

*На правах рукописи*



**Сафаргалиев Руслан Фаридович**

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ  
УСТОЙЧИВОСТИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА  
«УГЛЕВОДОРОД-ГРАФЕНОВЫЙ НАНОФЛЮИД»**

**Специальность 1.3.14 -Теплофизика  
и теоретическая теплотехника**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук**

Тюмень 2023

Работа выполнена на кафедре прикладной и технической физики  
ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет»

**Научный  
руководитель:** **Пахаруков Юрий Вавилович**  
доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры прикладной и  
технической физики ФГАОУ ВО  
«Тюменский государственный университет»  
**Рудяк Валерий Яковлевич**  
доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры теоретической механики  
ФГБОУ ВО «Новосибирский  
государственный архитектурно-  
строительный университет (Сибстрин)»  
**Официальные  
оппоненты** **Грешняков Владимир Андреевич**  
кандидат физико-математических наук,  
доцент кафедры физики конденсированного  
состояния ФГБОУ ВО «Челябинский  
государственный университет»  
**Ведущая  
организация** ФГБУН «Институт теплофизики им. С.С.  
Кутателадзе СО РАН»

Защита диссертации состоится «26» декабря 2023 г. в  
15:30 на заседании диссертационного совета 24.2.418.02 при  
ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет» по  
адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15 а, ауд. 410.

Тел: +79829211745

e-mail: [r.f.safargaliev@utmn.ru](mailto:r.f.safargaliev@utmn.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-  
библиотечном центре ФГАОУ ВО «ТюмГУ» и на сайте:  
[https://diss.utmn.ru/sovet/diss-sovet-212-274-  
10/zashchita/1190786/](https://diss.utmn.ru/sovet/diss-sovet-212-274-10/zashchita/1190786/)

Автореферат разослан « » 2023 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
24.2.418.02 доктор физико-  
математических наук



Удовиченко Сергей  
Юрьевич

## **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 объема пласта. Наиболее изученные

и применяемы методы это заводнение ансамблями поверхностно-активных веществ (ПАВ) (Бабалян Г.А. 1983; Сладовская О.Ю., Башкирцева Н. Ю и др. 2010; Шабаров А. Б. Семихина Л. П. Кузина О. 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. Однако при всех достоинствах ПАВ они обладают рядом недостатков: высокая чувствительность к минерально-солевому составу пластовой воды, разрушению 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 параметров 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 кернах 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 и 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. Шабиевым Ф. К. патент № 211538. Разработал и изготовил установку по изучению скорости роста пленки на границе раздела «углеводород графеновый нанофлюид». Проводил измерения обработку и интерпретацию полученных результатов, участвовал в подготовке научных публикаций и представлял устные и стендовые доклады 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 разработки 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 использованием 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 использованных литературных источников. Объем диссертации – 101 страница.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** приведено обоснование актуальности проведения исследования и степень разработанности темы. Сформулированы основные цель работы и задачи. Показана научная новизна и практическая значимость работы. Сформулированы положения, выносимые на защиту, личный вклад автора в получении результатов работы. Приведены сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объёме диссертации.

**В первой главе** проведён аналитический обзор работ по физико-химическим методам увеличения нефтеотдачи (МУН). Выполнен обзор публикаций, посвященных применению нанотехнологий в МУН, в частности углеродных наночастиц таких, как углеродные нанотрубки, оксид графена, многослойный и однослойный графен. Показано, что в большинстве исследований преобладают гидродинамические методы описания механизма устойчивости границы раздела фаз (изменение межфазного натяжения, изменение смачиваемости породы), при этом взаимодействие наночастиц с компонентами нефти в работах не учитывалось.

**Во второй главе** описаны применяемые в диссертационном исследовании материалы и методология проведения экспериментов.

Материалы, применяемые в исследовании – графеновый нанофлюид, полученный методом ультразвукового диспергирования графеновых наночастиц в дистиллированной воде и подготовленная нефть.

Оценка вытесняющей способности полученного нанофлюида проводилась на оригинальной, разработанной автором исследования, экспериментальной установке, показанной на рисунке 1. Установка состоит из следующих основных элементов: реактор, имеющий систему поддержания температуры, в который закачивается нанофлюид; система создания и поддержания постоянного давления; трубопровод для подачи нанофлюида в радиальную ячейку Хеле-Шоу,

которая предназначена для моделирования фильтрации нанофлюида в капилляре пористой среды.

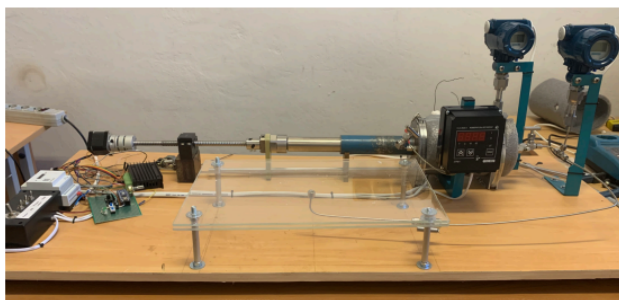


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки.

Для верификации результатов, полученных на оригинальной установке, были проведены опыты по вытеснению нефти графеновыми нанофлюидами на серийной лабораторной 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 использовалось 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 [1].

В результате экспериментов по вытеснению было установлено формирование переходной области на границе раздела сред, то есть формирование микрогетерофазного состояния.

Так как вязкость нанофлюида меньше вязкости нефти, гидродинамические методы исследования не позволяют описать механизм формирования переходной области. Поэтому

была изготовлена оригинальная установка для изучения механизма роста пленки теплофизическими методами исследования. Вторая разработанная установка для изучения скорости роста пленки состоит из камеры, соединенной с жидкостным термостатом, в которую закачивался подготовленный графеновый нанофлюид. Затем система термостатировалась. Температура, при которой изучалось образование переходной области, выбиралась от 0 до 60 °С с шагом 5 °С. Абсолютная погрешность термометра термостата составляет  $\Delta T = \pm 0,01$  °С. Углекислый газ предварительно термостатировался при той же температуре, что и нанофлюид. После термостатирования, в чашу с нанофлюидом при помощи дозатора вводился углекислый газ. При помощи видеомикроскопа UCMOS05100KPA (Альтама, Россия) проводилась запись процесса образования микрогетерофазного состояния на межфазной границе «углекислотная жидкость-графеновый нанофлюид». Тепловая картина формирования микрогетерофазного состояния фиксировалась при помощи тепловизионной камеры FLIR X6400sc (Teledyne FLIR, США). Погрешность измерения тепловизионной камеры по паспорту — 2% от измеренного значения. Для оценки достоверности полученных данных по температуре нанофлюида и углекислого газа, показания тепловизора сравнивались с показаниями термометра, установленного в криостате, разница показаний составила 0,01 градуса Цельсия.

**В третьей главе** приведены основные результаты проведенных экспериментов.

Результаты экспериментов по вытеснению нефти графеновым нанофлюидом, проведенные на изготовленной установке показаны на рисунке 2. Установлено, что при вытеснении нефти ГНФ критическое давление формирования неустойчивости фронта 60 кПа, для воды 10 кПа.

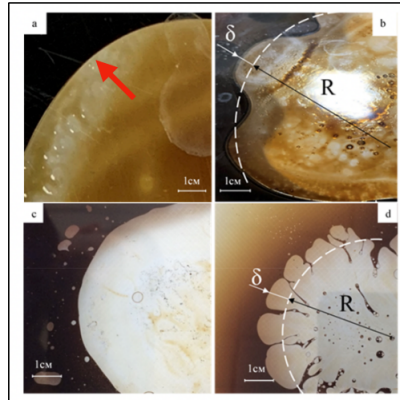


Рисунок 2. Движение нанофлюида в ячейке Хеле-Шоу: а — невозмущенное движение ГНФ б — возмущенное давления прорыва фронта  $p_{crit} = 60$  кПа; с — невозмущенное движение воды д — возмущенное движение воды при достижении критического давления прорыва фронта  $p_{crit} = 10$  кПа

Для подтверждения результатов, полученных на оригинальной установке, были проведены эксперименты по вытеснению графеновым нанофлюидом (ГНФ) нефти на серийной установке на ядрах нефтяного месторождения по стандартной методики. Была проведена серия опытов вытеснения ГНФ с различной концентрацией наночастиц от 0 до 0,006 г/л. (рисунок 3) [2].

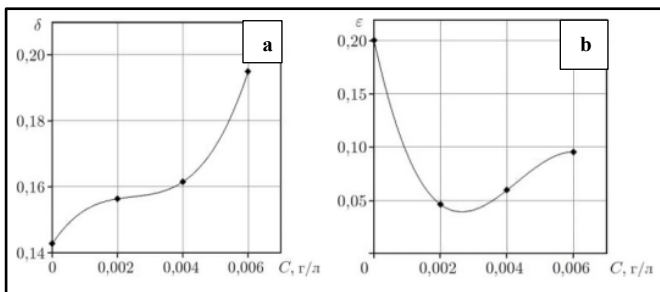


Рисунок 3: а — зависимость вытесненной нефти от концентрации наночастиц б — зависимость объемной доли воды в объеме вытесненной нефти

Увеличение доли вытесненной нефти  $\delta$  свидетельствует об уменьшении энергии отрыва нефти от поверхности капилляра в пористой среде. Уменьшение величины объемной доли воды  $\varepsilon$  свидетельствует об устойчивости межфазной границы нефть – графеновый наноплюид (базовая жидкость вода), поэтому прорыва воды не происходит. Таким образом можно предположить, что на межфазной границе раздела фаз в пористой среде формируется переходная многослойная микрогетерофазная структура, состоящая из плоских частиц графена и углеводородных молекул. Фактически плоские наночастицы графен выполняют функцию подложки, на которой адсорбируются углеводородные молекулы, входящие в состав нефти.

По полученным данным можно сделать вывод, что 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.

В экспериментах на оригинальной установке по исследованию скорости роста пленки показано формирование микрогетерофазного состояния на границе раздела «углеводородная жидкость-графеновый наноплюид» было установлено образование пленки (рисунок 4) [3,4].

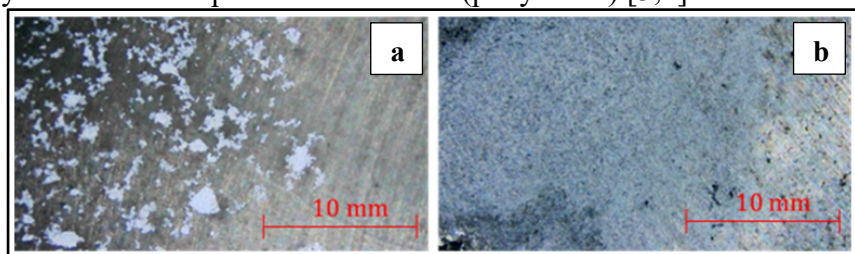


Рисунок 4. Пленка, полученная в процессе формирования микрогетерофазного состояния на межфазной границе «углеводород — ГНФ»: а — полученная при медленном росте при температуре 10 °С; б — полученная при быстром росте при температуре 20 °С

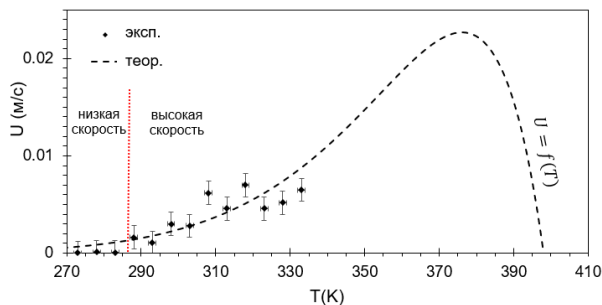


Рисунок 5. Скорость роста пленки  $U$ , определенная при различных температурах и функция  $U = f(T)$  согласно ур-ю (1)

При изменении температуры флюидов от 0 до 60 °C наблюдаются различные структуры пленок. Так, при температурах от 0 до 10 °C формируется неоднородная пленка с фрактальной размерностью (рис. 4а). При температурах от 15 до 60 °C формируется сплошная однородная пленка (рис. 4б). Определена скорость формирования подобной пленки при различных температурах (рис. 5). Как можно видеть, в первом случае (0...10 °C) наблюдается низкая скорость роста пленки, во втором (15...60 °C) — высокая скорость пленки.

Термограммы, снятые в процессе роста пленок, показаны на рисунке 6. На рисунке 6а можно наблюдать тепловизионную картину чаши, термостатированной при температуре 10 °C, в которой происходит формирование фрактальной пленки. Как видно, тепловых неоднородностей тепловизор не зафиксировал.

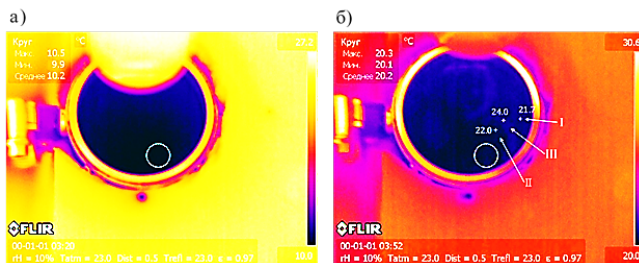


Рисунок 6. Термограмма изучаемой области формирования пленки на границе «октан — ГНФ»: а — тепловизионный снимок при температуре 10 °C; б — тепловизионный снимок при температуре 20 °C (I — область сформировавшейся пленки; II — область октана; III — переходная область, где происходит рост пленки)

На рис. 6б приведена тепловизионная картина области роста пленки при температуре 20 °С. Как можно заметить, температура области сформировавшейся 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. 6). Полученная пленка была изучена методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) пленки, образовавшейся на межфазной границе «октан — ГНФ» при температуре роста 20 °С, приведены на рис. 7.

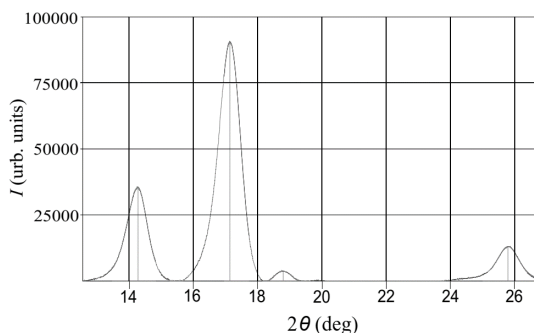


Рисунок 7. Рентгеновская дифрактограмма пленки из молекул октана и графеновых наночастиц

По данным РСА установлено, что пленка имеет нанокристаллическую упорядоченную структуру из молекул октана и графена. Межплоскостные расстояния 6,2 Å, 5,2 Å и 4,7 Å соответствуют расстояниям кристаллизации углеводородов (данные получены по результатам компьютерного моделирования взаимодействие углеводорода с графеном методом молекулярной механики ММ+), расстояние 3,4 Å соответствует межплоскостному расстоянию пика 002. Таким образом, мы наблюдаем кристаллизацию октана из жидкой фазы при температуре 20 °С.

В результате проведенных исследований были выделены следующие закономерности:



1) Образующаяся пленка является результатом фазового перехода первого рода, который сопровождается выделением тепла и перегревом переходной области (III на рис. 6б).

2) Отмечаются 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. 6а).

**В четвертой главе** представлены результаты компьютерного моделирования и предложена физико-математическая модель роста пленки на границе раздела «углеводородная жидкость-графеновый нанофлюид», подтверждающая полученные экспериментальные данные.

Известно, что нанофлюид является бистабильной жидкостью, обладающей запасенной энергией, находящейся в метастабильном состоянии. 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. Переходу из одного метастабильного состояния в другое препятствует активационный барьер, связанный с молекулярным взаимодействием (Кузнецов, 2021). 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.

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

Предложенная физико-математическая модель состоит из уравнения скорости роста пленки на границе раздела [Шкловский, 1982] 1, уравнения теплоотвода от границы (геометрия задачи представлена на рисунке 8) 2 уравнения теплопроводности теплообмена графеновой наночастицы с молекулой углеводорода 3 уравнения теплового баланса на границе раздела 4 граничных условий 5:

$$U = U_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT_{\text{п}}}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)\right\} \quad (1)$$

$$q_{\parallel} = \frac{\alpha_{\parallel}}{l}(T - T_0); q_{\perp} = \frac{\alpha_{\perp}}{d}(T_1 - T_0), \quad (2)$$

$$\frac{1}{\chi} \frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla^2 \theta + \frac{1}{l_{\text{пар}}} \frac{\partial \theta}{\partial x} - \frac{\theta}{l_{\text{пер}}^2} \quad (3)$$

$$Qu = \alpha' \frac{\partial \theta'_{\phi}}{\partial x} - \alpha \frac{\partial \theta_{\phi}}{\partial x}; \quad (4)$$

$$\theta(x) = \theta_{\phi} \exp(-\gamma x), x > 0$$

$$\theta(x) = \theta_{\phi} \exp(-\gamma' x), x < 0$$

$$\gamma = \frac{\left[(1 + v^2)^{\frac{1}{2}} + 1\right]}{2l_{\text{пар}}}, \gamma' = \frac{\left[(1 + v^2)^{\frac{1}{2}} - 1\right]}{2l_{\text{пар}}} \quad (5)$$

где  $\Delta H$  — теплота фазового перехода;  $E$  — энергия активации;  $T$  — температура движущегося фронта;  $T_{\text{п}}$  — температура фазового перехода;  $U_0$  — предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры, близкий по порядку величины к скорости звука.  $T_0$  — температура подложки;  $\alpha_{\parallel}$  — коэффициент теплопроводности вдоль плёнки (в направлении оси  $x$ );  $\alpha_{\perp}$  — коэффициент теплопроводности поперёк плёнки (в направлении оси  $z$ );  $d$  — толщина пленки;  $l$  — длина пленки через некоторый промежуток времени роста пленки;  $q_{\parallel}$  — тепловой поток вдоль оси  $x$ ;  $q_{\perp}$  — тепловой поток вдоль оси  $z$ ;  $\Theta = T - T_0$ ;  $l_{\text{пар}}$  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;  $u$  — скорость движения фронта.

Из формулы (1) видно, что скорость роста пленки имеет колоколообразный вид [Шкловский, 1982].

Геометрия задачи роста пленки в условиях меняющегося теплоотода. На рис. 8 изображен участок плоского фронта кристаллизации.

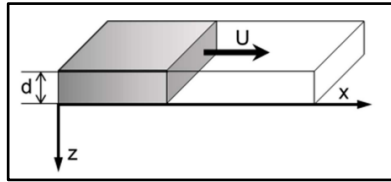


Рисунок 8. Постановка геометрии задачи: плоский фронт кристаллизации;  $U$  — скорость кристаллизации параллельна оси  $x$ ;  $d$  — толщина пленки

Скорость теплоотода оказывает принципиальное влияние на скорость роста пленки и ее структуру. Распространение плоского фронта кристаллизации с учетом теплообмена с подложкой описывается уравнением теплопроводности (3) оно должно быть дополнено условием теплового баланса (4) на фронте фазового перехода и граничными условиями, нулевыми при  $x = \pm\infty$ , а также условием непрерывности температуры на фронте  $\Theta_\phi(0) = \Theta'_\phi(0)$ . Здесь  $Q$  — удельная теплота кристаллизации;  $\alpha$  — коэффициент теплопроводности  $\Theta_\phi = T_\phi - T_0$ ;  $T_\phi$  — температура на фронте кристаллизации; величины со штрихами относятся к стабильной фазе. Решение уравнения (3) имеет вид уравнения (5).

На рисунке 9 показаны результаты решения уравнений (1) и (3) в безразмерном виде. Для этого на график скорости кристаллизации в безразмерном виде  $\tilde{U} = f(T)$  добавили зависимость скорости теплоотода в безразмерном виде  $\tilde{q} = \frac{q_{\parallel}}{q_{\perp}} = \frac{\alpha_{\parallel} d (\theta - 1) T_0}{\alpha_{\perp} l \Delta T}$ . При  $\frac{\alpha_{\parallel}}{\alpha_{\perp}} \approx 10^3$ ,  $\frac{d}{l} \approx 10^{-5}$  и  $T_{0f} = 273$  К, что соответствует быстрому теплоотводу, получим одно пересечение (синяя сплошная линия на рис. 9) с кривой  $\tilde{U} = f(T)$ . В результате получаем малую скорость кристаллизации. С повышением температуры график теплоотода  $\tilde{q} = f(T)$  пересекает кривую скорости роста  $\tilde{U} = f(T)$  в двух точках, что наблюдается для температуры 290 К (красная сплошная линия на рис. 9). С повышением температуры такое пересечение функций  $\tilde{q} = (T)$  и  $\tilde{U} = f(T)$  опять наблюдается в одной точке. Так на рисунке 9 (желтой линией) можно видеть одно пересечение, это соответствует температуре 327К.

Действительно для данных температур 273К и 290К наблюдаются разные режимы роста пленок. При температурах от 273 до 288 наблюдается рост фрактальной плёнки (рис. 4а), при температурах 290К и более наблюдается рост однородной плёнки (рис. 4б).

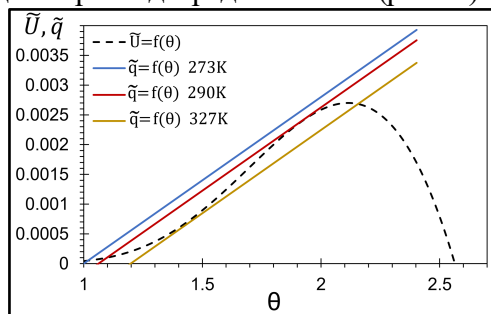


Рисунок 9. Графическое решение уравнений (1) и (5).

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 основе полученных результатов, можно сделать вывод, что скорость теплоотвода является управляющим параметром роста пленки. Рост пленки происходит за счет перегрева границы раздела. Обнаружены два режима роста пленки быстрый и медленный.

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. 10) необходимо учитывать нормальную  $U_n$  и тангенциальную  $U_t$  составляющие скорости:  $\vec{U} = \vec{U}_n + \vec{U}_t$

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

$$U = \frac{\beta D}{L} \quad (7)$$

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:

$$U = \frac{\beta D_n}{R_1} + \frac{\beta D_\tau}{R_2} \approx \beta D \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (6)$$

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

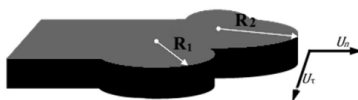


Рисунок 10. Модель роста пленки с учетом диффузионного механизма

В итоге должны формироваться небольшие участки пленки радиусами  $R_1, R_2$  и далее (рис. 10). Таким образом, будет образовываться фрактал со множеством самоподобных окружностей, т. е. множества Мандельброта (Mandelbrot, 1982) (рис. 6а), а не дендрит.

### 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. При создании возмущений на границе раздела и градиента температуры возможно формирование гофрированной структуры, геометрия которой зависит от величины градиента температуры.

7. Выделен управляющий параметр роста пленки – скорость теплоотвода от границы раздела «углеводород-графеновый нанопленка».

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 нанопленка», которая учитывает тепловые особенности графеновых наночастиц и подтверждает достоверность полученных экспериментальных результатов по скорости роста пленки.

## **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

*В изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Web of Science и Scopus:*

1. Safargaliev, R. F. Oil filtration in a porous medium in the presence of graphene nanoparticles / Safargaliev R. F., Pakharukov Yu. V., Shabiev F. K., Grigoriev B. V., I. R. Potochnyuk // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. 2019. V. 60. № 1. P. 31–34.; Р.Ф. Сафаргалиев. Фильтрация нефти в пористой среде при наличии наночастиц графена / Сафаргалиев Р.Ф., Пахаруков Ю. В., Шабиев Ф. К., Григорьев Б. В., Поточняк И. Р. // Прикладная механика и техническая физика. 2019. Т. 60 № 1. С. 37–40.
2. Safargaliev, R. F. Oil Displacement from a Porous Medium with the Aid of a Graphite Suspension / Safargaliev R. F., Pakharukov Yu. V., Shabiev F. K. // Technical Physics Letters. 2018. V. 44. P. 130–132. Сафаргалиев Р.Ф.

Вытеснение нефти из пористой среды с использованием графитовой суспензии / Сафаргалиев Р.Ф., Пахаруков Ю. В., Шабиев Ф. К. // Письма в журнал технической физики. 2018. Т. 44. № 4 С. 3–8.

3. Safargaliev R. F. Formation of a Wave Structure on the Surface of a Graphene Film / Y. V. Pakharukov, F. K. Shabiev, R. F. Safargaliev [et al.] // JETP Letters 2019 Vol. 109 No 9 P. 615-619. – DOI 10.1134/S002136401909011X.; Сафаргалиев Р.Ф. Формирования волновой структуры на поверхности графеновой пленки / Ю. В. Пахаруков, Ф. К. Шабиев, В. В. Мавринский Р.Ф. Сафаргалиев // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики 2019 Т. 109 № 9-10 С. 634-638 DOI 10.1134/S0370274X19090133.

4. Safargaliev R. F. The Use of Nanoparticles to Displace Oil from a Porous Medium/ Safargaliev R. F., Pakharukov Yu. V., Shabiev F. K., Simonov A. S., Ezdin B. S., Zarvin A. E., Kalyada V. V. // Journal of Physics: Conference Series 1683. 2020. A. 022082

*Публикации в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ:*

5. Сафаргалиев Р. Ф. Использование нанофлюидов на основе углеродных наночастиц для вытеснения нефти из модели пористой среды. / Сафаргалиев Р. Ф., Пахаруков Ю. В., Шабиев Ф. К., Ездин Б. С., Каляда В. В. // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2020. Т 6. – № 4 (24). С. 141–157.

6. Сафаргалиев Р. Ф. Образование наноструктурированной пленки на границе «углеводород — графеновый нанофлюид» / Сафаргалиев Р. Ф., Пахаруков Ю. В., Шабиев Ф. К., // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2023.Т. 9. № 2 (34). С. 23–38.

*Публикации в других изданиях:*

7. Сафаргалиев Р. Ф. Исследование вытеснение нефти из пористой среды, с использованием графеновой суспензии / Сафаргалиев Р. Ф., Пахаруков Ю. В., Шабиев Ф. К., // V Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2018 Тезисы докладов. Екатеринбург 2018 С. 98–99.
8. Сафаргалиев Р.Ф. Применение планарных наночастиц углерода для повышения нефтеотдачи пластов на завершающих этапах разработки

- месторождений. / Сафаргалиев Р. Ф., Пахаруков Ю. В., Шабиев Ф. К., // TATARSTAN UpExPro 2020 Материалы IV Международной молодежной конференции. Казань 2020 С. 99–100.
9. Сафаргалиев Р.Ф Образование термокапиллярных волн на границе углеводородов и графеноподобных наноплюидов / Сафаргалиев Р.Ф., Пахаруков Ю.В., Шабиев Ф.К., Ездин Б.С., Зарвин А.Е., Каляда В.В. // Всероссийская конференция «XXXVI Сибирский теплофизический семинар», тезисы докладов. Новосибирск 2020 С. 238.
  10. Сафаргалиев Р. Ф. Использование наночастиц для вытеснения нефти из пористой среды / Сафаргалиев Р. Ф., Пахаруков Ю.В., Шабиев Ф.К., Симонов А. С., Ездин Б.С., Зарвин А.Е., Каляда В.В. // Современные проблемы теплофизики и энергетики, материалы III международной конференции. Москва. 2020. С. 215–216.
  11. Safargaliev R.F. Formation of fractal filaments under the influence of thermocapillary waves at the hydrocarbon-nanofluid interface. / Safargaliev R.F., Pakharukov Yu. V., Shabiev F. K., Ezdin B. S., Zarvin A. E., Kalyada V. V // Book of Abstracts 15th International Conference “Advanced Carbon Nanostructures” ACNS’2021. Санкт-Петербург 2021 С. 33.
  12. Р. Ф. Сафаргалиев Изучение механизма вытеснения нефти из пористой среды с использованием гибридных графеноподобных наноплюидов / Сафаргалиев Р. Ф., Пахаруков Ю.В., Шабиев Ф.К, Ездин Б.С., Зарвин А.Е., Каляда В.В. // Новые вызовы фундаментальной и прикладной геологии нефти и газа – XXI век Материалы Всероссийской научной конференции с участием иностранных ученых. Новосибирск 2021 С. 209–211.
  13. Р.Ф.Сафаргалиев Движение нанокластеров нефти в капилляре пористой среды / Р.Ф.Сафаргалиев, Ю.В.Пахаруков, Ф.К.Шабиев // Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии Тезисы докладов XVII Всероссийской конференции молодых ученых Шерегеш 2021 С. 167-168
  14. Pakharukov Yu.V. Application of Graphene Nanofluids in Oil Production Industry / Pakharukov Yu.V., Shabiev F.K., Safargaliev R.F., Ezdin B.S. Vasiliev S.A. // ASAM-8 Materials book of abstracts Новосибирск. 2023 С. 237-238.