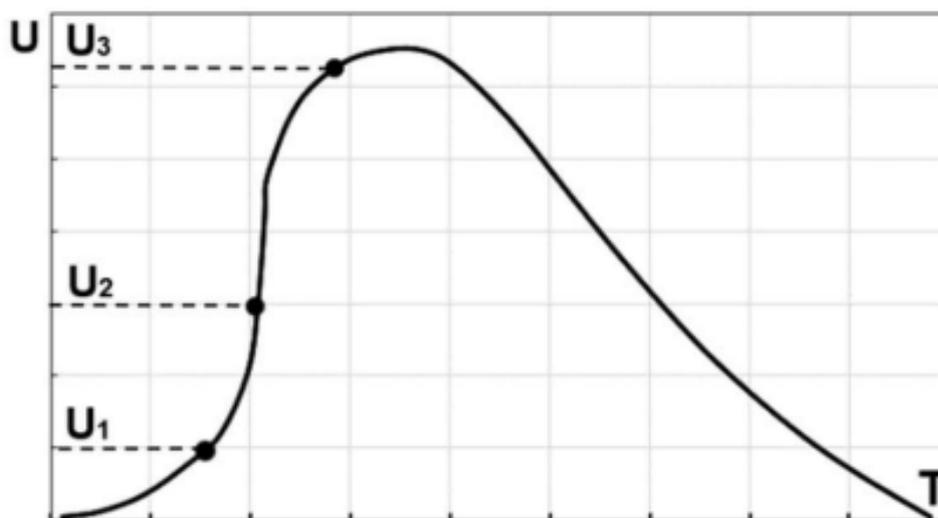
где  $E_i$  – энергия активации;  $T$  – температура пленки.

Экзотермичность образования пленки из метастабильного нанофлюида в кристаллическую фазу определяется запасом энергии  $\Delta H$  в потенциальном профиле на границе раздела «углеводород — ГНФ» (рис 4.1).

Будем считать, что рост пленки развивается по нормальному механизму. В этом случае скорость роста пленки может быть представлена формулой из теории кристаллизации пленок [134]:

$$U = U_0 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \left\{ \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT_n}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \right\}, \quad (4.1)$$

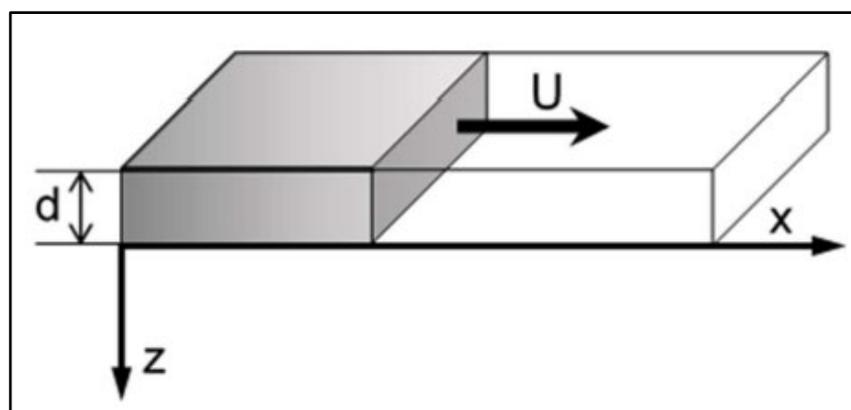
где  $\Delta H$  — теплота фазового перехода кристаллизации (рис. 4.1);  $T$  — температура движущегося фронта;  $T_n$  — температура фазового перехода;  $U_0$  — предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры, близкий по порядку величины к скорости звука. Из формулы (4.1) видно, что скорость роста пленки имеет колоколообразный вид (рис. 4.3).



**Рис 4.3** Зависимость скорости роста пленки от температуры на границе раздела [134].

На кривой зависимости скорости роста пленки от температуры можно выделить два участка:  $dU/dT > 0$  и  $dU/dT < 0$ ; на втором участке выделение тепла будет тормозить скорость роста пленки. Состояние системы со скоростью  $U_2$  неустойчиво; при малых изменениях температуры из этой точки система может перейти либо в состояние со скоростью  $U_3$  (соответствует большей скорости роста пленки), либо в состояние со скоростью  $U_1$  (рост происходит с малой скоростью). Но в обоих случаях такой переход будет плавным, а функция  $U(T)$  остается однозначной.

Рассмотрим рост пленки в условиях меняющегося теплоотвода. На рис. 4.4 изображен участок плоского фронта кристаллизации.



**Рис 4.4** Постановка геометрии задачи: плоский фронт кристаллизации;  $U$  — скорость кристаллизации параллельна оси  $x$ ;  $d$  — толщина пленки [129].

В такой постановке задачи теплоотвод будет определяться выражением:

$$q = \frac{C(T - T_0)}{\tau_0} = \frac{\alpha}{d}(T - T_0),$$

где  $T_0$  — температура подложки;  $\alpha$  — коэффициент прозрачности для фононов;  $d$  — толщина пленки;  $q$  — тепловой поток в подложку;  $C$  — теплоемкость;  $\tau_0$  — время тепловой релаксации пленки ( $1/\tau_0 = \alpha/(d \cdot C)$ ).

Скорость теплоотвода оказывает принципиальное влияние на скорость роста пленки и ее структуру. Распространение плоского фронта кристаллизации с учетом теплообмена с подложкой описывается уравнением теплопроводности:

$$\frac{1}{\chi} \frac{\partial Q}{\partial t} = \nabla^2 \theta + \frac{1}{l_{\text{пар}}} \frac{\partial \theta}{\partial x} - \frac{\theta}{l_{\text{пер}}^2}, \quad (4.2)$$

где  $\theta = T - T_0$ ;  $l_{\text{пар}}$  и  $l_{\text{пер}}$  — характерные значения длины остывания пленки соответственно в параллельном и перпендикулярном направлениях к вектору скорости кристаллизации;  $l_{\text{пер}}^2 = \chi \tau_0$ ;  $l_{\text{пар}} = \chi/u$ ;  $\chi$  — температуропроводность пленки;  $\tau_0$  — время тепловой релаксации пленки. Уравнение (4.2) должно быть дополнено условием теплового баланса на фронте фазового перехода:

$$Qu = \lambda' \frac{\partial \theta'_\phi}{\partial x} - \lambda \frac{\partial \theta_\phi}{\partial x}, \quad (4.3)$$

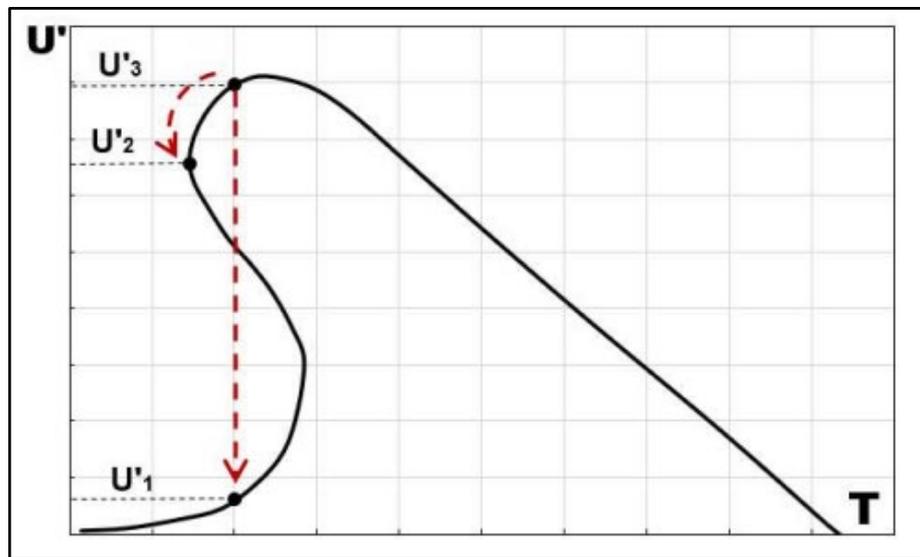
с нулевыми граничными условиями, при  $x = \pm\infty$ , а также условием непрерывности температуры на фронте  $\theta_\phi(0) = \theta'_\phi(0)$ . Здесь  $Q$  — удельная теплота кристаллизации;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $\theta_\phi = T_\phi - T_0$ ;  $T_\phi$  — температура на фронте кристаллизации; величины со штрихами относятся к стабильной фазе. Решение уравнения (4.2) имеет вид:

$$\begin{aligned} \theta(x) &= \theta_\phi \exp(-\gamma x), \quad x > 0 \\ \theta'(x) &= \theta_\phi \exp(-\gamma' x), \quad x < 0 \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$\gamma = \frac{[\sqrt{2(1+v^2)} + 1]}{2l_{\text{пар}}}, \quad \gamma' = \frac{[\sqrt{2(1+v'^2)} + 1]}{2l_{\text{пар}}}.$$

где для краткости записи введен безразмерный параметр  $v = v/u$ ;  $v = 2(\chi/\tau_0)^{1/2}$  — параметр, имеющий размерность скорости.

Зависимость  $U(T)$  радикально меняется в случае уменьшения теплоотвода. В системах с запасенной энергией при плохом теплоотводе функция  $U(T)$  приобретает S-образный вид, т. е. нарушается ее однозначность. Для нахождения этой зависимости надо из уравнений (4.1) и (4.4) исключить  $T_\phi$  и из полученного уравнения выразить  $U$ . Однако ввиду нелинейности этих уравнений представить  $U(T)$  в явном виде удастся только графически, либо в виде таблицы. На рисунке 4.4 представлен один из вариантов такой зависимости.



**Рис. 4.5** Скорость роста пленки на границе раздела с учетом медленного теплоотвода.

При перемещении плоского фронта кристаллизации энергия не успевает диссипировать, следовательно, оставшаяся ее часть идет на перегрев границы. Такой перегрев уменьшает активационный барьер для следующего перехода, что увеличивает скорость движения фронта кристаллизации. Плохой теплоотвод соответствует параметру  $v \ll 1$ , при этом температура  $\theta_\phi$  приближается к максимально возможному значению  $Q/C$ . Теперь положение системы со скоростью фронта  $U_3$  становится неустойчивым. При небольшом изменении теплоотвода скорость скачком может измениться и перейти из неустойчивой точки  $U_3$  в одно из устойчивых состояний: либо в точку  $U_2$ , что соответствует

большой скорости движения фронта, либо в точку  $U_1$  с малой скоростью (рис. 4.5).

Вернемся к результатам экспериментов. На рис. 3.13б отчетливо видно увеличение температуры на границе раздела (перегрев границы  $T_\phi = T_0 + \theta_\phi = 24,0$  °С). Перегрев границы является результатом выделения тепла на границе раздела. Из экспериментальных данных (рис. 3.13б) видно, что тепло не успевает диссипировать в результате тепловой релаксации. Следовательно, избыток тепла идет на уменьшение активационного барьера, что приводит к увеличению скорости кристаллизации. Оценим величины  $E$ ,  $\Delta H$ ,  $T_\Pi$  и  $U_0$  системы «ГНФ — октан». Пусть для взаимодействия октана и графена энергия активации составляет  $E_i=4000$  Дж/моль, что соответствует энергии взаимодействия молекул октана друг с другом, энтальпия кристаллизации  $\Delta H=6400$  Дж/моль, что соответствует энергии взаимодействия графена с молекулой октана [130], скорость  $U_0 = 1\,500$  м/с, что соответствует скорости звука в воде при температуре 20 °С, температура разрушения пленки  $T_\Pi = 398$  К, что соответствует температуре кипения октана. При таких значениях функция  $U = f(T)$  принимает вид деформированной колоколообразной кривой, изображенной на рис. 4.5 пунктирной линией. На этом же рисунке изображены экспериментальные точки, приведенные выше на рис. 3.13. Найдем зависимость  $U(T)$  из уравнений (4.1) и (4.4) графическим методом. Для этого на график кривой  $U = f(T)$  наложим скорость теплоотвода  $q = (\alpha/d)(T - T_0)$ . При  $\alpha = 2,4$  Вт/м·К,  $d = 0,1$  мм и  $T_0 = 273$  К, что соответствует быстрому теплоотводу, получим одно пересечение (синяя сплошная линия на рис. 4.5) с кривой  $U = f(T)$ . В результате получаем малую скорость кристаллизации. Для графеновой нанопленки с увеличением температуры уменьшается прозрачность границы для фононов [135]. В работе [136] приведены экспериментальные результаты уменьшения теплопроводности с ростом температуры. Это означает, что с ростом температуры величина  $\alpha$  уменьшается. При  $\alpha = 2,2$  Вт/м·К,  $d = 0,1$  мм и  $T_0 = 293$  К, что соответствует медленному теплоотводу, получаем другую прямую, которая пересекает кривую

$U = f(T)$  в трех точках, одна из которых будет соответствовать большой скорости роста пленки (красная сплошная линия на рис. 4.6).

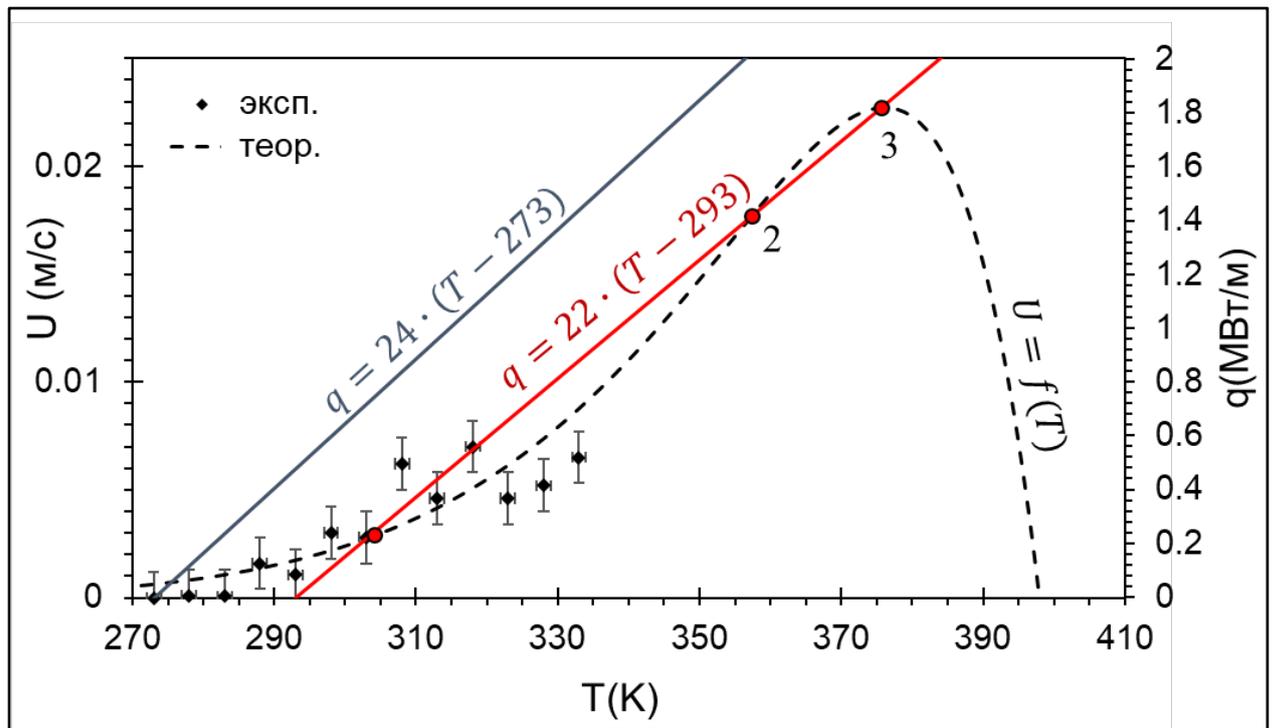


Рис 4.6 Графическое решение уравнений (4.1) и (4.4).

Если теплоотвод от фронта кристаллизации будет испытывать небольшие колебания, то скорость границы раздела будет меняться с гораздо большей амплитудой вследствие ее экспоненциальной зависимости от температуры, что приведет к развитию кривизны фронта кристаллизации. Участки границы будут двигаться с разной скоростью.

На движение границы будет оказывать влияние ее кривизна. Это приведет к смене механизма движения границы с нормального на диффузионный. При такой модели роста пленки (рис. 4.6) необходимо учитывать нормальную  $U_n$  и тангенциальную  $U_\tau$  составляющие скорости:

$$\vec{U} = \vec{U}_n + \vec{U}_\tau.$$

Известно, что скорость движения фронта кристаллизации пленок при диффузионном механизме определяется следующим выражением:

$$U = \frac{\beta D}{L}.$$

где  $\beta$  — безразмерный параметр, зависящий от концентрации на поверхности пленки подвижных наночастиц, упругости материала пленки, а также температуры;  $D$  — эффективный коэффициент диффузии наночастиц;  $L$  — размер зерна. Учитывая нормальную и тангенциальную составляющие скорости, получим выражение:

$$U = \frac{\beta D_n}{R_1} + \frac{\beta D_\tau}{R_2} \approx \beta D \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

где  $D \approx D_n \approx D_\tau$  — эффективный коэффициент диффузии;  $R_1$  и  $R_2$  — радиусы кривизны поверхности у границы раздела.

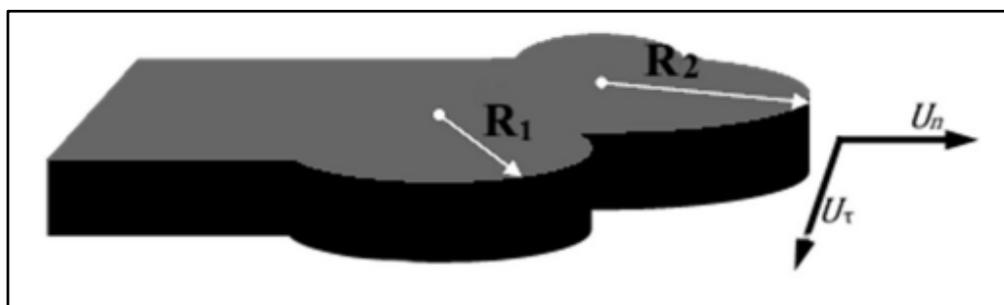


Рис 4.7. Модель роста пленки с учетом диффузионного механизма.

В итоге должны формироваться небольшие участки пленки радиусами  $R_1$ ,  $R_2$  и далее (рис. 4.7). Таким образом, будет образовываться фрактал со множеством самоподобных окружностей, т. е. множества Мандельброта [137] (рис. 4а), а не дендрит.

### 4.3 Движение нанокластеров нефти в капилляре пористой среды.

Движение капли в капиллярах определяется не только силами, описываемыми капиллярным числом, но и величиной расклинивающего давления. Рассмотрим движение капли жидкости (нефть) в цилиндрическом капилляре, заполненном не смешивающейся жидкостью (вода).

Введем цилиндрическую систему координат. Ось  $x$  направим по оси капилляра, начало координат свяжем с центром капли (а). Будем считать, что продольный размер капли больше радиуса капилляра. В таком представлении

задачу капиллярной системы можно моделировать уравнением Навье — Стокса в рамках теории «смазки».

Для случая неподвижной капли ( $A(t) = 0$ ) можно получить уравнение, описывающее изменение толщины пленки в приближении  $h/a \ll 1$  [138]:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\sigma}{3\mu_1} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ h^3 \left[ \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} + \left( \frac{1}{a^2} + \frac{\partial P(h)}{\sigma \partial x} \right) \frac{\partial h}{\partial x} \right] \right\}, \quad (4.5)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $P$  — расклинивающее давление.

Рассмотрим влияние капиллярного числа. Пусть имеется участок бесконечной струи радиусом  $R_0$  и поверхностным натяжением  $\sigma$ . Вследствие развития неустойчивости под действием поверхностных сил струя разваливается на капли, то есть совокупность сферических капель будет более выгодна, чем цилиндрическая струя.  $W$  — потенциальная энергия боковых поверхностных сил (капилляра). Приравняв объем цилиндра к объему сферических капель, получим  $r$  — радиус одной капли:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3R_0^2 L}{4N}},$$

$$\frac{W_{\text{сф}}}{W_{\text{цил}}} = \sqrt[3]{\frac{9R_0 N}{2L}} < 1.$$

Пусть  $N = 1$ , при  $L > 4,5R_0$ , то есть  $r > 3R_0/2$ ,  $L$  — длина неустойчивого участка цилиндрической струи. Струя неустойчива к длинным волнам  $\lambda \geq 4R_0$ . Более строгий анализ показывает:

$$r \approx \frac{3R_0}{\sqrt[3]{4}}.$$

Струя неустойчива к радиальным колебаниям и разбивается на капли ( $r$ ). Началом этого процесса является возмущение радиальной проекции радиуса струи [138]:

$$R = R_0 + \varepsilon \exp(wt + ikx), \quad \varepsilon \ll R_0.$$

В результате можем выразить частоту колебания радиальной поверхности струи:

$$\omega^2 = \frac{\varepsilon}{\rho R_0^3} \frac{I_1(kR)}{I_0(kR)} (1 - k^2 R_0^2), kR < 1,$$

где  $I_0 I_1$  – функции Бесселя.

Время образования капель из струи можно оценить выражением:

$$\frac{1}{\omega} \approx 3 \sqrt{\frac{\rho R_0}{\sigma}}.$$

Из условия неустойчивости Рэлея следует  $L \geq 4,5R_0$ . С другой стороны, условия нарастания возмущения можно получить оценку длины, вытянутой капли с учетом расклинивающего давления:

$$l \sim \frac{P(h)R^2}{\sigma}.$$

Из сопоставления выражений ( $l \approx L$ ) можно получить оценку расклинивающего давления, необходимого для образования капель:

$$P(h) \geq \frac{4,5\sigma}{R_0}.$$

Скорость вытягивания капли можно оценить выражением:

$$V \approx l\omega = \frac{P(h)\sqrt{R_0}}{3\sqrt{\sigma\rho}}.$$

Скорость движения капли связана с капиллярным числом соотношением [139]:

$$V = 1,2(3Ca)^{2/3}.$$

Сравнивая выражения для  $V$ , можно получить зависимость капиллярного числа от расклинивающего давления, размера капли и поверхностного натяжения:

$$Ca \sim \frac{1}{3} \left( \frac{P\sqrt{R_0}}{3,6\sqrt{\rho\sigma}} \right)^{2/3}.$$

Из анализа выражения следует, что с увеличением капиллярного числа будет развиваться дробление струйного течения на капли. Следовательно, капиллярное число является управляющим параметром, отвечающим за переход между режимами течения.

В литературе показано [70], что с ростом температуры графенового нанofлюида уменьшается коэффициент поверхностного натяжения, капиллярное число начнет расти. Таким образом, капиллярное число при движении нанofлюида в капилляре оказывается зависящим от температуры. Если в обычной жидкости структура ее течения в капилляре определяется только капиллярным числом (гидродинамикой), то в нанofлюиде на структуру течения существенно влияют тепловые процессы.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Экспериментально установлено, что на границе раздела формируется переходная область, выравнивающая фронт вытеснения. При исследовании показано, что данная структура имеет вид пленки.
2. Разработана и сертифицирована установка по визуальному наблюдению фронта вытеснения нефти в радиальной ячейке.
3. В результате вытеснения графеновым нанофлюидом критическое давление прорыва фронта составило  $p_{crit}=60$  кПа, при вытеснении водой критическое давление составило  $p_{crit}=10$  кПа. Увеличение вытесненной нефти на 19% по сравнению с вытеснением водой.
4. Результаты полученные на ячейке Хеле-Шоу совпадают с результатами по вытеснению на кернах, ввиду увеличения критического давления прорыва фронта в ячейке и увеличении объема довытесненной нефти в опытах на кернах.
5. Образование пленки происходит в процессе фазового перехода первого рода, преодоление активационного барьера происходит за счёт выделения дополнительной энергии, возникающей на границе раздела из-за ее перегрева.
6. Благодаря самоорганизации наночастиц графена в углеводороде образуется наноструктурированная кристаллическая пленка, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа и моделированием методом молекулярной механики.
7. Выделен управляющий параметр роста пленки – скорость теплоотвода от границы раздела «углеводород-графеновый нанофлюид».
8. Экспериментально обнаружено два механизма роста пленки быстрый и медленный. Быстрый теплоотвод способствует медленному росту, в результате пленка получает фрактальную структуру в виде множества Мандельброта. Напротив, медленный теплоотвод приводит к быстрому росту пленки, и тогда фрактал не образуется.
9. Предложена физико-математическая модель роста пленки на границе раздела «углеводород-графеновый нанофлюид», которая учитывает тепловые особенности графеновых наночастиц и подтверждает достоверность полученных экспериментальных результатов по скорости роста пленки.

## ЛИТЕРАТУРА.

- 1.Трудноизвлекаемые запасы нефти и проблемы их добычи // специальные системы и технологии URL: <https://sst.ru/press/expert-articles/hard-to-recover-oil-reserves-and-problems-of-their-production/>
- 2.Идентификация трудноизвлекаемых запасов нефти Югры / Кузьменков С. Г., Кузьмин Ю. А., Стулов П. А. [и др.] // Геофизический журнал. 2019 Т. 41. № 4 С. 114-124.
3. Сургучев М. Л. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи. М.: Недра, 1985 308 с.
- 4.Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений / Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. // Успехи химии. 2007 Т. 76. № 10 С. 1034-1052.
- 5.Применение коллоидных систем для увеличения нефтеотдачи пластов / Сладовская О. Ю., Башкирцева Н. Ю, Куряшов Д. А, Лахова А. И., Мингазов Р. Р., Исмагилов И. Ф., Вагапов Б. Р. // Вестник Казанского технологического университета. 2010 № 10 С. 585-591.
- 6.. Композиции для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей / Алтунина Л., Кувшинов В., Кувшинов И., Урсегов С. // Oil&Gas Journal Russia. 2012 №7 С. 44-51.
- 7.Cosurfactant-Enhanced Alkaline Flooding / Nelson R.C., Lawson J.B., Thigpen D.R. & Stegemeier G.L // SPE 12672 1984.
- 8.Физико-химические технологии с применением гелей, зелей и композиций ПАВ / Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Кувшинов И.В. // Георесурсы 2014 №4 (59) с. 20-27.
9. Залежи с трудно извлекаемыми запасами. Комплексная технология увеличения нефтеотдачи / Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Кувшинов И.В // Oil&Gas Journal Russia. 2011 № 6 С. 110-116.

10. Развитие технологии увеличения нефтеизвлечения, основанных на применении силикатного геля в ОАО "Татнефть" / Ганеева З.М. Хисаметдинов М.Р. Ризванов Р.З. Мусабилов М.Х.// Нефтяное хозяйство. 2013. №8 С. 82-84.
11. Фриберг С. Е., Боторель П. Микроэмульсии. Структура и динамика. М: Мир. 1990. 319 с.
12. Лабораторные исследования нефтеотмывающих характеристик поверхностно-активных веществ в поровом пространстве пород-коллекторов / Огорельцев, В. Ю. Леонтьев С. А., Дроздов А. С.// Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2020 № 6(144) С. 86-98.
13. Текущий уровень и перспективы развития технологий больше объемных закачек с использованием полимеров для повышения нефтеотдачи / Подопригора Д. Г., Бязров Р. Р., Христич Е. А // Вестник евразийской науки. 2022 Т. 14. № 2.
14. Ultraviolet aging study on bitumen modified by a composite of clay and fumed silica nanoparticles / Cheraghian, G., Wistuba, M.P.// Sci. Rep. 2020 №10 A. 11216.
15. Enhancing oil recovery of low-permeability berea sandstone through optimized nanofluids concentration. / Hendraningrat, L., Li, S., Torsæter, O. // In Proceedings of the SPE Enhanced Oil Recovery Conference 2013.
16. Effect of a novel clay/silica nanocomposite on water-based drilling fluids: Improvements in rheological and filtration properties / Cheraghian, G., Wu, Q., Mostofi, M.; Li, M.-C.; Afrand, M., Sangwai, J.S. // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2018 № 555 P. 339–350.
17. Application of TiO<sub>2</sub> and fumed silica nanoparticles and improve the performance of drilling fluids / Cheraghian, G.; Hemmati, M.; Bazgir, S. // AIP Conf. Proc. 2014 №1590 P. 266–270.
18. Application of Nano-Particles of Clay to Improve Drilling Fluid / Cheraghian, G. // Int. J. Nanoscience. Nanotechnology. 2017 № 13 P. 177–186.
19. The Potential of Hydrophilic Silica Nanoparticles for EOR Purposes: A Literature Review and an Experimental Study. / Engeset, B // Master's Thesis, Norwegian

University of Science and Technology, Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics 2012.

20. Stability and Mobility of Functionalized Silica Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery Applications / Miranda, C.R., De Lara, L.S., Tonetto, B.C. // SPE 157033-MS in Proceedings of the SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition 2012.

21. Enhanced oil recovery by flooding with hydrophilic nanoparticles / Ju, B.; Fan, T., Ma, M. // China Particular. 2006 № 4 P. 41–46.

22.. Improved Oil Recovery by the Efficiency of Nano-particle in Imbibition. Mechanism / Cheraghian, G.; Tardasti, S. // In Proceedings of the 74th EAGE Conference and Exhibition Incorporating (EUROPEC 2012), Copenhagen, Denmark, 4–7 July 2012.

23. Experimental Investigation of Polymer-Coated Silica Nanoparticles for EOR under Harsh Reservoir Conditions of High Temperature and Salinity / Bila, A.; Torsæter, O. // Nanomaterials. 2021 №11 P. 765

24. New Thermal Method Concept for IOR from Oil Reservoir Using Optimized In-situ Combustion / Cheraghian, G. A. // In Proceedings of the 78th EAGE Conference and Exhibition 2016.

25. Nanofluid Coreflood Experiments in the ARAB-D / Kanj, M.; Funk, J.J.; Al-Yousif, Z. // In Proceedings of the SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium 2009.

26. Research and application effect of polymeric microsphere in Wen-10 of Sinopec Zhongyuan Oil field. Inner Mong. / Yuan, W.; Liu, X.; Wei, H.; Liu, J.; Yang, H.; Hu, S.; Li, Y.; Wang, D. // Petrochem. 2010 №12 P. 122–126.

27. Application of nanosphere deep pore control and displacement technology in Chanqing oil field / Li, X.; Ying, Z.; Jia, Y.; Liu, X.; Yang, T.; Ma, L. // Chem. 2012 № 29 P. 13–16.

28. Research and Application of Nano Polymer Microspheres Diversion Technique of Deep Fluid / Tian, Q.Y., Wang, L., Tang, Y., Liu, C., Ma, C., Wang, T. // In Proceedings of the SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition 2012.

29. Effects of Nano-Sized Metals on Viscosity Reduction of Heavy Oil/Bitumen During Thermal Applications Shokrlu / Y.H.; Babadagli, T. // In Proceedings of the Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference 2010.
30. A. Nano- Sized Particles for EOR / Skauge, T.; Hetland, S.; Spildo, K.; Skauge, // SPE 129933 in Proceedings of the SPE Improved Oil Recovery Symposium, 2010.
31. Thermal Resistance and Application of Nanoclay on Polymer Flooding in Heavy Oil Recovery / Cheraghian G.// Pet. Sci. Technol. 2015 № 33 P. 1580–1586.
32. Goshtasp. Nanokomposit stabilisiert Bohrflüssigkeiten. Keramische // Cheraghian // Zeitschrift 2019 № 71 P. 25-25.
33. Improved Heavy Oil Recovery by Nanofluid Surfactant Flooding—An Experimental Study / Cheraghian, G. // In Proceedings of the 78th EAGE Conference and Exhibition 2016.
34. Mechanisms behind injecting the combination of nano-clay particles and polymer solution for enhanced oil recovery / Nezhad S. S. K. Cheraghian G. // Appl. Nanoscience. 2015 №6 P. 923–931.
35. An experimental investigation of the enhanced oil recovery and improved performance of drilling fluids using titanium dioxide and fumed silica nanoparticles / Cheraghian, G.; Hemmati, M.; Masihi, M.; Bazgir, S. // J. Nanostructure. Chem. 2013 № 3 P. 78.
36. Design and screening of synergist in blends of SiO<sub>2</sub> nanoparticles and surfactants for enhanced oil recovery in high-temperature reservoirs / Le N.Y.T. Pham, D.K., Le, K.H., Nguyen, P.T. // J. Adv. Nat. Sci. 2011 № 2 P. 35013–35019.
37. Enhanced Heavy Oil Recovery Using TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: Investigation of Deposition during Transport in Core / Ehtesabi, H.; Ahadian, M.M.; Taghikhani, V. // Plug. Energy Fuels. 2015 №29 P.1–8.
38. Application of Nanoparticle Saturated Injecting Gases for EOR of Heavy Oils. / Shah, R.D. // In Proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2009.

39. Industry First Field Trial of Reservoir Nanoagents / Kanj, M.; Rashid, H.; Giannelis, E. // In Proceedings of the SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference 2011.
40. Effects of Na–montmorillonite particles on the emulsification stability of polymer flooding produced water / Wang, Y.; Lu, F.; Li, Y.; Wu, T.; Sun, D.; Zhang, G.; Huang, X.; Wang, G. // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2012 № 410. P. 125–129.
41. Polymer-Coated Nanoparticles for Reversible Emulsification and Recovery of Heavy Oil / Qi, L., Song, C., Wang, T., Li, Q., Hirasaki, G.J., Verduzco, R. // Langmuir. 2018 № 34 P. 6522–6528.
42. Segregation of Amphiphilic Polymer-Coated Nanoparticles to Bicontinuous Oil/Water Microemulsion Phases / Qi, L., ShamsiJazeyi, H., Ruan, G., Mann, J.A., Lin, Y.-H., Song, C., Ma, Y., Wang, L., Tour, J.M., Hirasaki, G.J., et al. // Energy Fuels 2017 № 31 P. 1339–1346.
43. Enhancement of surfactant flooding performance by the use of silica nanoparticles / Zargartalebi, M., Kharrat, R.; Barati, N. // Fuel.2015 № 143 P. 21–27.
44. Fabrication of a Crack-Free Large Area Photonic Crystal with Colloidal Silica Spheres Modified with Vinyltriethoxysilane / Kim, B.-J., Kang, K.-S. // Cryst. Growth Des. 2012 № 12 P 4039–4042.
45. Synthesis and Performance of an Acrylamide Copolymer Containing Nano-SiO<sub>2</sub> as Enhanced Oil Recovery Chemical / Ye, Z., Qin, X., Lai, N., Peng, Q., Li, X., Li, C. // J. Chem. 2013 № 2013 P. 1–10.
46. Polymeric nanospheres as a displacement fluid in enhanced oil recovery / Hendraningrat, L.; Zhang, J. //Appl. Nanoscience. 2015 №5 P. 1009–1016.
47. Effect of Nanoclay on Heavy Oil Recovery During Polymer Flooding / Cheraghian, G.; Nezhad, S.S.K.// Pet. Sci. Technol. 2015 №33 P. 999–1007.
48. Impact of Natural Surfactant (Reetha), Polymer (Xanthan Gum), and Silica Nanoparticles to Enhance Heavy Crude Oil Recovery / Saha, R., Uppaluri, R.V.S., Tiwari, P.// Energy Fuels. 2019 №33 P. 4225–4236.

49. The Application of Nanofluids for Enhanced Oil Recovery: Effects on Interfacial Tension and Coreflooding Process / Joonaki, E., Ghanaatian, S //Pet. Sci. Technol. 2014 № 32 P. 2599–2607.
50. An Experimental Investigation of Silica Nanoparticles Effect on the Rheological Behavior of Polyacrylamide Solution to Enhance Heavy Oil Recovery / Maghzi, A., Mohebbi, A., Kharrat, R., Ghazanfari, M.H. // Pet. Sci. Technol. 2013 № 31 P. 500–508.
51. Review on the Control Parameters of Natural Convection in Different Shaped Cavities with and without Nanofluid. / Rostami, S., Aghakhani, S., Hajatzadeh Pordanjani, A., Afrand, M., Cheraghian, G., Oztop, H.F., Shadloo, M.S. A // Processes. 2020 № 8 P.1011.
52. Pore-Scale Sweep Efficiency Enhancement by Silica-Based Nanofluids in Oil-Wet Sandstone / Kuang, W., Saraji, S., Piri, M. // Energy Fuels 2019 №34 P. 1297–1308.
53. Experimental study and mathematical model of nanoparticle transport in porous media / Ju, B., Fan, T. // Powder Technol. 2009 № 192 P. 195–202.
54. An overview on the significance of carbon-based nanomaterials in upstream oil and gas industry / Seyed Hasan Hajiabadi, Hamed Aghaei, Mina Kalateh-Aghamohammadi, Marzieh Shorgasthi // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2020 № 186 Art.106783.
55. Nanofluid for enhanced oil recovery / Suleimanov, B.A., Ismailov, F. and Veliyev, E. // Journal of Petroleum Science and Engineering 2011 №78(2) P. 431-437.
56. Industry first field trial of reservoir nanoagents / Kanj, M.Y., Rashid, M. and Giannelis, E., // SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference. Society of Petroleum Engineers 2011.
57. Interfacially active SWNT/silica nanohybrid used in enhanced oil recovery / Villamizar, L.C., Lohateeraparp, P., Harwell, J.H., Resasco, D.E. and Shiau, B.J.B. // SPE Improved Oil Recovery Symposium. Society of Petroleum Engineers 2010.
58. The influence of hydrophobic multiwall carbon nanotubes concentration on enhanced oil recovery / Alnarabiji, M.S. et al. // Procedia engineering. 2016 № 148 P. 1137-1140.

59. Propagation of carbon nanotube hybrids through porous media for advancing oilfield technology / Kadhum, M.J. et al. // SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Society of Petroleum Engineers 2015.
60. Graphene oxide sheets at interfaces / Kim, J. et al., // Journal of the American Chemical Society. 2010 №132(23) P. 8180-8186.
61. Pickering emulsions stabilized by amphiphilic nano-sheets. / Mejia, A.F. et al. // Soft Matter. 2012 №8(40) P. 10245-10253.
62. A novel nanofluid based on sulfonated graphene for enhanced oil recovery. / Radnia, H., Rashidi, A., Nazar, A.R.S., Eskandari, M.M. and Jalilian, M., // Journal of Molecular Liquids. 2018 №271 P. 795-806.
63. Spreading of nanofluids on solids / D.T. Wasan, A.D. Nikolov, // Nature. 2003 №423 P. 156-159.
64. Enhanced oil recovery (EOR) using nanoparticle dispersions: Underlying mechanism and imbibition experiments / H. Zhang, A. Nikolov, D. Wasan // Energy Fuels. 2014 №28 P. 3002-3009.
65. Enhanced Oil Recovery Driven by Nanofilm Structural Disjoining Pressure: Flooding Experiments and Microvisualization / H. Zhang, T. Ramakrishnan, A. Nikolov, D. Wasan // Energy Fuels. 2016 №30 P. 2771-2779.
66. The application of nanofluids for enhanced oil recovery: effects on interfacial tension and coreflooding process / E. Joonaki, S. Ghanaatian // Petrol. Sci. Technol. 2014 №32 P. 2599-2607.
67. Enhanced Heavy Oil Recovery Using TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: Investigation of Deposition during Transport in Core Plug / H. Ehtesabi, M.M. Ahadian, V. Taghikhani // Energy Fuels. 2014 №29 P. 1-8.
68. Experimental investigation of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on enhanced oil recovery of carbonate reservoirs / A. Roustaei, H. Bagherzadeh // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. 2015 №5 P. 27-33.
69. A novel nanofluid based on fluorescent carbon nanoparticles for enhanced oil recovery / Y. Li, C. Dai, H. Zhou, X. Wang, W. Lv, Y. Wu, et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2017 №56 P. 12464-12470.

70. А. Х. Мирзаджанзаде И. М. Аметов А. Г. Ковалев Физика нефтяного и газового пласта. Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2005 270 с.
71. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds / Boehm HP, Setton R, Stumpp E // Carbon. 1986 №24 P.1-5.
72. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (IUPAC Recommendations 1994) / Boehm HP, Setton R, Stumpp E. // Pure Appl Chem. 1994 №66 P.1893-901.
73. Takai K., Tsujimura S., Kang F., Inagaki M. Graphene Elsevier 2020. P. 586
74. Графен и материалы на его основе / Губин С. П. Ткачев С. В. // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. 2010 №1-2 С. 99-137.
75. Графен новый углеродный материал / Ткачев С.В. Буслаев Е. Ю. Губин С. П // Неорганические материалы. 2011 №1 С 5-14.
76. The Rise of Graphene / Geim A.K., Novoselov K.S. // Nature Mater. 2007 V. 6. №3. P 183-191.
77. The editorial, all in the graphene family - a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. / Bianco A. Cheng H.-M. Enoki T. Gogotsi Y // Carbon 2013 № 65 P. 1-6.
78. Molecular Mechanics Berkert U., Allinger N.L. // American chemical society monograph 1982 V. 177 P. 1–327.
79. Young D. C. Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real-world problems. New York: Wiley, 2001. 370p.
80. Deuffhard P., et al. Computational molecular dynamics. Challenges, methods, ideas Berlin: Springer, 1999 504p.
81. Graphene field-effect transistors. / Reddy D, Register LF, Carpenter GD, Banerjee S K. // J Phys D. 2011 №44 A. 313001.
82. Gasteiger J., Engel T. Chemoinformatics. New York: Wiley, 2003 671p.
83. Hinchliffe A. Modelling molecular structures. Manchester: Wiley, 2000 177p.
84. HyperChem, computational chemistry. User guide, theory and methods. Canada: Hypercube Inc. 1996 366p.

85. Jensen F. Introduction to computational chemistry. New York: Wiley, 1999 222p.
86. Leach A.R. Molecular modelling. Principles and applications. London: Prentice Hall, 2001 396p.
87. Rogers D.W. Computational chemistry using the PC. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2003 363p.
88. Warshel A. Computer modeling of chemical reactions in enzymes and solutions. New York: Wiley, 1991 237p.
89. Foresman J.B., Frisch A. Exploring chemistry with electronic structure methods. Pittsburgh: Gaussian Inc., 1996 179p.
- 90.. MOPAC: a semiempirical molecular orbital program / Stewart J.J.P // J. computer-aided molecular design. 1990 № 4 P. 1–105.
91. Huckel theory. I. Hydrocarbons / Hoffmann H., An R. Extended // J. Chem. Phys., 1963 V. 39 № 6 P. 1397–1412.
92. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage / Wu Z-S, Zhou G, Yin L-C, Ren W, Li F, Cheng H-M. // Nanomater Energy. 2012 №1 P.107 - 131.
93. Nanostructured carbon for energy storage and conversion / Candelaria SL, Shao Y, Zhou W, Li X, Xiao J, Zhang J-G, Wang Y, Liu J, Li J, Cao G. // Nanomater Energy. 2012 №1 P.195-220.
94. Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors. Choi H-J, Jung S-M, Seo J-M, Chang DW, Dai L, Baek J-B Nanomater Energy. 2012 №1 P. 534-551.
95. An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors. / Huang Y, Liang JJ, Chen Y.S // Small. 2012 № P 1805-1834.
96. Chemical approaches toward graphene-based nanomaterials and their applications in energy-related areas / Luo B, Liu SM, Zhi LJ. // Small. 2012 №8 P. 630.
97. Recent advances in graphene- based biosensors. / Kuila T, Bose S, Khanra P, Mishra AK, Kim NH, Lee JH. Biosens Bioelectron. 2011 №26 P. 4637-4648.

98. Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology / Wang Y, Li ZH, Wang J, Li JH, Lin YH. // Trends Biotechnol. 2011 №2 P.205-212.
99. Graphene in biomedicine: opportunities and challenges / Feng LZ, Liu Z. // Nanomedicine. 2011 № 6 P.317-324.
100. Chemical preparation of graphene-based nanomaterials and their applications in chemical and biological sensors. / Jiang HJ. // Small. 2011 №7 P.2413-2427.
101. Electrochemical sensors based on graphene materials / Gan T, Hu SS. // Microchim Acta. 2011 №175 P.1-19.
102. Graphene for environmental and biological applications / Sreeprasad TS, Pradeep T. // Int J Mod Phys B. 2012 №2 A1242001.
103. Biological interactions of graphene-family nanomaterials: an interdisciplinary review / Sanchez VC, Jachak A, Hurt RH, Kane AB. // Chem Res Toxicol. 2012 №25 P.15-34.
104. Chemical functionalization of graphene and its applications. / Kuila T, Bose S, Mishra AK, Khanra P, Kim NH, Lee JH. // Prog Mater Sci. 2012 №57 P.1061-1105.
105. Virtual issue: graphene and functionalized graphene (editorial) / Prezhdo OV, Kamat PV, Schatz GC. // J Phys Chem C. 2011 №115 P.3195-3197.
106. Graphene-based photocatalytic composites / An XQ, Yu JC // RSC Adv. 2011 №1 P.1426-1434.
107. The mechanics of graphene nanocomposites: a review / Young RJ, Kinloch IA, Gong L, Novoselov KS // Compos Sci Technol. 2012 №72 P.1459-1476.
108. Graphene-related nanomaterials: tuning properties by functionalization / Tang Q, Zhou Z, Chen ZF. // Nanoscale. 2013 №5 P.454-4583.
109. Electrochemistry of graphene, graphene oxide and other graphenoids: review. / Pumera M. // Electrochem Commun. 2013 №36 P.14-18.
110. Application and future challenges of functional nanocarbon hybrids (progress report) / Shearer CJ, Cherevan A, Eder D // Adv Mater. 2014 №26 P.2295-2318.
111. Graphene-based polyaniline nanocomposites: preparation, properties and applications / Wang L, Lu X, Lei S, Song Y. // J Mater Chem. 2014 №2 P.4491-4509.

112. Developing polymer composite materials: carbon nanotubes or graphene? / Sun X, Sun H, Li H, Peng H. // *Adv Mater.* 2014 №25 P.5153-5176.
113. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. / Mittal G, Dhand V, Rhee KY, Park S-J, Lee WR. // *J Ind Eng Chem.* 2015 №21 P.11-25.
114. A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites. / Tan B, Thomas NL. // *J Membr Sci.* 2016 №514 P.595-612.
115. Electrochemical catalysis at low dimensional carbons: graphene, carbon nanotubes and beyond / Wang L, Pumera M. // *Appl Mater Today* 2016 №5:134-141.
116. Review of functionalization, structure and properties of graphene/polymer composite fibers. / Ji X, Xu Y, Zhang W, Cui L, Liu J. // *Composites. Part A.* 2016 №87 P. 29-45.
117. TCSM, Chan A. Graphene based nanofluids and nanolubricants - review of recent developments / Rasheed AK, Khalid M, Rashmi W, Gupta //. *Renew Sustain Energy Rev.* 2016 №63 P.346-362.
118. A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials - graphene and beyond / Akinwande D, Brennan CJ, Bunch JS, Egberts P, Felts JR, Gao H, Huang R, Kim J-S, Li T, Li Y, Liechti KM, Lu N, Park HS, Reed EJ, Wang P, Yakobson BI, Zhang T, Zhang Y-W, Zhou Y, Zhu Y. // *Extreme Mecha Lett.* 2017 №13 P.42-72.
119. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials / Balandin A A. *Nat Mater.* 2011 №10 P. 569-581.
120. A comprehensive review on graphene nanofluids: recent research, development and applications / Sadeghinezhad E, Mehrali M, Saidur R, Mehrali M, Latibari ST, Akhiani AR, Metselaar HSC. // *Energy Convers Manag.* 2016 №111 P.466-487.
121. Raman spectrum of graphene and graphene layers. / Ferrari AC, Meyer JC, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, Piscanec S, Jiang D, Novoselov KS, Roth S, Geim A K. // *Phys Rev Lett.* 2006 №97 A.187401.
122. Пахаруков, Ю. В. Введение в резонансную спектроскопию. Тюмень: ТюмГНГУ 2011. 139 с.
123. The flow of water / Hele-Shaw H. S. // *Nature* 1898.

124. Nonlinear Saffman-Taylor instability/ P. G. Saffmann and G. I. Taylor // Proc. R. Soc. London, Ser. 1958 № 312 P.245.
125. Бирзина А. И. Морфологическая устойчивость фазовой границы при радиальном вытеснении жидкости в ячейке Хеле-Шоу: дис. канд. физ. мат. наук: 01.02.05. Пермь, 2009 118 с.
126. Вытеснение нефти из пористой среды с использованием графитовой суспензии / Пахаруков Ю. В. Шабиев Ф. К. Сафаргалиев Р. Ф. // Письма ЖТФ. 2018 Т. 44 №4 С. 3-8.
127. Использование нанофлюидов на основе углеродных наночастиц для вытеснения нефти из модели пористой среды / Ю. В. Пахаруков, Ф. К. Шабиев, Р. Ф. Сафаргалиев, Б. С. Ездин, В. В. Каляда // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2020 Т. 6 № 4 (24) С. 141-157.
128. Фильтрация нефти в пористой среде при наличии наночастиц графена / Ю. В. Пахаруков, Ф. К. Шабиев, Б. В. Григорьев Сафаргалиев Р. Ф. Поточняк И. Р. // Прикладная механика и техническая физика. 2019 Т. 60 № 1(353) С. 37-40.
129. Образование наноструктурированной пленки на границе «углеводород — графеновый нанофлюид» / Пахаруков Ю. В., Шабиев Ф. К., Сафаргалиев Р. Ф. // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2023 Том 9 № 2 (34) С. 23–38.
130. The mechanism of oil viscosity reduction with the addition of graphene nanoparticles / Pakharukov, Yu., Shabiev, F., Safargaliev, R., Mavrinskii, V., Vasiljev, S., Ezdin, B., Grigoriev, B., & Salihov, R. // Journal of Molecular Liquids 2022 №361 A. 119551.
131. Кузнецов С. И. 2021. Курс физики с примерами решения задач. Часть I. Механика. Молекулярная физика. Термодинамика. СПб.: Лань. 464 с.
132. Тепловая неустойчивость фронта фазового превращения при распаде «замороженных» метастабильных состояний / Шкловский В. А. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1982 Т. 82 № 2 С. 536–547.
133. Карпов С. В. Фононы в нанокристаллах. М.: Физматлит. 2006, 320 с.

134. Расчет коэффициента теплопроводности однослойных и многослойных пластин графена методом молекулярной динамики / Селезнев А. А., Алейников А. Ю., Ганчук Н. С., Ганчук С. Н. // Физика твердого тела. 2013 Т.55 № 4 С. 816–821.
135. Mandelbrot B. B. The fractal geometry of nature. W. H. Freeman and Company. 1982.
136. Движение нанокластеров нефти в капилляре пористой среды / Ю. В. Пахаруков, Ф. К. Шабиев, Р. Ф. Сафаргалиев, А. В. Морев // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2022 № 5(155) С. 90-97.
137. Пахаруков, Ю. В. Механизмы формирования микрогетерофазных состояний в реофизически сложных средах, применяемых в нефтегазодобыче / Тюмень: ТюмГНГУ, 2014. 242 с.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

**№ 211538**

**Устройство моделирования и визуального контроля  
фронта взаимодействия вытесняющего агента и нефти в  
условиях, приближенных к призабойной зоне пласта  
нагнетательной скважины**

Патентообладатели: *Пахаруков Юрий Вавилович (RU), Шабиев Фарид Канафеевич (RU), Сафаргалиев Руслан Фаридович (RU)*

Авторы: *Пахаруков Юрий Вавилович (RU), Шабиев Фарид Канафеевич (RU), Сафаргалиев Руслан Фаридович (RU)*

Заявка № **2022100031**

Приоритет полезной модели **08 января 2022 г.**

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре полезных  
моделей Российской Федерации **10 июня 2022 г.**

Срок действия исключительного права  
на полезную модель истекает **08 января 2032 г.**

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью  
Сертификат 68b80677e14e4810a94edbc24145d5c7  
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**  
Действителен с 26.03.2022 по 26.03.2025

*Ю.С. Зубов*





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
E21B 43/00 (2022.05)

(21)(22) Заявка: 2022100031, 08.01.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
08.01.2022

Дата регистрации:  
10.06.2022

Приоритет(ы):  
(22) Дата подачи заявки: 08.01.2022

(45) Опубликовано: 10.06.2022 Бюл. № 16

Адрес для переписки:  
625026, Тюменская обл., г. Тюмень, ул.  
Малыгина, 84, кв.24, Шатохин Иван  
Валерьевич

(72) Автор(ы):

Пахаруков Юрий Вавилович (RU),  
Шабиев Фарид Канафеевич (RU),  
Сафаргалиев Руслан Фаридович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Пахаруков Юрий Вавилович (RU),  
Шабиев Фарид Канафеевич (RU),  
Сафаргалиев Руслан Фаридович (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2670808 C9, 28.11.2018. SU 515973  
A1, 30.05.1976. RU 2747948 C1, 17.05.2021. RU  
2629884 C1, 04.09.2017. US 2345935 A1,  
04.04.1944. CN 103939093 A, 23.07.2014. CN  
204113252 U, 21.01.2015.

(54) Устройство моделирования и визуального контроля фронта взаимодействия вытесняющего агента и нефти в условиях, приближенных к призабойной зоне пласта нагнетательной скважины

(57) Реферат:

Полезная модель относится к нефтедобывающей промышленности, а именно к технологиям воздействия на нефтегазоносные пласты, в частности к подбору композиций вытесняющего агента, с целью увеличения коэффициента извлечения нефти. Устройство состоит из насоса высокого давления, который герметично соединен с емкостью, заполненной жидким вытесняющим агентом и трубчатый подогревателем агента. Защита системы от неконтролируемого роста давления в емкости, а также сбросом давления по завершению испытания осуществляется сбросным клапаном. Для контроля температуры в емкости установлены два термометра сопротивления, разнесенные между собой по объему емкости. Контроль давления в системе «насос-емкость» обеспечен первым датчиком давления. Регулирование расхода агента осуществляется игольчатым краном, расположенным за емкостью на трубной магистрали подачи агента, герметично соединяющей емкость и радиальную ячейку Хеле-

Шоу. За игольчатым краном на магистрали установлен второй кран подачи агента, оборудованный вторым датчиком давления. По разнице давления в датчиках, расположенных до и после игольчатого крана, определяется расход испытуемого жидкого агента. Далее агент с заданным расходом через третий кран подается по трубной магистрали в центральное отверстие радиальной ячейки Хеле-Шоу, выполненной нефтью из конкретного испытуемого месторождения и термостатированной при температуре пласта. Изменение геометрии ячейки Хеле-Шоу моделирует капиллярную проницаемость призабойной зоны нагнетательной скважины месторождения. Снаружи емкость и трубная магистраль подачи агента теплоизолированы и подогреваются протяженными спиральными подогревателями, намотанными по всей длине по внешнему диаметру емкости и труб; радиальная ячейка Хеле-Шоу, заполненная нефтью с испытуемого месторождения, термостатирована в