

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ  
Кафедра органической и экологической химии

Заведующий кафедрой  
*доктор. хим. наук*, профессор  
Т.А. Кремлёва

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА  
Магистра**

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ  
ПОЛИМЕРОВ В  
ПЛАСТОВЫХ УСЛОВИЯХ  
04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнил работу  
Студент 2 курса  
Очной формы обучения

Худышкин Вячеслав Дмитриевич

Научный руководитель  
канд. хим. наук

Каюгин Аркадий Александрович

Рецензент  
канд. тех. наук,  
Зам. Начальника НИО  
определения геомеханических  
свойств горных пород НПК  
петрофизических исследований  
Тюменского отделения  
«СургутНИПИнефть»

Грошева Татьяна Викторовна

Тюмень, 2020

## Содержание

1.1. Буровые растворы .....	6
1.1.1 Основные свойства буровых растворов.....	7
1.1.2. Классификация буровых растворов .....	8
1.1.3. Полимерные буровые растворы.....	9
1.2. Акриламид и полиакриламиды .....	10
1.2.1. Свойства полиакриламидов.....	12
1.3. Растворы полимеров .....	13
1.3.1. Разбавленные растворы полимеров .....	14
1.4.1. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и уравнение Фрейндлиха .....	16
1.4.2. Адсорбция растворов полимеров .....	18
1.5. Методы определения молекулярной массы полимеров.....	18
Молекулярно-массовые характеристики полимеров .....	18
1.5.1 Метод вискозиметрии .....	19
<i>Глава 2. Экспериментальная часть .....</i>	<i>23</i>
2.1 Материалы и реактивы .....	23
2.2 Приготовление реактивов .....	24
2.2.1. Приготовление раствора полиакриламида .....	24
2.2.2. Приготовление соляной кислоты.....	25
2.2.3. Приготовление раствора гидроксида натрия.....	26
2.3. Методика проведения эксперимента .....	26
2.3.1. Калибровка вискозиметра.....	26
2.3.2. Определение начальной молекулярной массы полиакриламида .....	27
2.3.3. Проведение сорбционного эксперимента .....	28
<i>Глава 3. Результаты и их обсуждение .....</i>	<i>29</i>
3.1 Калибровка вискозиметра.....	29

<b>3.2. Определение начальной молекулярной массы полиакриламида ..</b>	<b>30</b>
<b>3.3. Построение градуировочной зависимости концентрация-вязкость при различных рН .....</b>	<b>31</b>
<b>3.4. Построение изотерм адсорбции.....</b>	<b>34</b>
<b>3.5. Проведение сорбционного эксперимента методом элементного анализа.....</b>	<b>41</b>
<i>Заключение .....</i>	<i>45</i>
<i>Список литературы .....</i>	<i>46</i>

## Введение

В настоящее время при бурении нефтяных скважин очень большое распространение получило применение специальных буровых растворов.

Применяемые буровые растворы по большей части представляют из себя малоглинистые системы на основе акриловых полимеров, биополимеров и крахмалов. Они обладают хорошими ингибирующими свойствами, реологическими характеристиками и легко регулируемыми параметрами в процессе бурения. Несмотря на их преимущества они обладают и существенным недостатком, который заключается в снижении фильтрационных свойств породы – коллектора, особенно низкопроницаемых пластов. Снижение проницаемости призабойной зоны пласта для различных типов растворов варьируется в зависимости от глинистости кернового материала и размера порового пространства. Многочисленные лабораторные исследования механизма повреждения пласта позволяют сделать вывод, что одной из причин является сужение порового пространства из-за адсорбции полимерной составляющей бурового раствора.

Восстановление коллекторских свойств продуктивного пласта возможно в результате разрушения полимерной пленки, сформировавшейся в поровом пространстве пласта в зоне проникновения фильтрата бурового раствора.

В данной работе будет изучаться процесс адсорбции полиакриламида на керновом материале, используя его водный раствор с различными значениями водородного показателя.

Таким образом, **целью** работы явилось – выявление закономерностей адсорбции полиакриламида из раствора на керновом материале.

Для достижения этой цели необходимо решить ряд **задач**.

- Определения условий для постановки эксперимента.
- Построение градиуровочной зависимости вязкости при различных концентрациях для разных рН

- Определение адсорбции раствора полиакриламида на керне при различных рН методом вискозиметрии.
- Изучение адсорбции раствора полиакриламида методами элементного анализа.

- **Глава 1. Литературный обзор**

- **1.1. Буровые растворы**

При разработке нефтяных или газовых скважин применяют специальные промывочные жидкости, называемые буровыми растворами. [1]

Использование буровых растворов позволяет решить следующий ряд задач:

- Охлаждение поверхностей долот и их смазывание. Поскольку работа такого оборудования сопровождается возникновением большого трения, основным назначением состава является смазывание и уменьшение температуры, что повышает износостойкость техники.
- Очистка забоя. Большинство типов растворов позволяет эффективно вымыть из скважины выбуренную породу, а также вынести ее на поверхность. Качество и степень очистки определяется физико-химическими свойствами составов, а также геологическими особенностями, поэтому в приготовлении нужно учесть и состав пород месторождения.
- Создание очистного слоя на стенках ствола. Формируемая корка имеет невысокую проницаемость, поэтому она обеспечивает устойчивость песков в верхней зоне разреза и разделяет скважину и проницаемые слои.
- Предупреждение проявлений нефти, газа и пластовой воды.
- Защита от обвалов стенок, которые могут произойти в случае наличия в составе пород неустойчивой глины.
- Еще одно назначение – обеспечение высокого качества вскрытия горизонтов: большинство видов современных растворов позволяет не допустить их загрязнения в процессе бурения, а также избежать полного закупоривания, делающего разработку очень трудной.
- Снижение затрат на фиксацию при помощи колонн.
- Получение данных для анализа при работе разведывательных скважин является одним из вспомогательных назначений раствора; предметом изучения является шлам и выносимые части породы.
- Повышение устойчивости труб и оборудования к коррозии.

- Последнее назначение – обеспечение техники безопасности в процессе разработки и минимизация вреда для окружающей среды и экологической обстановки района.

### **1.1.1 Основные свойства буровых растворов**

Эффективность бурения с применением бурового раствора существенно зависит от его качества. Важнейшими показателями качества раствора являются: вязкость, статическое напряжение сдвига, плотность и водоотдача.

Плотность измеряется при помощи ареометра, ее показатель варьируется в пределах 1000-2500 кг на кубометр, а вязкость условного типа определяется временем, за которое раствор в определенном объеме протекает из классической воронки. Существует также эффективная вязкость, которую измеряют вискозиметром, и она отображает соотношение напряжений в общем потоке и скоростного градиента. Что касается напряжения сдвига, то его также измеряют вискозиметром; стандартное значение колеблется в пределах 0-20 Па. Для измерения водоотдачи нужно знать объем фильтрата, который выделяется через очистное оборудование при перепаде давления за полчаса на 100 и более кПа.

Для обеспечения максимальной эффективности бурения, свойства растворов можно изменять с помощью ввода специальных добавок. Например, для уменьшения водоотдачи используют добавки на углещелочной, целлюлозной, крахмальной основе или сульфитно-спиртовые составы. Понижения вязкости добиваются с помощью добавления полифенолов, фосфатов и других веществ.

Предотвращение проявлений воды, нефти или газа при повышенных давлениях достигается за счет увеличения плотности состава: для этого в раствор вводят утяжелители (бармит, мел, гематит).

Антифрикционные качества растворов улучшают путем добавления смазок ( нефть, гудрон, графит).

Для увеличения температурной устойчивости составы обогащают антиоксидантами, хроматами кальция и натрия.

Если возникает необходимость пеногашения, применяется резиновая крошка, кислоты и спирты. [2]

### **1.1.2. Классификация буровых растворов**

Издание World Oil [3] перечисляет следующие категории буровых растворов, в которые входят:

- Растворы на основе пресной воды
- Солевые растворы
- Нефтяные или синтетические системы
- Аэрированные жидкости и пены

Существует три ключевых фактора, которые определяют тип раствора, который будет использоваться при бурении конкретной скважины:

- Стоимость
- Технические характеристики
- Воздействие на окружающую среду

Растворы на водной основе являются наиболее широко используемыми системами и считаются менее дорогостоящими, чем растворы на основе углеводородов. Нефтяные и синтетические растворы имеют более высокую стоимость, поэтому их чаще всего применяют, когда условия скважины требуют надежного ингибирования сланца и / или отличной смазывающей способности.

Растворы на водной основе используются для бурения примерно 80% всех скважин [4]. Базовой жидкостью может выступать пресная вода, морская вода или солевой раствор. Тип выбранной жидкости зависит от



ожидаемых условий скважины или от конкретного интервала бурения скважины.

Буровые растворы на водной основе подразделяются на две широкие категории: дисперсионные и не дисперсионные

Не дисперсионные системы как правило представляют собой раствор высокомолекулярных соединений, которые либо содержат небольшие количества бентонита либо вообще его не содержат.

Дисперсионные системы представляют собой микрогетерогенные многофазовые полидисперсные системы, включающие в себя частицы глины, утяжелителя, выбуренной породы, химические реагенты и воду, содержащую различные ионы. Иногда в буровой раствор добавляют нефть и графит для придания ему специальных технологических свойств. [5]

### **1.1.3. Полимерные буровые растворы**

Полимерные буровые растворы начали применяться с начала 1970-х годов. [6] Как правило, эти растворы представляют из себя водные растворы высокомолекулярных полимеров алифатического строения. Растворы этого типа в основном применяются при бурении твердых пород. Такие растворы обладают высокой вязкостью, гидрофильностью, кроме этого они проявляют псевдопластические свойства.

Полимерные буровые растворы принято классифицировать по содержанию в них глинистых веществ на безглинистые и малоглинистые.

Основой безглинистых растворов обычно выступает частично гидролизированный полиакриламид (ГПАА) или оксиэтилированная целлюлоза (ОЭЦ) карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), а так же некоторые виды биополимеров. В качестве комплексообразователей применяют соли алюминия и хрома.

Полиакриламид, как полимерный флокуляционный агент, стал применяться в буровых растворах с 1958 года. Этот реагент был назван

полным флокулянт, так как он может флокулировать буровые шламы и бентонит. [7] С 1960 года, в качестве флокулирующего агента, начали применять частично гидролизованный полиакриламид (ГПАА). Было обнаружено, что он имеет селективный флокуляционный характер, то есть, он флокулирует крупные частицы выбуренной породы, и не трогает гелеобразующие глины. [8]

При приготовлении малоглинистых полимерных буровых растворов применяют полимеры двойного действия, которые выступают в роли стабилизаторов глинистых суспензий и коагуляторов высокодисперсных частиц. В качестве основы для таких растворов так же может выступать ГПАА, полиакрилонитрил-гипан и другие. При бурении глинистых отложений так же возможны добавки хлорида калия, с целью уменьшения набухания.

Полимерные буровые растворы отлично справляются с увеличением механической скорости бурения скважины за счет уменьшения абразивного воздействия на движущиеся элементы буровых установок ( насосов, коронок, долота и тд. )

## **1.2. Акриламид и полиакриламиды**

Акриламид является основным мономером полиакриламидов. Однако акриламид и полиакриламид обладают совершенно разными свойствами. В этой главе будут представлены основные физические, химические и биологические характеристики акриламида и полиакриламидов, которые необходимы для понимания процессов деструкции полиакриламида и его мономеров.

Акриламид представляет собой белое кристаллическое вещество без цвета и запаха, он хорошо растворим в воде и любых других полярных растворителях. В своем составе содержит две первичные функциональные группы: амидную группу и двойную связь у крайнего углеродного атома.

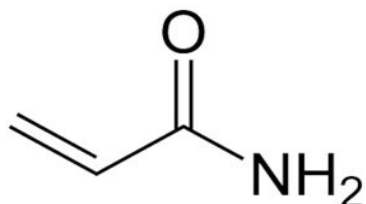


Рис. 1.1. Молекула акриламида.

Акриламид вступает в реакции, характерные для алифатических амидов и карбоновых кислот, так же благодаря двойной углерод-углеродной связи у крайнего атома углерода легко вступает в реакции нуклеофильного присоединения.[9]

Акриламид – очень токсичное вещество. Он легко усваивается организмом при проглатывании и вдыхании, а также может впитываться через кожу, после чего он быстро распространяется в организме через кровь.

Полулетальная доза (LD50) при пероральном употреблении составляет 100-170 мг/кг для мышей. При попадании на кожу LD50 составляет 400 мг/кг для крыс. Акриламид является кумулятивным нейротоксином, который может привести к повреждению нервной системы при хроническом пероральном воздействии. У людей и животных при его воздействии появляются такие симптомы как онемение и слабость в руках и ногах. Кроме этого так же был зарегистрирован риск развития рака, благодаря чему, акриламид классифицирован как B2 (возможно обладает канцерогенными свойствами). [10]

### 1.2.1. Свойства полиакриламидов

Полиакриламид (сокр. ПАА) — общее название группы полимеров и сополимеров на основе акриламида и его производных. Полиакриламиды находят широкое применение в качестве очищающих флокулянтов для воды [11], в качестве агентов для кондиционирования почвы [12], в качестве гидрогелей, включая контактные линзы, а так же во многих других медицинских областях. [13-14] В частности, гели или мембраны, изготовленные из полиакриламидов, были широко используемы в последние годы для выделения белка. [15]

Полиакриламиды обычно получают путем свободно-радикальной полимеризации акриламида с применением множества иницирующих систем (пероксидов, персульфатов, окислительно-восстановительных пар и фотохимических) в водном растворе или дисперсиях. [16]

Физические свойства каждого полиакриламидного продукта обычно различны. Например, полиакриламид может находиться в твердом состоянии, в виде эмульсии или раствора с молекулярной массой от тысячи до более чем миллиона Дальтон. Полиакриламид, в отличие от своего мономера, считается относительно нетоксичным для людей, животных, рыб или растений. [17] Полулетальная доза при приеме внутрь более 5000 мг/кг массы тела для крыс, и более 100 мг/ кг для рыб. [18] В то время как реакционная способность акриламида, в большей степени объясняется наличием у него двойной связи, полиакриламиды считаются относительно инертными из-за отсутствия двойной связи. Однако, при этом, полиакриламиды чувствительны к различным процессам разложения, в зависимости от природы полимера, наличия примесей и условий в которых они находятся.

Например: амидная группа в полиакриламидах может подвергаться гидролизу и обезвоживанию. Как правило такие реакции вызывают большой

интерес, так как они могут способствовать увеличению токсичности путем выделения акриламидных мономеров.

### 1.3. Растворы полимеров

Механизм растворения высокомолекулярных веществ существенно отличается от процесса растворения низкомолекулярных веществ. Вследствие того, что молекулы полимера имеют огромные размеры по сравнению с размерами молекул растворителя, процесс растворения высокомолекулярных веществ начинается с диффузии молекул растворителя в межмолекулярный объем полимера. За счет этого процесса происходит ослабление межмолекулярных связей полимера, то есть происходит так называемая стадия набухания. В случае если проводится растворение сшитого полимера или полимера сетчатого строения, то процесс растворения останавливается на стадии набухания, в этом случае говорят об ограниченном набухании полимера. Ограниченное набухание свидетельствует о наличии прочных межмолекулярных связей у полимера. Для количественной оценки ограниченного набухания используется такая характеристика как степень набухания. [19]

В том случае если полимер не обладает прочными межмолекулярными связями набухание продолжается до заполнения им всего объема растворителя, в данном случае образуется гомогенная система полимер-растворитель. К таким системам относится и система полиакриламид-вода.

В химии полимеров принято так же условно делить растворители на «хорошие» и «плохие» для данного полимера. Хорошим называют тот растворитель с которым данный полимер смешивается неограниченно в любых соотношениях. Плохим называют те растворители с которыми полимер образует истинный раствор только при определенных

концентрациях и при определенных температурных условиях. При изменении данных условий система может переходить из гомогенной в гетерогенную. Следует подчеркнуть, что разделение растворителей на хорошие и плохие является чисто условным, так как при определенных условиях хороший растворитель может становится плохим и наоборот. Примером этого может служить система, которая обладает ВКТР и НКТР. НКТР – это температура, ниже которой ни при какой концентрации полимера в системе не происходит расслаивание, соответственно, ВКТР – это температура, выше которой ни при какой концентрации полимера в системе не происходит расслаивание системы. Таким образом при повышении температуры до НКТР качество растворителя ухудшается, вплоть до расслаивания, при дальнейшем увеличении температуры до ВКТР качество растворителя проходит через максимум. По достижении ВКТР система снова расслаивается, а дальнейшее повышение температуры переводит систему в гомогенное состояние.

### **1.3.1. Разбавленные растворы полимеров**

Разбавленный полимерный раствор – это раствор, в котором макромолекулы находятся друг от друга на расстояниях, значительно превышающих их собственные геометрические размеры. Для таких растворов характерно наличие областей, в пространстве которой находится только одна макромолекула полимера, средняя концентрация звеньев молекулы в этой области не равна нулю. Так же присутствуют области, в которых концентрация звеньев макромолекулы равна нулю. [20]

Осмотическая сила, за счет которой, происходит диффузия растворителя внутрь полимерного клубка во многом определяется величиной энергии Гиббса взаимодействия системы полимер-растворитель. Растворители для таких систем классифицируются как «плохие» и «хорошие», у хорошего

растворителя энергия взаимодействия Гиббса выше, чем в плохом, за счет чего больше растворителя оказывается внутри полимерного клубка при достижении равновесия. Следовательно, увеличение качества растворителя приводит к увеличению размеров макромолекулярного клубка, а значит и к увеличению вязкости раствора, которая обусловлена размерами молекул.

Таким образом можно утверждать, что одним из основополагающих факторов, которые следует учитывать, при изучении поведения полимера в растворе, является определение качества растворителя по отношению к данному полимеру. Поскольку, такие характеристики как вязкость, статическое напряжение сдвига, раствора одного и того же полимера в разных растворителях могут отличаться кардинально.

#### **1.4. Адсорбция полимеров**

Адсорбция - это самопроизвольное концентрирование растворенного вещества на поверхности твердого адсорбента. Адсорбция определяется также взаимодействием адсорбированных молекул, имеющих одинаковое происхождение:

- Ван-дер-ваальсовы притяжения из-за коррелированных колебаний заряда возникают для всех поглощенных молекул. Он очень слабый и поэтому важен только при низких температурах.
- Дипольные силы связаны с постоянным дипольным моментом адсорбата (например,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ) или диполей, вызванных переносом заряда с поверхности. Взаимодействия отталкивают между параллельными диполями и притягивают в противном случае.
- Отталкивание из-за перекрытия орбит, преимущественно в плотно упакованных слоях.
- Опосредованные субстратом силы, возникающие, когда поверхностная модификация, вызванная одним адсорбатом, действует на другой адсорбат. Основными аспектами процесса адсорбции являются связь

поступающей молекулы с поверхностью, ее движение по ней или внутрь (диффузия) и испарение (десорбция). [21]

Адсорбент - вещество, на котором идет адсорбция. Адсорбат - вещество, которое адсорбируется на адсорбенте. На адсорбцию влияют следующие факторы: равновесная концентрация растворенного вещества, природа растворителя, растворенного вещества и адсорбента, температура и продолжительность адсорбции.[22]

Количественное адсорбцию выражают двумя способами.

1. Абсолютная адсорбция - отношение количества вещества в поверхностном слое к единице площади поверхности или к единице массы адсорбента.

$$A = \frac{n_s}{S} = \frac{V_s C_s}{S} = C_s h$$

где  $C_s$ - концентрация в поверхностном слое, объемом  $V_s$ ,  $S$  - площадь поверхности,  $h$  - толщина поверхностного слоя.

2. Гиббсовская адсорбция - избыточное число вещества адсорбата в поверхностном слое.

$$\Gamma = \frac{V_s(C_s - C_v)}{S} = A - C_v h$$

где  $C_v$  - равновесная объемная концентрация,  $S$  - площадь межфазной поверхности,  $C_s$  - концентрация в поверхностном слое.

Самой распространенной экспериментальной зависимостью являются изотермы адсорбции. [23]

#### **1.4.1. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и уравнение Фрейндлиха**

Данная теория основывается на следующих положениях:

- Адсорбция является локализованной и вызывается силами схожими с химическими
- Происходит только на активных центрах, а не на всём сорбенте. Активные центры - выступы или впадины на адсорбенте. Все центры являются независимыми друг от друга и тождественными.



- Каждый центр взаимодействует только с одной молекулой адсорбата, из чего следует, что возможен лишь один слой адсорбированных молекул.
- Адсорбция является обратимой и равновесной, то есть между процессами десорбции и адсорбции есть динамическое равновесие.

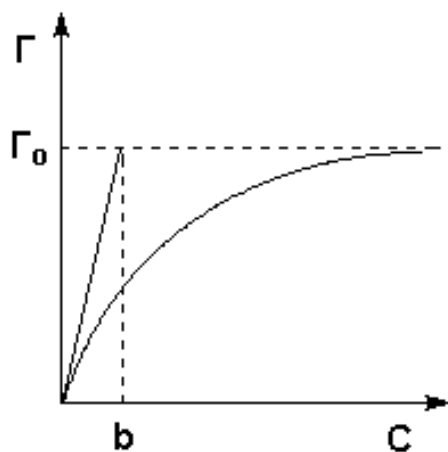


Рис. 1. 2. Изотерма мономолекулярной адсорбции

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{C}{C + b}$$

где  $\Gamma$  - адсорбция,  $\Gamma_0$  - максимально возможная адсорбция,  $C$  - концентрация адсорбата,  $b$  - некоторая постоянная для данной пары.

Теория мономолекулярной адсорбции применима для описаний некоторых процессов адсорбции газов и растворенных веществ при небольших концентрациях.

Однако уравнение Фрейндлиха усложняет и более полно раскрывает процесс сорбции. При постоянной температуре адсорбированного вещества приходящееся на единицу массы пропорционально равновесному давлению (концентрации). Отсюда следуют два уравнения. [24]

$$\frac{x}{m} = aC^n$$

$$\frac{x}{m} = aP^n$$

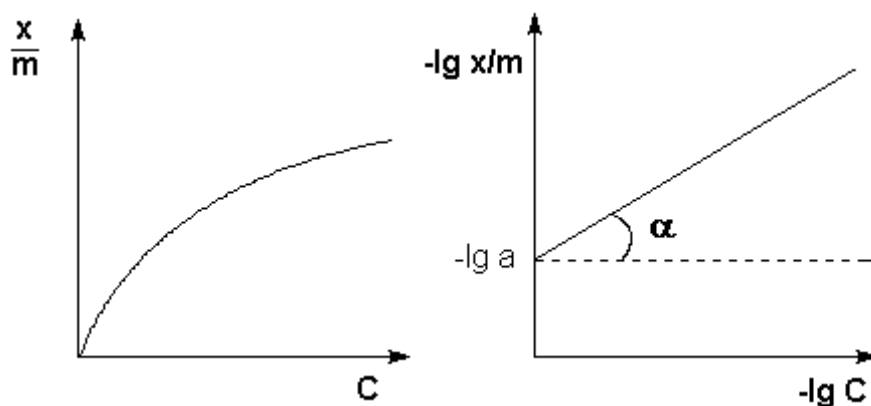


Рис. 1.3. Изотерма Фрейндлиха

### 1.4.2. Адсорбция растворов полимеров

Строение адсорбционных слоёв водорастворимых полимеров, которым является полиакриламид, недостаточно хорошо изучено, несмотря на различные публикации, связанные с явлением сорбции на разных поверхностях. [25-26]

Однако проводимые ранее исследования свидетельствуют о том, что данное явление происходит по принципу последовательного формирования двух адсорбционных слоёв на поверхности глинистых частиц. В первом слое молекулы адсорбируются на активных центрах и в области небольших концентраций процесс подчиняется уравнению Ленгмюра. Второй же слой формируется на первом, когда тот ещё даже не завершён. Изотермы же имеют достаточно сложную форму. [27]

## 1.5. Методы определения молекулярной массы полимеров

### Молекулярно-массовые характеристики полимеров

Из-за особенностей процесса синтеза полимеров и возможности их случайной деструкции большинство искусственных полимеров являются полимолекулярными. То есть в состав полимера полимера входят молекулы с разной молекулярной массой. Макромолекулы, которые состоят из одних и

тех же химических звеньев, но имеющие различную молекулярную массу называются полимергомологами. Чем больше молекулярная масса полимергомологов, тем меньше будут проявляться различия в их свойствах. Из-за этого разделить смесь полимергомологов на отдельные вещества с одинаковыми молекулярными массами практически невозможно. Для характеристики таких полимеров используют усредненные значения молекулярных масс. В зависимости от того, по какому принципу проводилось усреднение, различают среднечисловую, среднемассовую и средневязкостную молекулярную массу. Для определения молекулярных масс и получения картины молекулярно-массового распределения используют ряд методов фракционирования. [28][29]

### **1.5.1 Метод вискозиметрии**

Вискозиметрия является одним из основных аналитических методов исследования структуры, и свойств полимерных растворов. Многие различные полимеры из различных производственных процессов используются в растворе в различных областях применения. Кроме того, это возможно, изменяя молярную массу одной и той же полимерной системы, специально подгонять свойства полимера к области применения. Полимерные молекулы в форме цепей или нитей, которые приобретают структуру в виде спирали в разбавленных растворах. Хотя молекула непрерывно меняет свою форму под воздействием статистического термодинамического движения, оно заполняет постоянное сферическое пространство в растворе за среднее время.

В принципе, молекула также может принимать форму компактных агрегированных сферических частиц (гликоген, глобулярные белки) или в случае ионных полимеров приобретают линейную стержнеобразную структуру, поскольку через одни и те же заряды на цепи действуют отталкивающие силы.

Вязкость раствора полимера зависит не только от молярной массы, но также от концентрации, растворителя, типа и состава фракции раствора полимера, температуры и давления. Следовательно, измерение вязкости предназначено не только для практического и простого определения одного признака продукта.

Помимо простого одноточечного измерения и контроля качества, вискозиметрия позволяет гораздо глубже понять текучие свойства раствора полимера. Увеличение внутреннего трения раствора («вязкость») можно описать с помощью четко определенных законов физики, которые сами дают дополнительную информацию о структуре полимера в растворе и его взаимодействии с растворителем.

Помимо определения чистой вязкости с помощью вискозиметрии, можно получить информацию о молярной массе полимера, его взаимодействии с молекулами растворителя (особенно о размере окружающей оболочки растворителя и, следовательно, о плотности полимера в растворе), жесткости цепи, потребностях в объеме и размерах полимерной катушки (радиус инерции), критической концентрации, межмолекулярного взаимодействия полимерных катушек и специальных параметрах структуры системы из сравнительных измерений.

Практическое выполнение измерений вязкости требует использования хорошей лабораторной практики, даже если эксперименты относительно просты в проведении. Помимо основных правил безопасности при использовании химикатов и жидкостей, аккуратная подготовка образца и точное выполнение эксперимента являются предпосылкой для определения точных параметров вискозиметрии раствора полимера.

Выбор вискозиметра зависит от типа полимера, растворителя и вида назначения. От высокоточных стандартных измерительных систем в соответствии со стандартами DIN или ISO до очень простых систем, таких как мерная чашка или вискозиметр Брукфилда.

Существует примерно три класса вискозиметров: капиллярный вискозиметр, ротационный вискозиметр и вискозиметр с падающим шариком. В нашей работе мы использовали капиллярный вискозиметр.

Капиллярные вискозиметры относятся к типу вытекающих вискозиметров. Они являются наиболее часто используемыми вискозиметрами для определения характеристической вязкости.

Поток исследуемой жидкой пробы достигается за счет силы тяжести. Образец течет под собственным весом через известную длину  $l$  капилляра с определенным радиусом  $R$ . Измеряются времена пробега известного объема образца между двумя точками измерения. С помощью этого времени работы можно рассчитать кинематическую вязкость. В отличие от других типов вискозиметров, температура в капиллярных вискозиметрах может быть хорошо отрегулирована, потому что весь закрытый капилляр может быть погружен в водяную баню. [31]

Характеристическая вязкость  $[\eta]$  полимера в определенном растворителе может быть соотнесена с молярной массой  $M$  при помощи уравнения Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = K * M^\alpha$$

Однако в исследовании разбавленных растворов вместо характеристической вязкости определяют относительную, то есть отношение вязкости полимера к вязкости чистого растворителя. При учете того, что плотности разбавленного раствора и растворителя приблизительно равны то отсюда следует следующее уравнение:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

где  $t$  и  $t_0$  - время истечения раствора и растворителя соответственно

### 1.5.2. Элементный анализ

Метод основан на каталитическом сжигании образца при высокой температуре (550 °С – 1000 °С) при доступе кислорода или кислород содержащего газа. Образец полностью сжигается до углекислого газа и воды. Общее количество углерода определяется по количеству выделившегося  $\text{CO}_2$  с помощью инфракрасного детектора, так как  $\text{CO}_2$  избирательно поглощает излучение в области 4,26 мкм и интенсивность поглощения пропорциональна его концентрации. Неорганический углерод (НУ) (соли угольной кислоты) отделяют предварительным подкислением образца с образованием  $\text{CO}_2$  и его последующей дегазацией.

Вычисления проводят по калибровочным зависимостям, построенным с помощью стандартных растворов, в качестве которых используют растворы гидрофталата калия (анализ общего органического углерода) и карбоната или гидрокарбоната натрия (анализ неорганического углерода).

В ходе нашей работы использовался прибор: Elementar Analysensysteme Variotoc Cube.

Определяемые формы углерода: TC/TIC, TOC/NPOC, POC и DOC. Не мешает даже большое содержание  $\text{SO}_2$  на всем диапазоне концентраций от 0 - 60,000 мг/л С без разбавления пробы.



Рис. 1. 4. Анализатор «Elementar Analysensysteme Variotoc Cube»

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Материалы и реактивы

#### Реактивы:

- полиакриламид марки «Seurvey D1»
- молотый керновой материал с размером фракций 0,25 мм
- Вода дистиллированная ГОСТ 6709-72
- Фильтры обеззоленные бумажные «синяя лента»
- Стандартный образец вязкости жидкости (РЭВ-10-ЭК)
- Стандартный образец вязкости жидкости (РЭВ-20-ЭК)

#### Аппаратура:

- Ротационный вискозиметр
- Анализатор общего органического углерода
- Весы электронные
- Капиллярный вискозиметр ВПЖ-2 ( $d = 0,56$  мм)

#### Посуда:

- Колба коническая со шлифом 29/34 на 500 мл
- Колбы конические на 100 мл
- Колбы мерные на 100, 1000 мл
- Воронка стеклянная
- Пипетка Мора на 50 мл
- Пипетка мерная на 10 мл

## 2.2 Приготовление реактивов

### 2.2.1. Приготовление раствора полиакриламида

Для приготовления раствора был использован полиакриламид марки «Seurvey D1».

Таблица 2.1

Свойства полиакриламида по данным производителя

наименование показателей		нормативное значение
внешний вид		Сыпучий порошок от белого до светло-желтого цвета
массовая доля влаги, %, не более		10
насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>		0,6-0,9
Гранулометрический состав, % мас. гранул размером	более 1,25 мм, не более	10
	менее 0,1 мм, не более	3
Динамическая вязкость на вискозиметре «Brookfield», мПа*с 0,5 % раствора в 10 % растворе NaCl, не менее		60

В ходе работы использовался стандартный раствор с массовой концентрацией полиакриламида 0,1%. Для приготовления этого раствора на технических весах отмерялась навеска полиакриламида массой 5 г. Далее в химический стакан на 3 л с помощью мерной колбы на 1 л отмерялась 1000 мл дистиллированной воды. Используя автоматический дозатор из стакана отливали 5 мл воды, и ставили его нагреваться на плите с контролем температуры до 40 градусов по Цельсию. Так же в ходе нагревания вода в стакане перемешивалась с помощью магнитной мешалки. Важным условием было то, что в ходе перемешивания обязательно должна появляться воронка.



По достижении нужной температуры навеску ПАА равномерно, в течении 10 с высыпали в воронку, образованную перемешиванием раствора. В процессе добавления ПАА вязкость раствора значительно увеличивалась и воронка уменьшалась. После добавления ПАА раствор перемешивался при нагревании еще 30 мин, после чего переливался в коническую колбу на 1 л. В эту же колбу помещался якорь магнитной мешалки, а сама колба закрывалась с помощью полиэтиленовой пленки и канцелярских резинок. После этого колба с раствором снова устанавливалась на магнитную мешалку, но уже при комнатной температуре, и раствор перемешивался при комнатной температуре еще около 24 часов.

Главное требование, которое предъявлялось к готовому раствору полимера, было достижение максимально возможной гомогенности. Так как из-за высокой молекулярной массы раствор, в случае плохого перемешивания образовывал две фазы: раствор полимера, который включал в себя сгустки набухшего, но не до конца растворенного полиакриламида.

Раствор, полученный таким образом, имел концентрацию 0,5%, для дальнейшего использования готовился уже рабочий раствор с концентрацией 0,1%. Для этого стандартный раствор с помощью пипетки на 100 мл отбирался в колбу-реактор. Далее в эту же колбу с помощью мерной колбы на 100 мл отбиралось еще 400 мл дистиллированной воды. Полученный раствор интенсивно перемешивался с помощью магнитной мешалки, при нагревании до температуры проведения деструкции.

### **2.2.2. Приготовление соляной кислоты**

В качестве реагента, понижающего рН раствора полиакриламида, была выбрана соляная кислота 0,1 М.

Для её приготовления была взята концентрированная соляная кислота, ареометром была измерена её плотность ( $\rho=1,19$  г/мл). Исходя из плотности использовали табличные данные и определили исходную концентрацию кислоты ( $C=38,32\%$ ). Соответственно был рассчитан необходимый объём

концентрированной кислоты для приготовления 0,1 М раствора в колбе на 250 мл.

$$V = \frac{38,32 * 1000}{250 * 1,19} = 8,05 \text{ мл}$$

Отобрали пипеткой 8 мл соляной кислоты и добавили в мерную колбу на 250 мл, в которую заранее добавили некоторое количество дистиллированной воды, затем добавили дистиллированной воды до метки.

### **2.2.3. Приготовление раствора гидроксида натрия**

В качестве раствора, повышающего рН раствора полиакриламида, был выбран раствор гидроксида натрия 0,1 М.

Приготовление растворенного гидроксида натрия 0,1 М осуществлялось из навески.

$$m = \frac{M * 250 * 0,1}{1000} = 1 \text{ г}$$

Для этого на аналитических весах взвешивалось 1 г сухого вещества. Затем количественно переносилось в колбу на 250 мл с помощью стеклянной воронки, при разбавлении раствора вся посуда в которой находился взвешенный реагент также промывалась дистиллированной водой для полного переноса вещества. Затем раствор доводили до метки дистиллированной водой.

## **2.3. Методика проведения эксперимента**

### **2.3.1. Калибровка вискозиметра**

Калибровку вискозиметра проводили с использованием двух стандартных образцов вязкости РЭВ-10-ЭК и РЭВ-20-ЭК. Данные образцы предназначены для градуировки средств измерений (СИ), предназначенных для определения вязкости жидкостей. Кинематическая вязкость этих

образцов измерена по аттестованной методике измерений на рабочем эталоне 1-го разряда. Стандартные образцы вязкости РЭВ-10-ЭК и РЭВ-20-ЭК являются рабочими эталонами 2-го разряда согласно ГОСТ 8.025-96.

Плотность СО, измерена по аттестованной методике измерений при температуре  $(20,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$  и составляет соответственно 0,8725 и 0,8454 г/см<sup>3</sup>.

Для проведения калибровки было сделано три параллельных измерения для каждого стандартного образца. Зная кинематическую вязкость каждого образца и усреднив времена истечения, рассчитали константу для данного вискозиметра.

### **2.3.2. Определение начальной молекулярной массы полиакриламида**

Для того чтобы определить начальную молекулярную массу исследуемого полимера был использован вискозиметрический метод определения ММ.

Для этого сначала определили время истечения из вискозиметра чистого растворителя, то есть дистиллированной воды. Проводилось 3 параллельных измерения результаты которых усреднялись. После проведения этих измерений приступили к работе с полимерным раствором.

За основу был взят рабочий раствор полиакриламида с массовой концентрацией 0,1%. Последовательно разбавляя каждый исследуемый раствор и определяя его время истечения, нашли относительную вязкость раствора при разных концентрациях полимера. По отношению относительной вязкости раствора к его концентрации рассчитали приведенную вязкость раствора и построили график в координатах приведенная вязкость- концентрация раствора. Найдя на графике линейный участок и экстраполируя его к нулевой концентрации раствора определили характеристическую вязкость раствора. Далее используя уравнение Марка-

Куна-Хаувинка и константы для раствора полиакриламида в воде рассчитали средневязкостную молекулярную массу полиакриламида. [32]

### **2.3.3. Проведение сорбционного эксперимента**

Перед проведением сорбционного эксперимента необходимо было изначально построить градуировочной зависимости при различных рН. Для этого было определено время истечения чистого растворителя, то есть дистиллированной воды. Было проведено три параллельных измерения, которые затем усреднились. После этих измерений замерялись времена истечения полимерного раствора при концентрациях от 100 до 1000 мг/л в диапазоне рН от 3 до 9.

В качестве растворов полимеров брались растворы концентрацией от 10 до 1000 мг/л. Последовательно разбавляли каждый исследуемый раствор начиная от 1000 мг/л. Затем в них насыпалось по 5 г измельченного зерна. После чего ставили на орбитальное перемешивающее устройство на срок не менее 24 ч, для полного завершения процесса адсорбции. Затем раствор с зерном фильтровывали с помощью вакуумного насоса через фильтровальную бумагу "синяя лента". Исходя из градуировочных графиков была рассчитана адсорбция раствора полиакриламида.

Также были проведены опыты при различных рН, от 3 до 9, рН доводился раствором соляной кислоты 0,1 М и раствором гидроксида натрия 0,1 М. Эксперимент проводился при комнатной температуре и с низкими показателями рН по причине того, что на месторождениях Восточной Сибири температура пластовой воды находится в районе 20-25<sup>0</sup>С, а рН достигает 2-3.

## Глава 3. Результаты и их обсуждение

### 3.1 Калибровка вискозиметра

При калибровке вискозиметра получили следующие значения времени истечения стандартных образцов вязкости:

Таблица 3.1.

Калибровка вискозиметра

наименование образца	t <sub>1</sub> , с	t <sub>2</sub> , с	t <sub>3</sub> , с	t <sub>ср</sub> , с
РЭВ-20-ЭК	1980	1973	1975	1976
РЭВ-10-ЭК	859	863	858	860

Кинематическая вязкость образцов согласно паспорту составляет:

Таблица 3.2. Паспортные значения вязкости образцов

наименование образца	кинематическая. вязкость, мм <sup>2</sup> /с
РЭВ-20-ЭК	20,99
РЭВ-10-ЭК	9,075

Из этих данных рассчитываем константу вискозиметра:

$$K_1 = \frac{20,99}{1976} = 0,011$$

$$K_2 = \frac{9,075}{860} = 0,011$$

### 3.2. Определение начальной молекулярной массы полиакриламида

По методике, описанной в главе 2 провели вискозиметрический анализ серии последовательно разбавленных растворов полиакриламида, и по полученным данным построили график зависимости приведенной вязкости от концентрации:

Таблица 3.3. Значения вязкости разбавленных растворов полиакриламида

V разбавления	C, г/л	t, с.	n удельная	n приведенная
10	0,1	1071	11,17	111,70
20	0,05	516	4,86	97,27
30	0,033	359	3,08	92,39
40	0,025	287	2,26	90,45
50	0,02	244	1,77	88,64

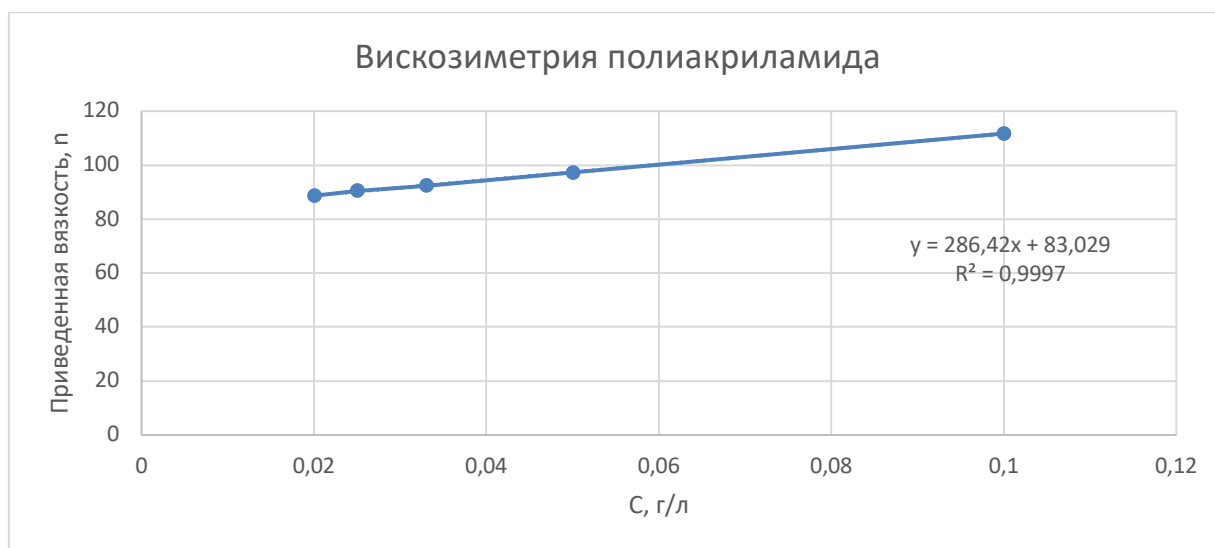


Рис. 3.1. Зависимость приведенной вязкости от разбавления раствора.

Исходя из уравнения прямой, полученной на графике (Рис.3.1.), определили характеристическую вязкость раствора и рассчитали средневязкостную молекулярную массу полиакриламида:

$$M^{0,75} = \frac{83,029}{10 * 10^{-4}} = 82995$$

$M = 3\ 620\ 280$  а.е.м.

### 3.3. Построение градуировочной зависимости концентрация-вязкость при различных рН

По методике, описанной в главе 2 провели вискозиметрический анализ серии последовательно разбавленных растворов полиакриламида, и по полученным данным построили график зависимости вязкости от концентрации при рН от 3 до 9 (таблица 4, 5 и 6)

рН стандартного разбавленного раствора полиакриламида составляет 6,8. Остальные растворы доводили до необходимого рН при помощи HCl 0,1 М и NaCl 0,1 М.

Таблица 3.4. Значения времени истечения при стандартном рН =6,8

Начальная концентрация, С мг/л	Время истечения, t1, с	Время истечения, t2, с	Время истечения, t3, с	Время истечения, tср, с
0	78,18	78,28	77,98	78,15
10	83,45	83,15	83,01	83,20
100	133,6	133,81	133,59	133,67
200	205,36	205,1	205,14	205,20
300	276,1	276,8	276,63	276,51
400	364,75	365,01	364,49	364,75
500	441,51	441,59	441,46	441,52
600	521,17	520,99	521,43	521,20
1000	925,31	926,09	924,6	925,33

Таблица 3.5. Значения времени истечения при рН 3, 4, 5

Начальная концентрация, С мг/л	рН	Время истечения, t1, с	Время истечения, t2, с	Время истечения, t3, с	Время истечения, t ср, с
0		78,18	78,28	77,98	78,15
10	3,22	87,56	87,41	87,23	87,40
100	3,05	89,63	89,76	89,47	89,62
200	3,00	90,96	90,92	90,88	90,92
300	3,01	94,36	94,25	94,31	94,31
400	3,05	98,04	98,13	97,95	98,04
500	3,02	100,26	99,96	100,38	100,20
1000	3,07	113,80	113,86	113,74	113,80
100	4,10	90,20	90,22	90,30	90,24
200	4,30	96,30	96,15	96,45	96,30
300	3,90	115,62	115,23	115,99	115,61
400	4,00	140,79	140,88	140,64	140,77
500	4,20	160,26	160,39	160,10	160,25
600	4,10	180,09	179,89	180,12	180,03
1000	4,10	256,56	256,39	256,60	256,52
100	5,12	118,40	118,49	118,97	118,62
250	5,10	136,56	136,61	136,50	136,56
300	4,70	169,41	169,65	169,74	169,60
400	4,80	219,05	219,16	219,09	219,10
500	5,20	259,72	259,83	259,58	259,71
1000	5,08	455,51	455,86	455,15	455,51

Таблица 3.6. Значения времени истечения при рН 6, 8, 9

Начальная концентрация, С мг/л	рН	Время истечения, t1, с	Время истечения, t2, с	Время истечения, t3, с	Время истечения, t ср, с
0		78,18	78,28	77,98	78,15
50	6,13	113,31	113,05	113,21	113,19
250	6,02	224,63	224,69	224,54	224,62
500	5,9	360,45	360,32	360,43	360,40
1000	5,09	635,41	635,65	635,20	635,42
10	7,98	85,01	85,09	84,99	85,03
100	8,05	88,23	88,32	88,05	88,20
250	8,15	145,70	145,83	145,87	145,80
500	8,21	187,50	187,54	187,46	187,50



750	8,06	266,31	266,22	266,37	266,30
1000	7,95	322,20	323,10	321,30	322,20
10	8,98	94,16	94,15	93,98	94,10
100	9,02	96,21	96,01	96,05	96,09
250	9,05	165,20	165,12	165,28	165,20
500	9,08	207,12	207,32	207,04	207,16
750	8,99	285,63	285,33	285,84	285,60
1000	9,03	363,19	363,04	363,01	363,08

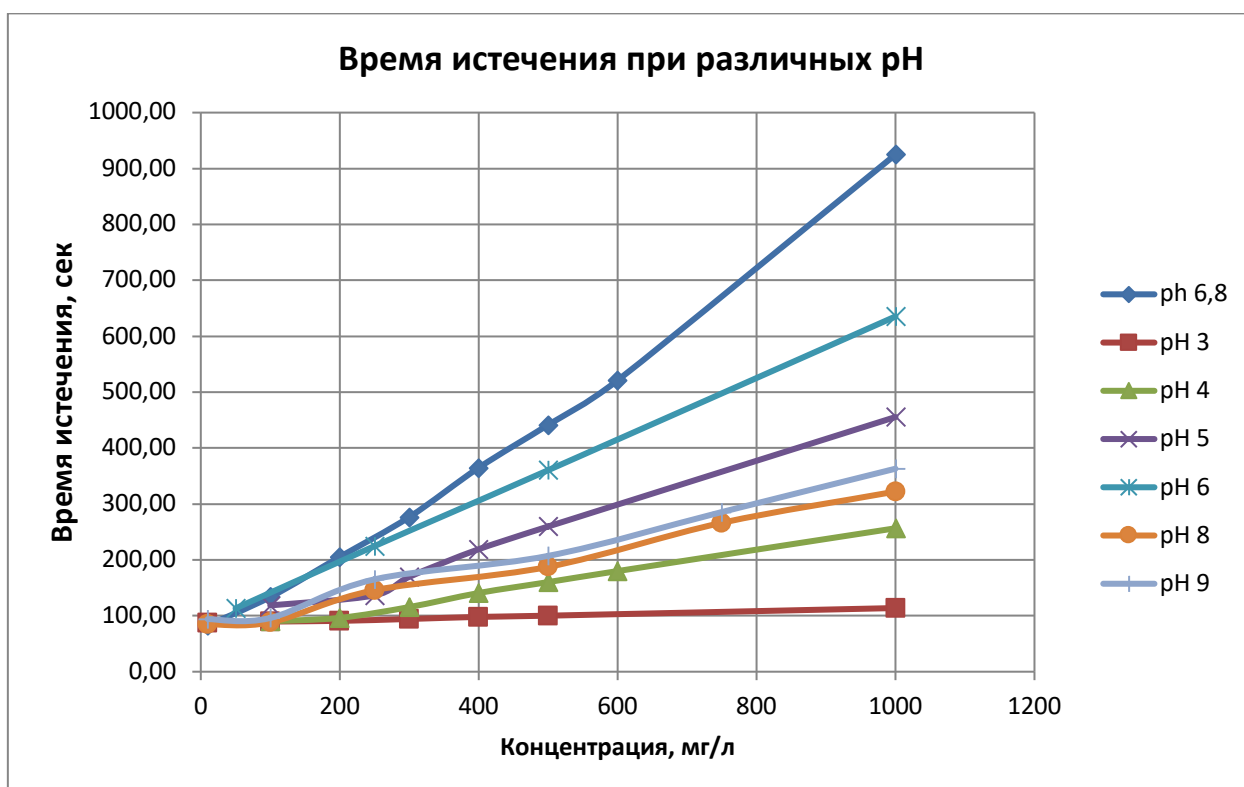


Рис. 3.2. Зависимость времени истечения от концентрации полиакриламида при pH= 6,8, 3, 4, 5, 6, 8, 9

Исходя из этих графиков можно сделать вывод, что при понижении pH время истечения раствора полиакриламида уменьшается. Зависимость вязкости от концентрации во всех случаях носит линейный характер. Однако, чем больше наблюдается отклонение pH от стандартного для данного раствора, тем менее крутой наклон имеют графики зависимости. При повышении же pH время истечения также уменьшается, но в менее значительной степени.

В процессе адсорбции pH раствора полиакриламида после максимальной сорбции на керне возвращается обратно в область 6,8. Это

объясняется тем, что при изменении рН раствора в кислую или щелочную область приводит к термодинамической неустойчивости и система активнее стремится к возвращению в равновесие. Это объясняет возвращение системы обратно к стандартному значению рН. Так как время истечения после адсорбции не превышает 270 с, то целесообразным становится построить градуировку в диапазоне концентраций от 10 до 300 мг/л. Наиболее точно эта градуировка описывается полиномом второй степени. (Рис. 3.3.)

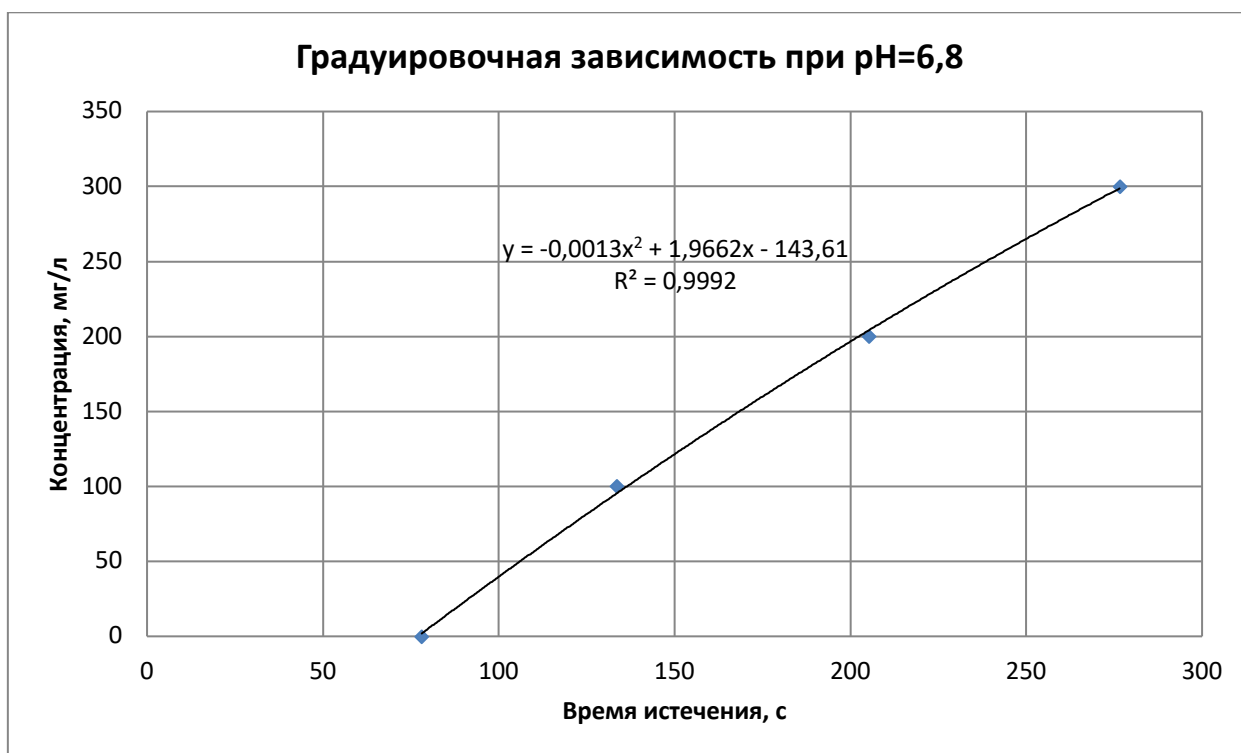


Рис. 3.3. Градуировочная зависимость для рН 6,8

#### 3.4. Построение изотерм адсорбции

Проведя адсорбцию полиакриламида из раствора на керновом материале при стандартном рН получили следующие данные (таблица 3.8.), определили равновесную концентрацию полиакриламида в растворе по градуировочной зависимости (Рис. 3.3.).

Таблица 3.8. Адсорбция при рН =6,8

Начальная концентрация, С мг/л	Время истечения, t1, с	Время истечения, t2, с	Время истечения, t3, с	Время истечения, tср, с	Равновесная концентрация, С (равн), мг/л	Адсорбция, Г, мг/л
0	78,18	78,28	77,98	78,15	0	0
10	82,05	81,92	82,03	82,00	7,59	0,024
50	85,46	85,65	85,53	85,55	13,84	0,36
250	94,03	94,11	94,1	94,08	28,26	2,21
500	121,83	121,79	121,99	121,87	75,89	4,24
750	157,33	157,12	157,3	157,25	132,77	6,17
1000	228,12	228,26	228,37	228,25	236,31	7,64

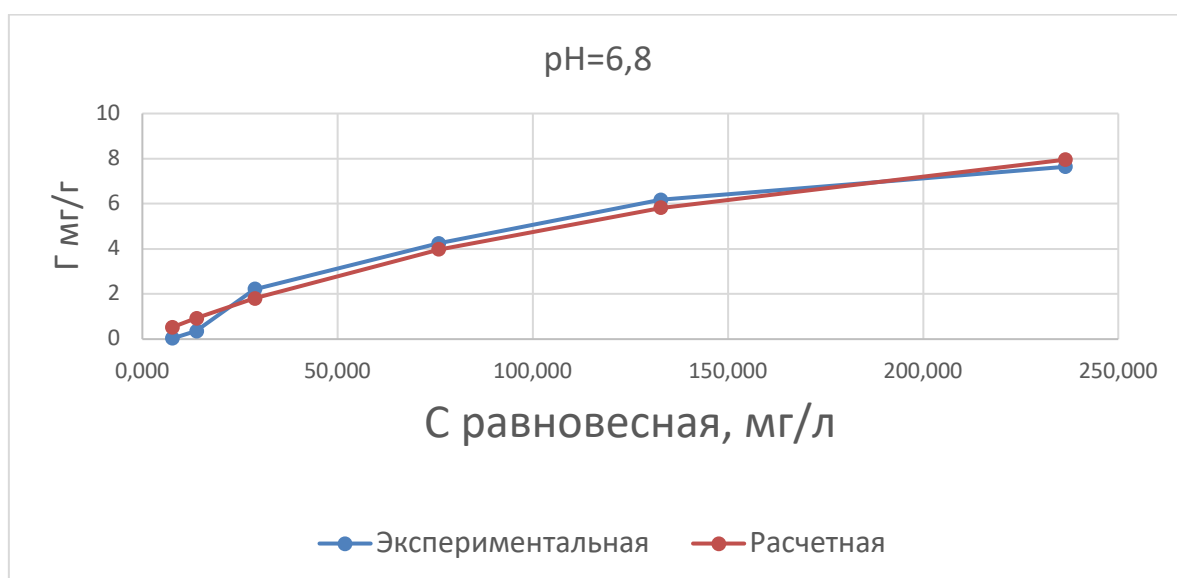


Рис. 3.4. Изотерма Ленгмюра при рН 6,8

Проведя адсорбцию при рН = 3 получили следующие данные (таблица 3.9.)

Начальная концентрация, С мг/л	рН начальный	рН равновесный	Время истечения, t1, с	Время истечения, t2, с	Время истечения, t3, с	Время истечения, tср, с	Равновесная концентрация, С (равн), мг/л	Адсорбция, Г, мг/л
0			78,18	78,28	77,98	78,15	0	0
10	3,15	6,6	79,18	79,28	78,98	79,15	2,45	0,08
100	3,22	6,6	79,32	79,65	79,62	79,53	3,21	0,97
200	3,05	6,72	79,21	79,36	79,33	79,30	2,8	1,97
300	3	6,76	79,35	79,31	79,24	79,30	2,8	2,97
400	3,01	6,8	80,15	80,1	80,23	80,16	4,33	3,96

500	3,05	6,82	81,2	81,14	81,28	81,21	6,19	4,94
750	3,02	6,63	85,36	85,33	85,26	85,32	13,43	7,37
1000	3,08	6,71	98,21	98,26	98,28	98,25	35,97	9,64

Таблица 3.9. Адсорбция при рН = 3

Из полученных значений получили изотерму Ленгмюра (Рис. 3.5.)

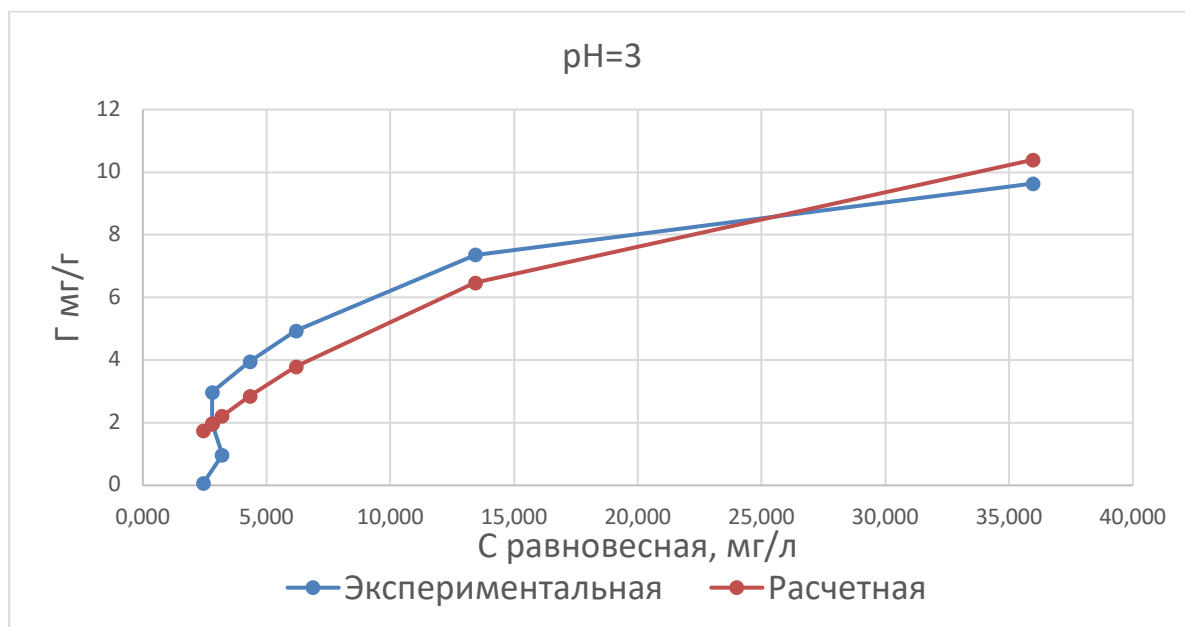


Рис. 3.5. Изотерма Ленгмюра при рН = 3

Проведя адсорбцию при рН = 4 получили следующие данные (таблица 3.10.)

Таблица 10. Адсорбция при рН=4

Начальная концентрация, С мг/л	рН начальный	рН равновесный	Время истечения, t1, с	Время истечения, t2, с	Время истечения, t3, с	Время истечения, tср, с	Равновесная концентрация, С (равн), мг/л	Адсорбция, Г, мг/л
10	4,05	5,8	79,5	79,52	79,78	79,60	3,34	0,07
100	4,09	6,7	81,2	81,42	81,49	81,37	6,48	0,94
200	4,12	6,6	81,81	81,9	82,02	81,91	7,43	1,93
300	4,04	6,5	83,46	82,23	83,66	83,12	10,15	2,9
400	4,08	6,8	87,45	87,32	87,58	87,45	17,19	3,83
500	3,98	6,4	93,82	93,96	93,92	93,90	28,44	4,72
600	4,02	6,55	102,83	102,75	102,78	102,79	43,78	5,56
750	4,09	6,4	118,92	118,75	119,03	118,90	70,96	6,79
1000	4,15	6,5	156,27	156,61	156,62	156,50	131,6	8,68

Из полученных значений получили изотерму Ленгмюра (Рис. 3.6.)

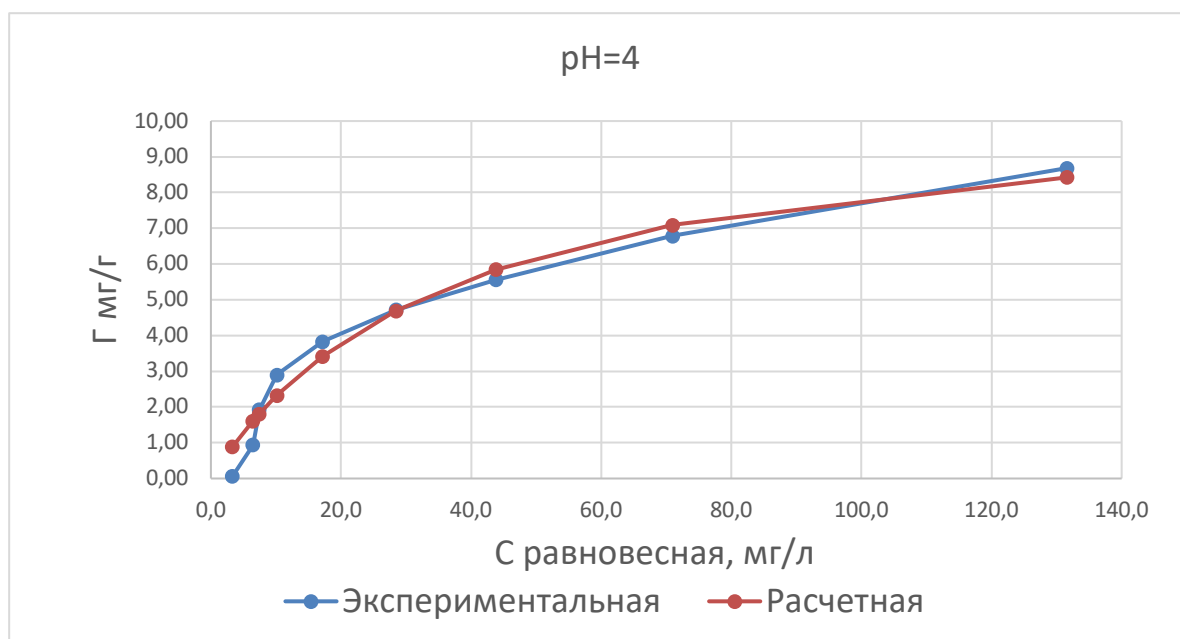


Рис. 3.6. Изотерма Ленгмюра при pH 4

Проведя адсорбцию при pH = 8 получили следующие данные (таблица 3.11.)

Таблица 3.11. Адсорбция при pH=8

Начальная концентрация, С мг/л	pH начальный	pH равновесный	Время истечения, t1, с	Время истечения, t2, с	Время истечения, t3, с	Время истечения, tср, с	Равновесная концентрация, С (равн), мг/л	Адсорбция, Г, мг/л
10			79,41	79,45	79,79	79,55	3,25	0,07
100	8,02	6,55	79,82	79,89	79,86	79,86	3,78	0,96
200	8,06	6,82	79,99	79,93	79,93	79,95	3,96	1,96
300	8,05	6,75	82,81	82,75	82,84	82,80	9,01	2,91
400	8,1	6,8	86,41	86,44	86,35	86,40	15,35	3,85
500	7,95	6,65	93,53	93,21	93,13	93,29	27,38	4,73
750	8,15	6,69	124,75	124,77	124,88	124,80	80,74	6,69
1000	8,06	6,71	159,82	159,82	159,75	159,80	136,73	8,63

Из полученных значений получили изотерму Ленгмюра (Рис. 3.7.)

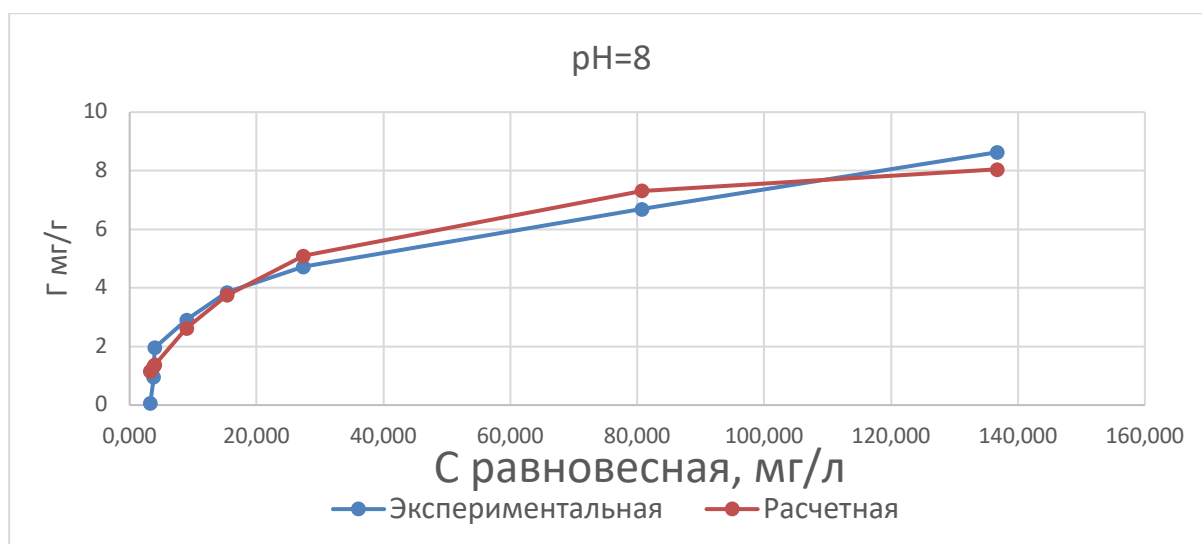


Рис. 3.7. Изотерма Ленгмюра при pH 8

Проведя адсорбцию при pH = 9 получили следующие данные (таблица 3.12.)

Таблица 3.12. Адсорбция при pH=9

Начальная концентрация, С мг/л	pH начальный	pH равновесный	Время истечения, t1, с	Время истечения, t2, с	Время истечения, t3, с	Время истечения, tср, с	Равновесная концентрация, С (равн), мг/л	Адсорбция, Г, мг/л
10	9,06	6,79	79,18	79,28	78,98	79,15	2,45	0,08
100	9,02	6,82	79,22	79,05	79,12	79,13	2,5	0,97
200	9,21	6,81	79,05	79,09	79,36	79,17	2,63	1,97
300	9,05	6,77	82,31	82,25	82,36	82,31	8,12	2,92
400	9,12	6,69	85,33	85,39	85,31	85,34	13,5	3,86
500	9,03	6,67	87,62	87,69	87,61	87,64	17,52	4,82
750	8,96	6,81	122,66	122,54	122,6	122,60	77,1	6,73
1000	8,97	6,71	155,93	155,92	155,85	155,90	130,66	8,69

Из полученных значений получили изотерму Ленгмюра (Рис. 3.8.)

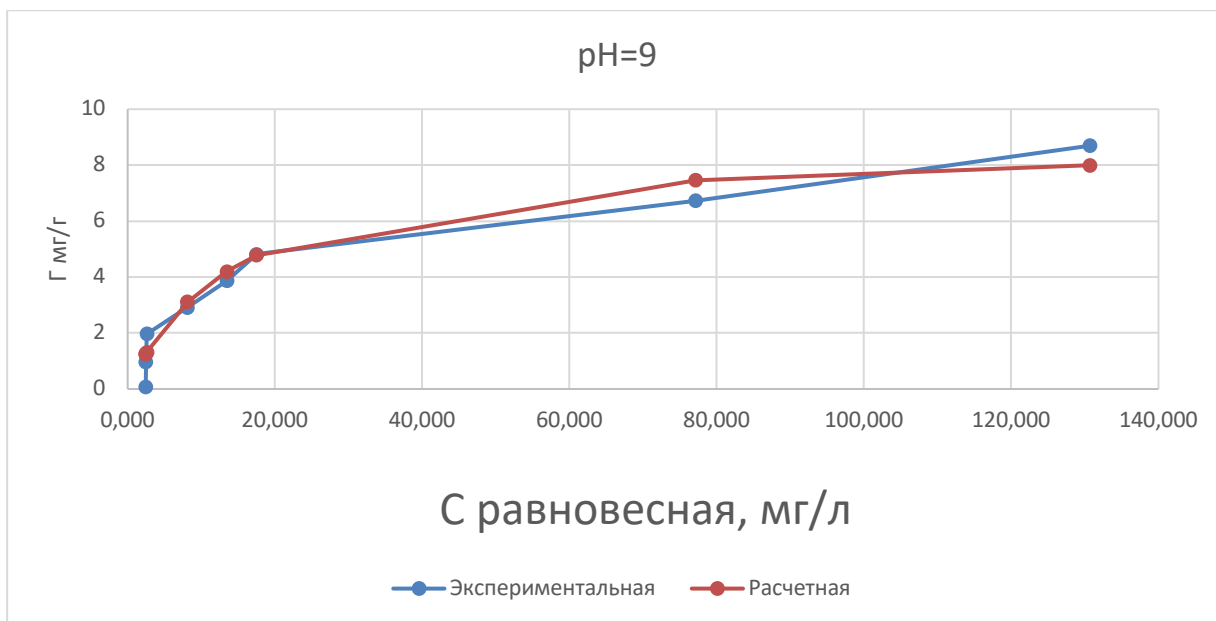


Рис. 3.8. Изотерма Ленгмюра при pH 9

Из обобщенного графика (Рис. 3.9.) видно, что адсорбция поликриламида увеличивается по мере отклонения pH от стандартного в большую или меньшую сторону. При pH 4, 8, 9 значение адсорбции примерно одинаково, максимальное значение достигается при pH =3. Это можно объяснить стремлением системы вернуться к термодинамическому равновесию, данная закономерность хорошо просматривается на графике зависимости вязкости от pH при концентрации полиакриламида 500 мг/л. (Рис. 3.10.)

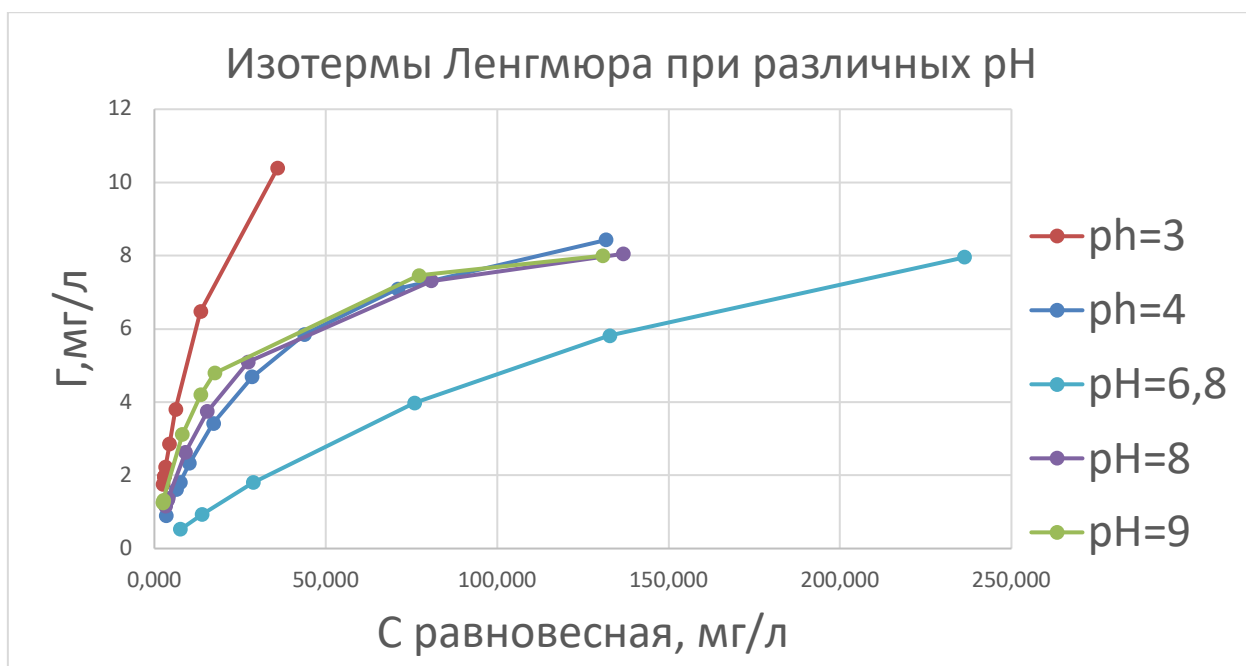


Рис. 3.9. Изотермы Ленгмюра при различных рН



Рис. 3.10. Зависимость времени истечения раствора полиакриламида от рН при концентрации 500 мг/л

Из таблицы 3.13. видно, что константа Ленгмюра увеличивается при отклонении рН от 6,8 как в кислую, так и в щелочную область, что говорит, о том, что энергия адсорбции увеличивается.

Таблица 3.13. Значения констант из уравнения Ленгмюра

рН	3	4	6,8	8	9
$K_L$	0,049	0,027	0,005	0,043	0,066
$\Gamma_{inf}$	16,3	10,8	15,07	9,42	8,93

Увеличение адсорбции по мере отклонения рН от стандартного вызывается тем, что в кислой среде происходит подавление диссоциации карбоксильных групп полимера, и цепочка молекулы сворачивается в клубок. С ростом же рН раствора происходит увеличение вязкости до определенного предела, так как увеличение концентрации, экранирующих заряды карбоксильных групп приводит к снижению вязкости раствора. [33] (Рис. 3.10.)



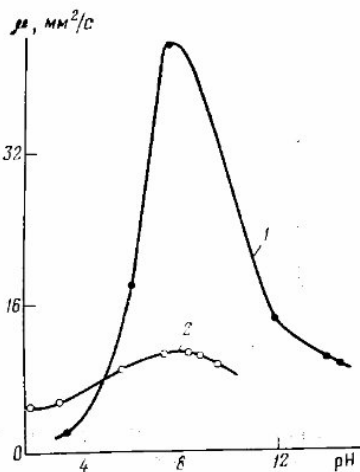


Рис. 3.11. Зависимость вязкости раствора полиакриламида от рН

В нашем случае этот предел и есть стандартный рН раствора полиакриламида. Это может быть вызвано влиянием ионной силы раствора. В другом диапазоне концентраций или другом образце полиакриламида возможно смещение максимума вязкости в слабощелочную область

### 3.5. Проведение сорбционного эксперимента методом элементного анализа

Так как во время адсорбции происходит перераспределение молекул по размерам были проанализированы серии растворов полиакриламида до и после адсорбции при стандартном рН=6,8, на анализаторе общего и органического углерода, полученные данные (Таблица 3.15.), были обработаны, построена градуировочная зависимость концентрации полиакриламида от концентрации углерода (Рис. 3.12.).

Таблица 3.15. Данные, полученные на анализаторе углерода.

С, РАА, %	С РАА до адсорбции, мг/л	С углерода до адсорбции, мг/л	С, после адсорбции, мг/л	С равновесная, мг/л	Адсорбированный РАА, мг/л	С, адсорбента, г/л	Г мг/г
0,004	40	11,934	0	0,000	40,000	100	0,40 0

0,007	70	19,729	5,554	20,167	49,833	100	0,49 8
0,01	100	28,373	5,139	18,660	81,340	100	0,81 3
0,02	200	54,911	14,395	52,269	147,731	100	1,47 7
0,04	400	109,862	62,626	227,400	172,600	100	1,72 6

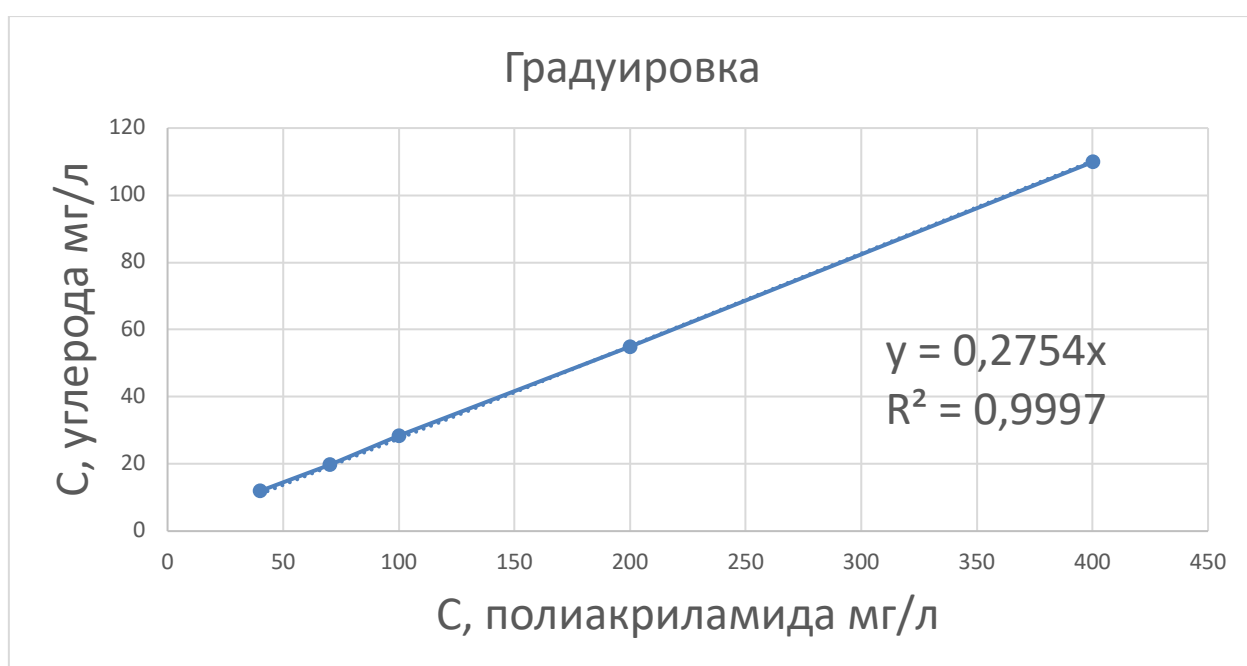


Рис. 3.12. Градуировочная зависимость концентрации полиакриламида от концентрации углерода.

На основании полученных данных, при помощи программы IsoTherma 1.0 получили изотерму Ленгмюра и ее параметры.

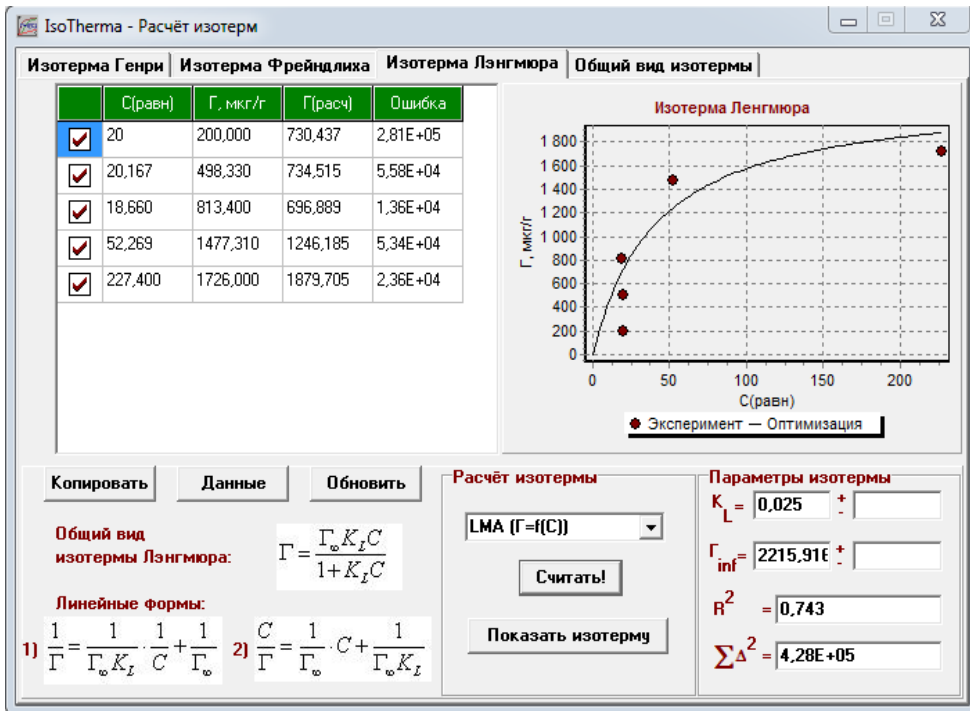


Рис. 3.13. Данные, полученные из программы IsoTherma 1.0.

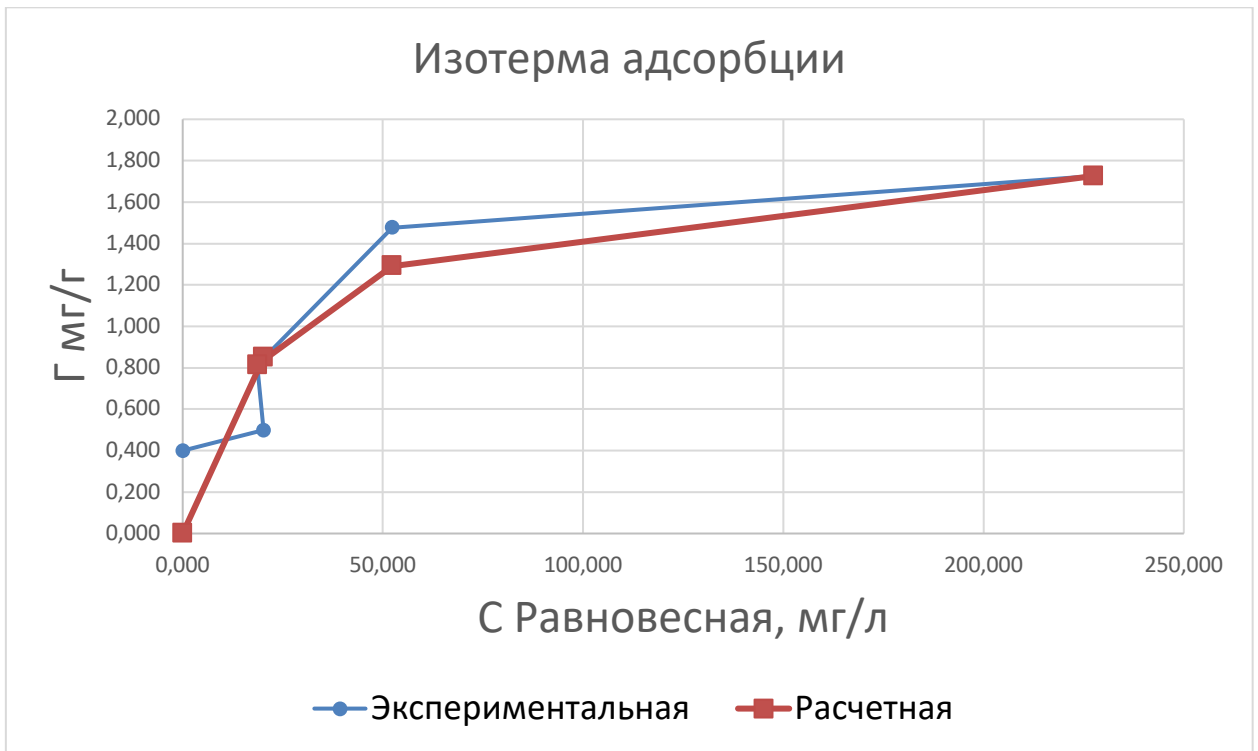


Рис. 3.14. Экспериментальная и расчетная изотермы.

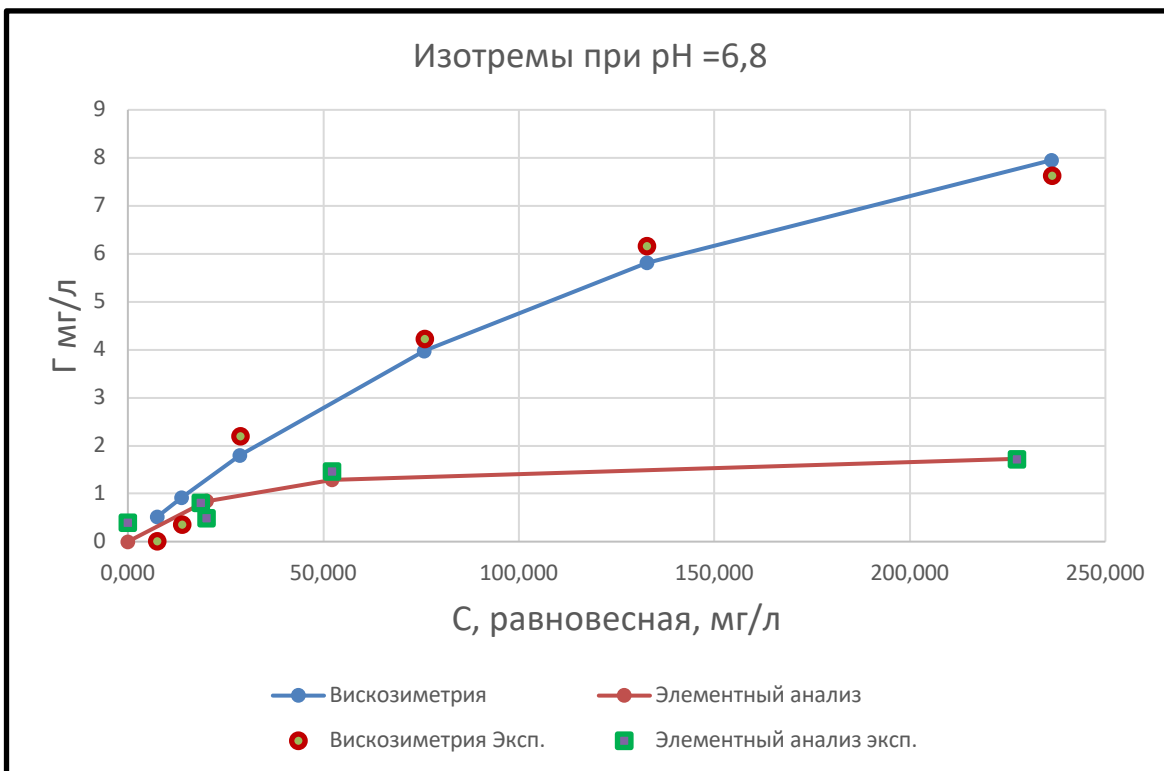


Рис. 3.15. Изотермы полученные вискозиметрическим и элементным анализом.

На рисунке (Рис. 3.15.) хорошо заметно значительное различие в величине адсорбции из раствора полиакриламида, измеренной разными методами. Это можно объяснить тем, что значительный вклад в вязкость раствора вносят молекулы с длинными цепями. В то время как элементный анализатор измеряет снижение концентрации углерода в растворе. Из этого можно сделать вывод, что в процессе адсорбции преимущественно участвуют молекулы, имеющие более длинные цепи.

## Заключение

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- Зависимость концентрации полиакриламида от времени его истечения является линейной при всех исследованных рН и их наклон уменьшается по мере отклонения рН от стандартного. Однако при малых концентрациях при стандартном рН отклонение несёт полиномиальный характер
- Адсорбция на поверхности керна увеличивается по мере отклонения рН от стандартного и максимальна при значении 3, что вызывается стремлением системы вернуться к термодинамическому равновесию
- В процессе адсорбции из раствора полиакриламида преимущественно адсорбируются молекулы с более длинными полимерными цепями.

## Список литературы

1. Хузина Л. Б., Петрова Л. В., Любимова С. В. Методы снижения сил трения при разработке месторождений горизонтальными скважинами //Нефтегазовое дело. – 2012. – №. 5. – С. 62.
2. Петров Н. А. и др. Регулирование основных и специальных свойств буровых растворов //М.: ВНИИОЭНГ. – 1998.
3. World Oil 2004 Drilling, Completion and Workover Fluids. 2004. World Oil 225 (6): F-1.
4. Oilfield Market Report 2004. Spears & Assoc. Inc., Tulsa, Oklahoma, [www.spearsresearch.com](http://www.spearsresearch.com).
5. Шевцов В. Д. Предупреждение газопроявлений и выбросов при бурении глубоких скважин //М.: Недра. – 1988. – Т. 200.
6. Wang Z. M. et al. Experimental study for pressure drop of variable mass flow in horizontal well //J. Exp. Fluid Mech. – 2011. – Т. 25. – №. 5. – С. 26-29.
7. Sun G.Q et al. 2004. The application of polymer mud with  $\text{NH}_4^+$ - $\text{K}^+$  and asphalt products in the drilling field of geothermal well and coal bed [M]. Geological publishing house, beijing (in chinese).
8. Luheng Q. The application of polymer mud system in drilling engineering //Procedia Engineering. – 2014. – Т. 73. – С. 230-236.
9. Энциклопедия полимеров, т. I, М., 1972, с. 29-32.
10. Савицкая М. Н., Холодова Ю. Д., Полиакриламид, К., 1969.
11. Perman C. A. Composition and method for purifying water : пат. 5071587 США. – 1991.
12. Lentz R. D. et al. Preventing irrigation furrow erosion with small applications of polymers //Soil Science Society of America Journal. – 1992. – Т. 56. – №. 6. – С. 1926-1932.
13. Raymond S., Weintraub L. Science 130: 711 //PubMed CrossRef Google Scholar. – 1959.

14. Chabreck P., Lohmann D. Process for coating a material surface : пат. 6465056 США. – 2002.
15. Patras G., Qiao G. G., Solomon D. H. Characterization of the pore structure of aqueous three-dimensional polyacrylamide gels with a novel cross-linker //ELECTROPHORESIS: An International Journal. – 2000. – Т. 21. – №. 17. – С. 3843-3850.
16. Caulfield M. J., Qiao G. G., Solomon D. H. Some aspects of the properties and degradation of polyacrylamides //Chemical reviews. – 2002. – Т. 102. – №. 9. – С. 3067-3084.
17. Seybold C. A. Polyacrylamide review: soil conditioning and environmental fate //Communications in soil science and plant analysis. – 1994. – Т. 25. – №. 11-12. – С. 2171-2185.
18. Cheng P. Chemical and photolytic degradation of polyacrylamides used in potable water treatment. – 2004.
19. Геллер А. А., Геллер Б. Э., Чиртулов В. Г. Практическое руководство по физико-химии волокнообразующих полимеров. – М. : Химия, 1972.
20. Химия древесины и синтетических полимеров Постникова М.В., Носкова О.А. Перм. гос. техн. ун-т. Пермь, 2003. Ч.1. 60 с.
21. Varagiola R., Adsorption. Surface science. University of Virginia - 2002.
22. Гельфман М. И., М. И. Ковалевич О. В., Юстратов В. П.. Коллоидная химия. 5-е изд. - Учебник для вуза - 2010
23. Михеева Е. В., Пикула Н. П.. Физическая и коллоидная химия - Учебное пособие. - 2009.
24. Левченков С. И.. Физическая и коллоидная химия - Учебное пособие. - 2005.
25. Липатов Ю. С. // Успехи химии. 1981. Т. 50, № 2. С. 355–379.
26. Б.Холмберг К.,Иёнссон Б.,Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М., 2007. – 528 с.

27. Воробьева Е. В., Солдатов В. С. Адсорбция полиакриламида и его ионогенных сополимеров на каолине из солевых растворов. - 2012. - Т. 56. - №1. - С. 87-91.
28. Высокмолекулярные соединения: Учеб. для вузов / Ю. Д. Семчиков. - 2-е изд., стер. - М.: Издательский центр «Академия», 2005. - 368 с.
29. Физико-химические методы исследования полимеров: учебное пособие / В. М. Сутягин, А. А. Ляпков. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2008. – 130 с.
30. Kulicke W. M., Clasen C. Viscosimetry of polymers and polyelectrolytes. – Springer Science & Business Media, 2013.
31. Kulicke W. M., Clasen C. Viscosimetry of polymers and polyelectrolytes. – Springer Science & Business Media, 2013.
32. Аввакумова Н. И. и др. Практикум по химии и физике полимеров //М.: Химия. – 1990. – Т. 2.
33. Ибрагимов Г. З., Справочное пособие по применению химических реагентов в добыче нефти. - 1983. - С. 115