

06.1;03.4

Влияние добавок одностенных и многостенных углеродных нанотрубок на реологические характеристики обратных эмульсий

© Е.И. Лысакова, А.Д. Скоробогатова, В.А. Жигарев, М.И. Пряжников, А.В. Минаков

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
E-mail: mihienkova_evgeniya@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 июня 2023 г.

В окончательной редакции 13 августа 2023 г.

Принято к публикации 13 августа 2023 г.

Исследована реология обратных эмульсий на основе минерального масла, модифицированных одностенными углеродными нанотрубками, и проведено сравнение с результатами влияния добавок многостенных углеродных нанотрубок. Массовая концентрация одностенных углеродных нанотрубок в эмульсиях варьировалась от 0.01 до 0.1 wt.%. Получены зависимости реологических характеристик от концентрации одностенных углеродных нанотрубок. По итогам исследования показано, что добавки нанотрубок способны значительно изменять реологические характеристики эмульсий. Применение одностенных углеродных нанотрубок для улучшения реологии буровых эмульсий в разы эффективнее, чем использование многостенных углеродных нанотрубок, и в сотни раз эффективнее, чем использование добавок сферических наночастиц.

Ключевые слова: обратная эмульсия, одностенные углеродные нанотрубки, многостенные углеродные нанотрубки, вязкость, реология, буровой раствор.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.19.56271.19663

Углеродные нанотрубки (УНТ) благодаря своим уникальным свойствам в последнее время широко используются для модификации различных материалов [1,2]. Нанотрубки применяются для повышения теплопроводности теплопроводящих паст и различных теплоносителей в системах охлаждения электроники и солнечной энергетики, повышения электропроводности покрытий и композитных материалов. Их успешно используют для регулирования структуры и улучшения адгезии лаков и красок, повышения прочности каучуков и пластиков, улучшения характеристик источников тока и многих других приложений [3,4]. Хорошо известно свойство добавок УНТ изменять вязкость и реологию жидкостей [5]. И в этом смысле очень перспективным выглядит их применение для управления свойствами буровых растворов. Данный вопрос сейчас активно изучается [6]. Показано, что применение УНТ способно значительно улучшить характеристики буровых растворов. И здесь УНТ могут стать альтернативой добавкам сферических наночастиц, которые в настоящее время широко используются для улучшения свойств буровых растворов [7]. Однако в большинстве имеющихся на данный момент исследований рассматривается применение для этих целей в основном многостенных УНТ (МСУНТ). Кроме того, большинство работ ограничено буровыми растворами на водной основе. В то же время с практической точки зрения наиболее используемыми являются растворы на углеводородной основе, представляющие собой обратные эмульсии. Систематических экспериментальных данных относительно влияния одностенных УНТ (ОСУНТ) на реологические свойства обратных эмульсий в настоящий момент нет.

В данной работе проведено систематическое исследование сдвиговой реологии буровых эмульсий на углеводородной основе с добавками ОСУНТ и МСУНТ. Базовый раствор на углеводородной основе представляет собой обратную эмульсию (вода в масле). Исследовано наиболее типичное для буровых растворов соотношение углеводородной основы (65 vol.%) и водного рассола (35 vol.%). Была отработана методика приготовления обратных эмульсий с добавками УНТ. Сначала приготавливался высококонцентрированный водный рассол хлорида кальция (19 wt.%). Далее на полученном рассоле готовилась суспензия углеродных нанотрубок, которая в дальнейшем использовалась при приготовлении бурового раствора. Водная суспензия УНТ готовилась с применением ультразвуковой обработки. Порошок УНТ добавлялся в рассол и перемешивался высокоскоростной мешалкой, а затем суспензия обрабатывалась ультразвуковым диспергатором „Волна“. Время ультразвуковой обработки составляло 60 min. Затем рассол с УНТ смешивался с углеводородной фазой в требуемом объеме соотношении. В качестве углеводородной основы растворов использовано минеральное масло „REBASE“ PC-230 (ООО „НПО „РЕАСИБ“, Томск, Россия) вязкостью 3.3 mPa · s и плотностью 815 kg/m³. Соединение масла и рассола с УНТ осуществлялось капельно в процессе непрерывного перемешивания на трехшпиндельной мешалке Hamilton Beach при 20 000 rpm. Детально методика приготовления буровой эмульсии на углеводородной основе с наночастицами описана в нашей работе [8].

Для модификации свойств эмульсии применялись ОСУНТ и МСУНТ. В качестве одностенных

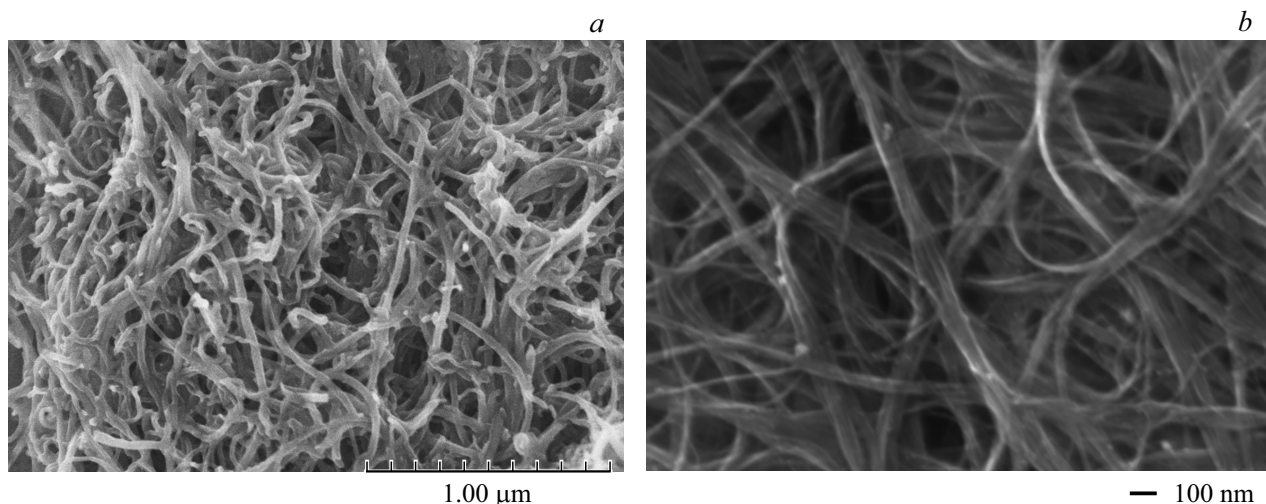


Рис. 1. Электронная микроскопия при увеличении 50 000 крат. *a* — МСУНТ, *b* — ОСУНТ.

нанотрубок использовался порошок TUBALL™ (ООО „ОКСиАл.ру“, Новосибирск, Россия). Порошок ОСУНТ представляет собой сыпучий порошок черного цвета. Средний диаметр ОСУНТ 1.6 ± 0.4 nm, удельная поверхность по данным БЭТ (метод Брунауэра–Эммета–Теллера) равнялась $510 \text{ m}^2/\text{g}$. По данным атомно-силовой микроскопии длина ОСУНТ превышала $4 \mu\text{m}$, а их средняя и насыпная плотность равна 1.8 и $0.1 \text{ g}/\text{cm}^3$ соответственно. Кроме того, использовались многостенные нанотрубки Таунит-МД (ООО „НаноТехЦентр“, Тамбов, Россия). Внутренний диаметр этих МСУНТ составлял 5–15 nm, а внешний — 8–30 nm. Удельная поверхность была выше $270 \text{ m}^2/\text{g}$, а длина превышала $5 \mu\text{m}$. Количество углеродных слоев составляло 30–40. Электронная микроскопия была выполнена на растровом микроскопе JSM-7001F (JEOL, Япония) и сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения S-5500 (Hitachi, Япония). При проведении электронной микроскопии использовалась стандартная техника предварительного выпаривания базовой жидкости. Данные микроскопии нанотрубок представлены на рис. 1.

Концентрация УНТ в эмульсиях варьировалась от 0.01 до 0.1 wt.%. Предварительные эксперименты показали, что при более высоких концентрациях ОСУНТ эмульсии становятся гелями и их применение в качестве буровых растворов становится невозможным. С помощью акустического и электроакустического спектрометра DT1202 (Dispersion Technology, Бедфорд, США) измерялся средний размер нанотрубок непосредственно в жидкости. Распределение среднего размера УНТ в воде представлено на рис. 2. Средний гидродинамический размер многостенных трубок в суспензиях составил $0.30 \mu\text{m}$. Для одностенных трубок этот размер равен $0.43 \mu\text{m}$. Отметим, что при близком среднем гидродинамическом размере нанотрубок в жидкости аспектное соотношение ОСУНТ на порядок выше, чем для МСУНТ. Для изучения вязкости и реологии эмульсий использовал-

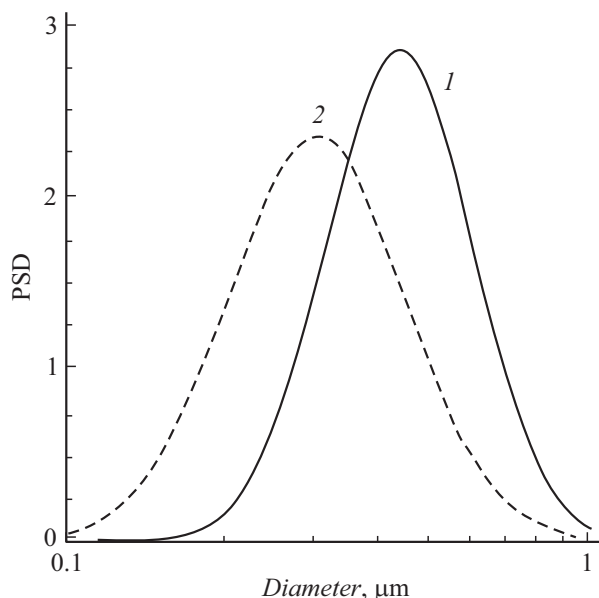


Рис. 2. Распределение ОСУНТ (1) и МСУНТ (2) по размерам в жидкости.

ся ротационный вискозиметр Ofite 900 (Ofite, США) с цилиндрическим шпинделем. Вискозиметр позволяет измерять коэффициент вязкости в широком диапазоне скоростей сдвига от 5.1 до 1024 s^{-1} . Реологические свойства эмульсий исследованы при нормальных условиях (температура 25°C , давление 1 atm). Доверительный интервал погрешности результата измерений не превышал 5%.

Были получены зависимости вязкости буровых эмульсий от скорости сдвига. Результаты измерений приведены на рис. 3, *a*. Как видно, все рассмотренные буровые эмульсии обладают неньютоновским поведением, их вязкость зависит от скорости сдвига, и они обладают пределом текучести. Добавка 0.1 wt.% одно-

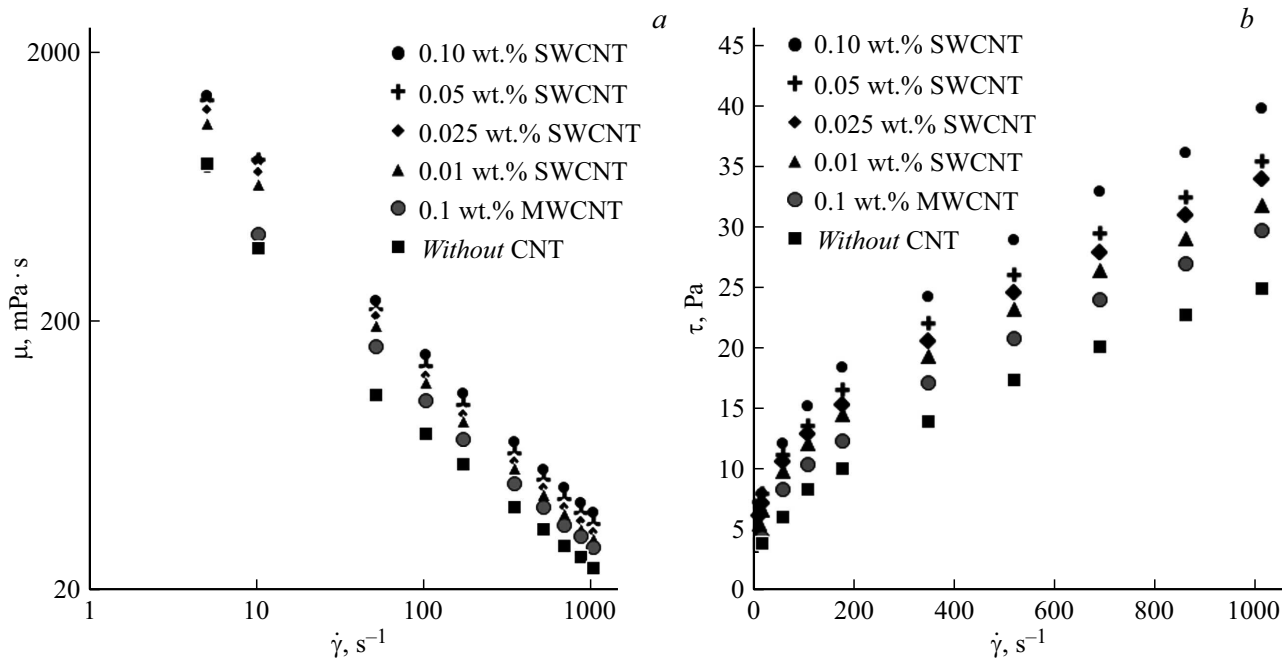


Рис. 3. Зависимость коэффициента вязкости (а) и напряжения сдвига (b) обратных эмульсий от скорости сдвига при различных концентрациях УНТ. CNT — углеродные нанотрубки, SWCNT — одностенные углеродные нанотрубки, MWCNT — многостенные углеродные нанотрубки.

Реологические параметры обратных эмульсий с УНТ

w, wt. %	Степенная модель			Модель Бингама			Модель Хершеля–Балкли			
	K, Pa · s ⁿ	n	R ²	τ ₀ , Pa	k _v , mPa · s	R ²	τ ₀ , Pa	K, Pa · s ⁿ	n	R ²
0	1.657	0.3652	0.9511	4.820	22.07	0.9752	2.879	0.4411	0.5381	0.9991
0.1	1.777	0.3886	0.9897	5.998	26.11	0.9612	3.475	0.5026	0.5503	0.9995
0.01	2.715	0.3356	0.9840	7.613	26.95	0.9610	4.562	0.7140	0.501	0.9996
0.025	3.025	0.3286	0.9819	8.248	28.60	0.9634	4.972	0.786	0.495	0.9994
0.05	3.157	0.3374	0.9854	8.875	30.21	0.9595	5.292	0.851	0.491	0.9997
0.1	3.288	0.3415	0.9882	9.544	33.58	0.9542	5.676	0.878	0.505	0.9993

стенных нанотрубок примерно на 80% повышает эффективную вязкость эмульсии во всем диапазоне скоростей сдвига. Действие аналогичной добавки МСУНТ оказывается гораздо слабее. Здесь при концентрации добавки 0.1 wt.% эффективная вязкость повышается в среднем на 25%. Основная причина такого различия состоит в существенном различии удельной площади поверхности и аспектном отношении ОСУНТ и МСУНТ. Если обратиться к результатам наших исследований модификации свойств буровых растворов с помощью добавок сферических наночастиц [8,9], то можно заметить, что применение нанотрубок для управления реологией является на порядок более эффективным. Так, добавка 2 wt.% сферических наночастиц оксида кремния (80 nm) повышала эффективную вязкость эмульсии примерно на 20%. Таким образом, для получения сопоставимых

эффектов от добавок нужно в десятки раз меньшее количество нанотрубок по сравнению со сферическими наночастицами. Хорошо известно, что вязкость нанофлюидов со сферическими наночастицами увеличивается с уменьшением их размера [9]. С УНТ ситуация обратная. Изучение микрореологии [5], электропроводности, а также данные электронной микроскопии [10] таких наносuspensions свидетельствуют о формировании в объеме пространственной структуры из нанотрубок. Чем больше аспектное соотношение трубок, тем при более низких концентрациях формируется такая устойчивая структура. По этой причине действие ОСУНТ на вязкость эмульсии оказывается гораздо сильнее. В таблице приведены реологические параметры эмульсий, аппроксимированные тремя распространенными реологическими моделями: степенной $\mu = K\dot{\gamma}^{n-1}$, бингамовской

$\mu = (\tau_0 + k_v \dot{\gamma}) / \dot{\gamma}$ и Хершеля–Балкли $\mu = (\tau_0 + K \dot{\gamma}^n) / \dot{\gamma}$, где k_v — пластическая вязкость [мПа · с], n — показатель нелинейности, τ_0 — предельное напряжение сдвига [Па], K — мера консистенции [Па · сⁿ]. Лучшая аппроксимация полученных экспериментальных данных наблюдается для модели Хершеля–Балкли. Установлено, что исследуемые эмульсии являются нелинейно-вязкопластичными жидкостями. С увеличением концентрации ОСУНТ значительно увеличиваются мера консистенции, предельное напряжение сдвига и пластическая вязкость эмульсии. Показатель нелинейности незначительно снижается. Все это свидетельствует о том, что добавка ОСУНТ усиливает неньютоновские свойства эмульсий.

По итогам исследования было показано, что добавки УНТ способны значительно менять реологические характеристики эмульсий. Добавка 0.1 wt.% ОСУНТ в 2 раза повышает предельное напряжение сдвига и меру консистенции бурового раствора. В этом смысле применение ОСУНТ является особенно эффективным. По сравнению с добавками сферических наночастиц требуется в сотни раз меньшее количество ОСУНТ для получения сопоставимого эффекта по влиянию на вязкость эмульсий. Это очень важно для их практического использования.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-30022 (<https://rscf.ru/project/23-79-30022/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R. Ikram, B.M. Jan, J. Vejpravova, J. Mater. Res. Technol., **15**, 3733 (2021). DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.09.114
- [2] M.R. Predtechenskiy, A.A. Khasin, S.N. Smirnov, A.E. Bezrodny, O.F. Bobrenok, D.Yu. Dubov, A.G. Kosolapov, E.G. Lyamysheva, V.E. Muradyan, V.O. Saik, V.V. Shinkarev, D.S. Chebochakov, M.S. Galkov, R.V. Karpunin, T.D. Verkhovod, D.V. Yudaev, Y.S. Myasnikova, A.N. Krasulina, M.K. Lazarev, Carbon Trends, **8**, 100176 (2022). DOI: 10.1016/j.cartre.2022.100176
- [3] А.А. Некрасов, О.Л. Грибкова, Т.В. Кривенко, Письма в ЖТФ, **48** (2), 47 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.02.51923.18875 [A.A. Nekrasov, O.L. Gribkova, T.V. Krivenko, Tech. Phys. Lett., **48** (1), 87 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.01.52480.18875].
- [4] А.С. Воронин, М.М. Симунин, Ф.С. Иванченко, А.В. Шиверский, Ю.В. Фадеев, И.А. Тамбасов, И.В. Немцев, А.А. Мацынин, С.В. Хартов, Письма в ЖТФ, **43** (17), 12 (2017). DOI: 10.21883/PJTF.2017.17.44941.16702 [A.S. Voronin, M.M. Simunin, F.S. Ivanchenko, A.V. Shiverskii, Yu.V. Fadeev, I.A. Tambasov, I.V. Nemtsev, A.A. Matsynin, S.V. Khartov, Tech. Phys. Lett., **43** (9), 783 (2017). DOI: 10.1134/S1063785017090127].
- [5] V.Ya. Rudyak, G.R. Dashapilov, A.V. Minakov, M.P. Pryazhnikov, Diamond Relat. Mater., **132**, 109616 (2023). DOI: 10.1016/j.diamond.2022.109616
- [6] A.R. Ismail, A. Aftab, Z.H. Ibutoto, N. Zolkifile, J. Petrol. Sci. Eng., **139**, 264 (2016). DOI: 10.1016/j.petrol.2016.01.036
- [7] G. Cheraghian, J. Mater. Res. Technol., **13**, 737 (2021). DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.04.089
- [8] E.I. Mikhienkova, S.V. Lysakov, A.L. Neverov, V.A. Zhigarev, A.V. Minakov, J. Petrol. Sci. Eng., **208**, 109452 (2022). DOI: 10.1016/j.petrol.2021.109452
- [9] А.В. Минаков, Е.И. Михиенкова, А.Л. Неверов, Ф.А. Бурюкин, Письма в ЖТФ, **44** (9), 3 (2018). DOI: 10.21883/PJTF.2018.09.46059.17166 [A.V. Minakov, E.I. Mikhienkova, A.L. Neverov, F.A. Buryukin, Tech. Phys. Lett., **44** (5), 367 (2018). DOI: 10.1134/S1063785018050097].
- [10] M.R. Watt, R.A. Gerhardt, J. Compos. Sci., **4**, 100 (2020). DOI: 10.3390/jcs4030100