

Людмила Петровна СЕМИХИНА¹
Даниил Дмитриевич КОРОВИН²

УДК 665.613.22:532.135

ВЛИЯНИЕ ЭНТРОПИИ НА ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ НАНОЖИДКОСТЕЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ СДВИГА

¹ доктор физико-математических наук, директор центра «БИО и ПАВ»,
Тюменский государственный университет
semihina@mail.ru

² инженер-исследователь кафедры прикладной и технической физики,
Тюменский государственный университет
danil7b@mail.ru

Аннотация

С помощью ротационного вискозиметра Brookfield DV-II+Pro проведено исследование вязкости 7 образцов концентрированных нанодисперсных систем (наножидкостей) с близкой вязкостью (6-22 мПа·с), частицами дисперсной фазы в которых являются мицеллы ПАВ наноразмерного ряда и конгломераты из них. Установлено, что для 5 из 7 исследованных реагентов наблюдается типичное для дисперсных систем снижение вязкости по мере повышения скорости сдвига, а их кривые течения, то есть зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига, соответствуют идеальному пластичному течению неньютоновских жидкостей и с высокой достоверностью $R^2 \geq 0,999$ описываются уравнением Бингама с малой величиной предельного напряжения сдвига (менее 0,2 Па). Показано, что всем исследованным реагентам свойственно также повышение энергии активации вязкого течения E по мере увеличения скорости сдвига. В результате типичное для дисперсных систем, в том числе и наножидкостей, снижение вязкости при увеличении скорости сдвига обеспечивается более значительным по сравнению с E ростом изменений энтропии ΔS . Обосновано, что в зависимости от соотношения

Цитирование: Семихина Л. П. Влияние энтропии на зависимость вязкости наножидкостей от температуры и скорости сдвига / Л. П. Семихина, Д. Д. Коровин // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2021. Том 7. № 3 (27). С. 89-105.
DOI: 10.21684/2411-7978-2021-7-3-89-105

между энергией активации вязкого течения E и изменением энтропии ΔS вязкость концентрированных мицеллярных дисперсных систем по мере повышения скорости сдвига может уменьшаться, не изменяться и увеличиваться. Два последних случая, не типичных для дисперсных систем и наножидкостей, выявлены и исследованы на примере двух деэмульгаторов, РИК-1 и РИК-2, с максимумом очень узкого распределения их частиц по размерам при 160 ± 5 нм, соответствующего размерам особого типа очень стабильных мицелл ПАВ — везикул.

Ключевые слова

Наножидкости, жидкие дисперсные системы, вязкость, скорость и напряжение сдвига, изменение энтропии и энтальпии при вязком течении, энергия активации вязкого течения.

DOI: 10.21684/2411-7978-2021-7-3-89-105

Введение

Интерес к исследованиям вязкости жидких дисперсных, и особенно нанодисперсных систем, для которых введено даже особое название «наножидкости», постоянно растет в связи с разработкой технологий их практического использования. А это использование в значительной мере определяется их течением, а следовательно, их вязкостью. Однако в работе [4] отмечается, что, несмотря на большой объем накопленных экспериментальных данных, остается много неясного в особенностях вязкого течения наножидкостей даже в простейшем случае, когда их дисперсная фаза состоит из твердых частиц постоянного размера.

Гораздо более сложным случаем являются наножидкости с жидкоподобным состоянием частиц. Примерами таких наножидкостей являются растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ), молекулы которых при концентрациях $C \gg \text{ККМ}$ (критической концентрации мицеллообразования) преимущественно находятся в виде мицелл — частиц наноразмерного ряда. Но практическое использование растворов ПАВ определяется их способностью изменять межфазные натяжения. А так как это изменение достигает максимума при $C = \text{ККМ}$, то растворы ПАВ преимущественно изучаются при концентрациях $C \leq \text{ККМ} < 1\%$. При таких концентрациях растворов ПАВ их вязкость отличается от вязкости воды лишь на единицы процентов и не представляет особого интереса. Но практически не были исследованы и вязкости растворов ПАВ с $C \gg \text{ККМ}$. Между тем исследование таких реагентов как образцов наножидкостей с широким набором свойств представляет несомненный интерес. А практическая значимость исследования их вязкости определяется тем, что ими являются:

- а) мицеллярные дисперсные системы (МДС) — жидкие концентрированные (50-100%) товарные формы реагентов, производимые в России и за рубежом (например, неонолы, синтанолы, лапролы и т. п.), на основе которых затем изготавливаются различные жидкие моющие средства и другие технологические жидкости для использования в быту и различных производствах

(в том числе 40-60% — товарные формы деэмульгаторов, поставляемые на нефтяные месторождения для обезвоживания нефти);

- б) нефтяные дисперсные системы (НДС) с частицами дисперсной фазы в виде наноагрегатов из молекул асфальтенов, смол и парафинов, которыми, согласно исследованиям последних лет, являются все нефти [3-4, 10, 14].

Полагается, что наноагрегаты в НДС представляют собой более сложные образования по сравнению с мицеллами в НДС. Но в исследованиях [5-6] впервые было обосновано подобие зависимости вязкости от температуры и скорости сдвига для НДС и НДС — двух возможных типов наножидкостей с жидкими частицами. Данный вывод был сделан на основании того, что для всех исследованных в работах [5-6] наножидкостей наблюдалось монотонное снижение их вязкости μ по мере повышения скорости сдвига v (с^{-1}), а на зависимости $\ln\mu$ от $1/T$ наблюдался перегиб, указывающий на наличие специфического фазового перехода в их частицах при близком значении температуры $T \sim 313 \text{ К}$ ($\sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$), независимо от температуры плавления компонент наножидкости. Кроме того, в работах [5-7] показано, что по мере повышения скорости сдвига v (с^{-1}) у НДС и НДС происходит снижение вязкости μ , несмотря на увеличение энергии активации вязкого течения E из-за перехода в дисперсионную среду содержимого их частиц, разрушающихся под воздействием сдвиговых деформаций. Значения E в [5-7] рассчитывались по уравнению Эйринга, которое можно представить в виде:

$$\ln\mu = \ln B + \Delta G/RT = \Delta H/RT - (\Delta S/R - \ln B) = E/RT - A, \quad (1)$$

где B — константа, которую можно считать не зависящей от температуры T (К) и скорости сдвига v (с^{-1}); $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ — свободная энергия Гиббса (потенциал Гиббса); ΔH , ΔS и $E = \Delta H$ — изменения энтальпии, энтропии и энергия активации вязкого течения; R — универсальная постоянная [5-7]. При использованной записи уравнения (1) со знаком «-» перед A , найденные по экспериментальным зависимостям $\ln\mu$ от $(1/T)$ значения параметра $A = \Delta S/R - \ln B$ оказываются всегда положительными, что снимает необходимость введения $|A|$ при расчетах.

Если пренебречь изменением энтропийного фактора при вязком течении, полагая $\Delta S = 0$, то $A = \text{const}$, и уравнение Эйринга (1) оказывается идентично уравнению Френкеля. Но из уравнения (1) следует, что снижение вязкости μ у НДС и НДС при увеличении скорости сдвига, несмотря на происходящее при этом увеличение E , может быть обусловлено только одновременным ростом энтропии. Поэтому пренебрегать изменением энтропии при вязком течении НДС и НДС нельзя. А так как величина энтропии характеризует степень упорядоченности системы, то ее повышение при высоких скоростях сдвига полностью согласуется с происходящим при этом разрушением частиц дисперсной фазы в жидкоподобном состоянии.

После обнаружения значительного влияния энтропии на вязкость НДС и НДС, которая, как оказалось, фактически определяет знак изменения вязкости при высоких скоростях сдвига, возник вопрос о возможности реализации в зависимости

от соотношения между E и ΔS трех вариантов изменения их вязкости μ по мере увеличения напряжения сдвига v :

- а) μ уменьшается, что соответствует наиболее типичному случаю;
- б) μ , подобно ньютоновским жидкостям, не меняется;
- в) μ увеличивается.

Наличие у авторов данной работы большой коллекции НДС и МДС позволило выявить реагенты, на примере которых эти три возможные зависимости вязкости наножидкостей от скорости сдвига действительно реализуются. Основной целью данной работы является выяснение на примере образцов МДС и НДС причин возможной аномальной зависимости вязкостей некоторых наножидкостей от напряжения сдвига.

Объекты и методы исследования

Для проведения данного исследования было отобрано 7 реагентов с близкой вязкостью μ , значения которой при температуре 25 °С в зависимости от скорости сдвига $v = 20-270 \text{ с}^{-1}$ у них изменялись в диапазоне 6-22 мПа·с.

В качестве таких реагентов прежде всего были использованы два деэмульгатора водонефтяных эмульсий отечественного производства (Казань) с аномальной зависимостью $\mu(v)$: «Реапон» ИК-1 и ИК-2 (РИК-1 и РИК-2). Их свойства сопоставлялись со свойствами еще двух деэмульгаторов — «Рекод-118М» (далее просто «Рекод») и «Эмальсотроном», а также 50% спиртовым раствором Лапрола 60003 с относительной молярной массой $M = 6003$ (далее просто лапрол), который является одним из основных компонентов РИК-1, 2.

Со свойствами этих реагентов сопоставлялись свойства образца нефти с близкой вязкостью (Муравленковское месторождение, ЯНАО, филиал ПАО «Газпромнефть — Муравленко»), который нами был исследован также в одной из предыдущих работ [7]. Кроме того, с целью подтверждения полученного в работах [5-6] вывода об отсутствии принципиальных различий зависимостей вязкости НДС и МДС от напряжения сдвига и температуры, был исследован образец 50% раствора неанола АФ 9-12 на изопропанол, который по вязкостным свойствам оказался очень близким аналогом исследованной в данной работе нефти (см. ниже рис. 2, 3, 5).

Исследование реологических свойств НДС, аналогично работам [5-7], проводилось с помощью ротационного вискозиметра Brookfield DV-II+Pro в диапазоне температур 20-70 °С при скоростях сдвига $v = 20-250 \text{ с}^{-1}$. Необходимая температура нефти в терморубашке измерительной ячейки вискозиметра при измерении вязкости реагентов обеспечивалась с помощью жидкостного термостата КРИО-ВТ-01 с точностью $\pm 0,1 \text{ °С}$.

Кроме того, учитывая, что вязкость дисперсных систем связана с релаксационными процессами в них, на примере некоторых МДС были исследованы также частотные зависимости тангенса угла их диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) в низкочастотной области (до 10 МГц), по разработанной в работе [8] методике. По этой методике, значения $\text{tg}\delta$ исследуемых объектов находятся по изменению

параметров измерительных соленоидальных ячеек (L -ячеек) и рассчитываются по соотношению:

$$\operatorname{tg}\delta = \Delta R / (\omega \Delta L), \quad (2)$$

где ΔR и $\omega \Delta L$ — изменения активного и индуктивного сопротивления L -ячейки после ввода в нее сосуда с исследуемым объектом, $\omega = 2\pi\nu$, где ν — частота, Гц [8]. Значения ΔR и $\omega \Delta L$ измерительных L -ячеек определялись с помощью LCR-метра 78110G, достоинством которого являлась возможность в автоматическом режиме в цифровом виде одновременно записывать зависимость двух параметров (R и L) ячеек от частоты поля в диапазоне от 20 Гц до 10 МГц при постоянном напряжении $U = 10$ мВ — 2 В, подаваемом на измерительную ячейку, задавая необходимое число измерений (до 1 000).

То, что все исследованные реагенты являются наножидкостями, было обосновано измерением размеров частиц их дисперсной фазы с помощью лазерного анализатора Zetatrac (США), см. рис. 1.

Как видим, в случае МДС, состоящих из одного химического соединения — неолола АФ 9-12 и лапрола 6003 (соответственно диаграммы № 1 и 2 на рис. 1), наблюдается очень узкое распределение частиц по размерам, с максимумом 5,8 и 3,7 нм, равным размерам их мицелл. А диаграммы № 5 и 6 указывают на наличие в исследованных многокомпонентных образцах деэмульгаторов не только наночастиц с размером менее 100 нм, но и частиц с размером более 1 000 нм. Однако представленные на рис. 1 изображения частиц ПАВ, полученные с помощью атомно-силового зондового микроскопа «Интегра-Аура» в многокомпонентном деэмульгаторе с малым (изображение № 7) и высоким разрешением (изображение № 8), указывают на то, что крупные частицы внутри реагента на самом деле представляют собой некие более или менее стабильные конгломераты из мицелл ПАВ с размерами ~20-60 нм. Различное число мицелл ПАВ внутри данных конгломератов приводит к широкому распределению частиц по размерам на рис. 1 для деэмульгаторов на диаграммах № 5 и 6. Подобная картина наблюдается и в нефти [5-7].

По-иному обстоит ситуация с деэмульгаторами РИК-1 и РИК-2 (диаграммы № 3 и 4 на рис. 1), для которых наблюдается очень узкое распределение частиц по размерам с максимумом распределения при практически идентичном размере частиц 160 ± 5 нм, соответствующем размерам особого типа мицелл — везикулам. Учитывая, что критерий в 100 нм для наночастиц введен достаточно условно, полагаем, что реагенты РИК-1 и РИК-2 также можно считать наножидкостями с очень узким распределением частиц по размерам, которыми являются особый и мало изученный тип мицелл-везикул. Тем более не исследованы концентрированные наножидкости (или МДС) с такими частицами.

Полученные экспериментальные данные и их анализ

Полученные зависимости вязкости μ от скорости сдвига ν (с^{-1}) для исследованных жидкостей сопоставлены на рис. 2 при $T = 25$ °С.

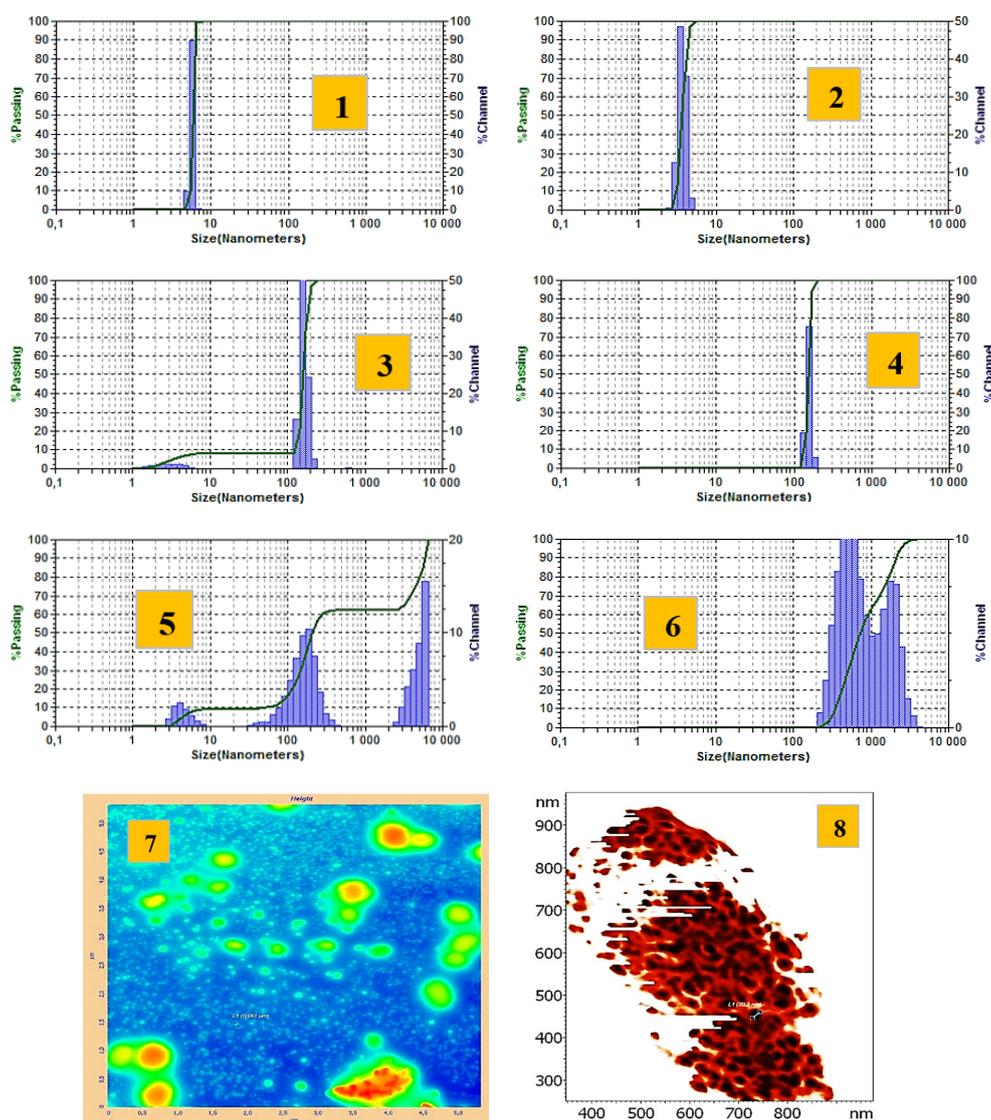


Рис. 1. Распределение частиц по размерам при 25 °С для образцов: 1-2 — 50% растворов неонла АФ 9-12 и лапрола 60003; 3-6 — деэмульгаторов РИК-1, РИК-2, «Рекод 118М», «Эмальсотрона»; 7-8 — изображения частиц реагента № 5, полученные с помощью атомно-силового микроскопа «Интегра-Аура», в различном масштабе (цвет частиц характеризует их размеры по вертикали к изображению, их максимуму на диаграмме 7 соответствует красный цвет, а на 8 — коричневый)

Fig. 1. Particle size distribution at 25 °C for sample of: 1-2 — 50% solutions of neonol AF 9-12 and laprol 60003; 3-6 — demulsifiers RIK-1, RIK-2, Rekod 118M, Emalsotron; 7-8 — images of particles of reagent No. 5, obtained using the atomic force microscope “Integra-Aura” at various scales (the color of the particles characterizes their sizes along the vertical to the image, their maximum on diagram 7 corresponds to red color, and on 8 — brown)

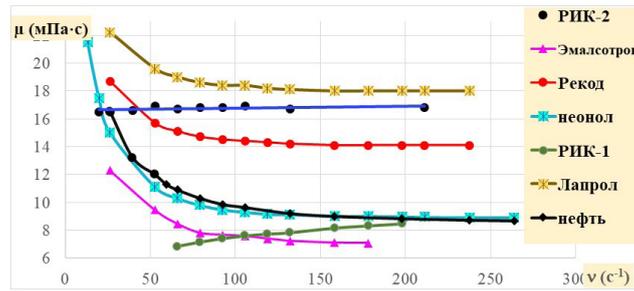


Рис. 2. Зависимости вязкости μ (мПа·сек) исследуемых жидких дисперсных систем от скорости сдвига τ (Па) при $T = 25$ °С.

Fig. 2. Dependences the viscosity μ (mPa · s) of the investigated liquid disperse systems on shear rate at $T = 25$ °C

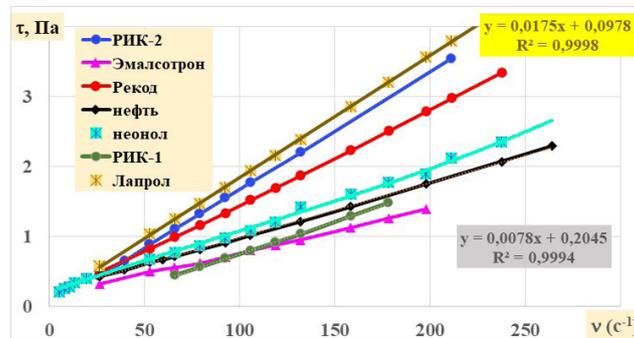


Рис. 3. Зависимости напряжения сдвига τ (Па) от скорости сдвига v (c^{-1}) для исследуемых жидких дисперсных систем при температуре $T = 25$ °С.

Fig. 3. Dependences the shear stress from shear rate for the investigated liquid disperse systems at $T = 25$ °C

Как видим, у большинства реагентов наблюдается типичное для дисперсных систем уменьшение вязкости по мере повышения скорости сдвига. Аномальное изменение вязкости наблюдается лишь у двух реагентов — РИК-1 и РИК-2, то есть наножидкостей или МДС с особым видом мицелл-везикул (рис. 1, диаграммы № 3 и 4). Причем у РИК-1 вязкость увеличивается, а у РИК-2 практически не меняется при увеличении скорости сдвига до 220 c^{-1} .

Поскольку в большинстве работ дисперсные системы пытаются анализировать по их кривым течения, то есть по зависимости напряжения сдвига τ от v , рассмотрим такие зависимости и для исследованных реагентов (рис. 3).

Рис. 3 показывает, что зависимости $\tau(v)$ для всех исследованных реагентов, кроме РИК-1 и РИК-2, соответствуют идеальному пластичному течению неньютоновских жидкостей, поскольку с достоверностью $R^2 \geq 0,999$ являются линейными, а следовательно, описываются уравнением Бингама [3, 13-14]:

$$\tau = \tau_0 + \mu \cdot v, \quad (3)$$

где τ_0 — величина предельного напряжения сдвига, которая для реагентов на рис. 3 оказалась очень малой (менее 0,2 Па). Это подтверждают уравнения линейных линий тренда зависимостей $\tau(v)$, приведенные на рис. 3 на примере двух реагентов (верхнее уравнение для лапрола 6003, нижнее — для нефти). Для РИК-2 величина $\tau_0 = 0$, что обычно принимается за условие ньютоновского течения жидкости [3, 13]. А нелинейная зависимость $\tau(v)$ для РИК-1 соответствует дилатантному течению жидкости. В работе [3] такое течение называется сдвиговым затвердеванием, а в работе [13] отмечается, что дилатансия в жидкостях — редкое явление. Поэтому ее исследование на примере реагента РИК-1 представляет несомненный интерес. Однако считаем, что выяснить природу этого явления по кривым течения невозможно. Покажем, что более информативным является анализ вязкостных свойств наножидкостей по термодинамическим параметрам. Для этого рассмотрим представленные на рис. 4 примеры зависимостей $\ln \mu$ от $(1/T)$ для некоторых исследуемых реагентов при двух скоростях сдвига (значения этих скоростей сдвига приведены непосредственно на диаграммах).

Общностью зависимостей $\ln \mu$ от $1/T$ для всех исследованных реагентов является наличие на них перегиба, который выявляется по превышающему экспериментальную погрешность (размер точек на диаграммах) отклонению экспериментальных точек от линейных зависимостей в области температур $T < T^*$ (синие линии) и $T > T^*$ (красные линии) — рис. 4. Данный перегиб указывает на возникновение в реагентах специфического фазового перехода при температуре T^* , равной: 35-40 °С для РИК-1; 40 °С — для 50% раствора неолола АФ 9-12 на изопропанолe и деэмульгатора «Эмальсотрон»; 45 °С — для исследуемого образца нефти; 50 °С — для РИК-2 и лапрола 6003. Таким образом, в общем случае $T^* = 35-50$ °С, независимо от температуры плавления компонент наножидкости [5-7].

По уравнениям линий тренда линейных зависимостей $\ln \mu$ от $1/T$ при $T < T^*$ и $T > T^*$ и нескольких скоростях сдвига, примеры которых приведены на рис. 4, в соответствии с уравнением (1), можно рассчитать значения энергии активации вязкого течения E . Типичная зависимость величины E при $T < T^*$ и $T > T^*$ от скорости сдвига для исследованных жидкостей представлена на рис. 5 на примере образца нефти и ее близкого аналога по вязкостным свойствам — 50% раствора неолола АФ 9-12. Рис. 5 подтверждает подобие этих реагентов и вновь указывает на несостоятельность уравнения (1) для температурной зависимости вязкости данных наножидкостей в виде НДС и МДС, так как увеличение E по мере увеличения скорости сдвига без учета вклада энтропии ΔS не согласуется с происходящим при этом снижением их вязкости.

Оценить изменения энтропии при вязком течении можно по величине параметра «А», который характеризует изменение энтропии ΔS с точностью до некоторой константы:

$$\Delta S/R = A + \ln B. \quad (4)$$

Сложность расчетов ΔS связана с неопределенностью константы B — предэкспоненциального множителя в уравнении (1). В большинстве работ значения B рассчитываются по соотношению Эйринга, которое он получил на основе гипотезы, что молекулы всех жидкостей перемещаются на новое положение равновесия с одинаковой частотой $f = RT/hN_a \approx 6 \cdot 10^{12}$ Гц:

$$B = RT/(fV_M) = hN_a/V_M \quad (5)$$

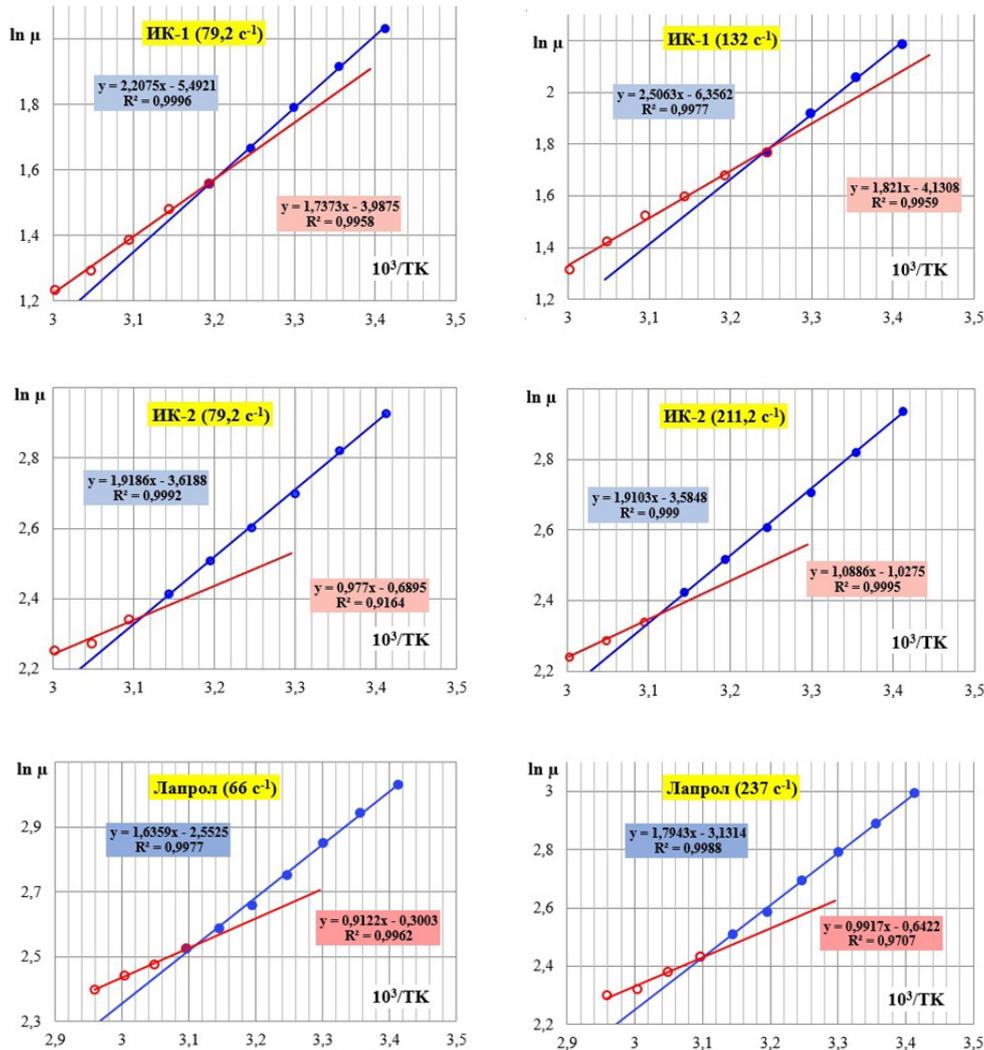


Рис. 4. Примеры зависимостей $\ln(\mu, \text{мПа} \cdot \text{с})$ от $10^3/T$ при двух постоянных скоростях сдвига (слева — низкой, справа — высокой) для трех исследованных реагентов: ИК-1, ИК-2 и лапрола 6003

Fig. 4. Examples of dependences $\ln(\mu, \text{mPa} \cdot \text{s})$ on $10^3/T$ at two constant shear rates (left — low, right — high) for three investigated reagents: ИК-1, ИК-2, and Laprol 6003

где h — постоянная Планка, N_a — число Авогадро; V_M — молярный объем жидкости. Однако с указанной выше частотой даже молекулы воды могут лишь колебаться вокруг своего положения равновесия, а на новое положение равновесия они перемещаются с частотой $\sim 10^{10}$ Гц, вследствие чего на этой частоте у воды наблюдается максимум диэлектрических потерь. В случае рассмотренных в работе концентрированных наножидкостей их вязкость определяется преимущественно релаксационными процессами не отдельных молекул, а их частицами. То, что даже для наножидкостей с минимальным размером частиц (единицы нм) эти процессы протекают с частотой на 5-7 порядков меньшей, чем $6 \cdot 10^{12}$ Гц, демонстрируется на рис. 6 на примере трех наножидкостей. Как видим, диэлектрические релаксационные процессы в них осуществляются на частотах 10^5 - 10^7 Гц. Такого же порядка должны быть частоты релаксаций частиц и при их сдвиговых деформациях [9, 12].

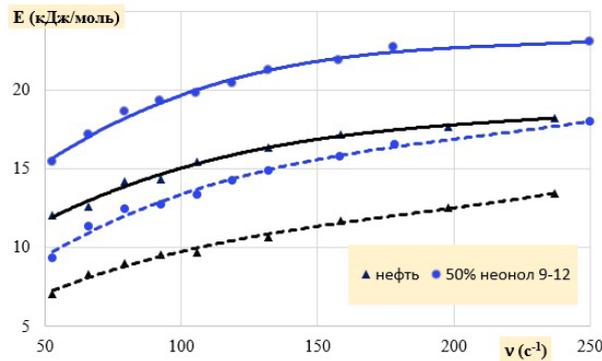


Рис. 5. Зависимости энергии активации вязкого течения E при температурах $T < T^*$ (сплошные линии) и $T > T^*$ (пунктирные линии) от скорости сдвига v для образца нефти и 50% раствора неонла АФ 9-12 на изопропанол

Fig. 5. Dependences of the activation energies E (kJ/mol) on the shear rate at temperatures $T < T^*$ (solid lines) and $T > T^*$ (dashed lines) for oil samples and 50% solution of neonol AF 9-12 in isopropanol

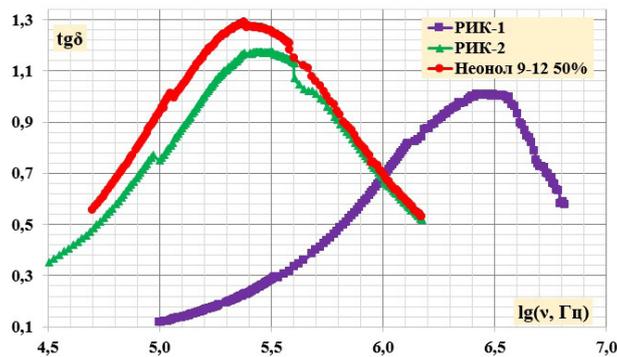


Рис. 6. Частотные зависимости $\text{tg} \delta$ при $T = 25$ °C трех наножидкостей

Fig. 6. Frequency dependences of $\text{tg} \delta$ at $T = 25$ °C for 3 nanofluids

На этом основании, аналогично работе [7], о величине энтропии будем судить лишь с точностью до некоторой, пока неопределенной константы в соотношении (5), равной $\ln B$. Данная константа не зависит от температуры и скорости сдвига, поэтому все изменения параметра « A » обусловлены изменением энтропии. А то, что изменение данного параметра, входящего в уравнение (1) с отрицательным знаком, может превалировать над изменением величины E/RT в этом уравнении, либо лишь компенсировать ее, а также быть недостаточным для компенсации повышения E , продемонстрировано ниже в таблице 1 на примере трех реагентов: 50% раствора неолола АФ 9-12 на изопропанол — как наножидкости с типичной для неньютоновской жидкости зависимостью вязкости от скорости сдвига — и двух реагентов РИК-1 и РИК-2 — с аномальной.

Таблица 1

Расчеты зависимостей μ от скорости сдвига v на примере трех реагентов

Table 1

Calculations of the dependences μ on the shear rate v for the example of three reagents

v, c^{-1}	$k_1 = E_1/R$	A_1	E_1/RT	$E_1/RT - A$	Значения μ , мПа·с		
					расчет	экспер.	отличие
50% раствор неолола АФ 9-12 при 25 °С							
52,8	1,855	3,814	6,222	2,408	11,12	11,1	-0,02
66	2,063	4,609	6,918	2,308	10,06	10,3	0,24
79,2	2,243	5,251	7,523	2,272	9,70	9,8	0,10
92,4	2,324	5,557	7,793	2,237	9,36	9,47	0,11
105,6	2,380	5,758	7,982	2,224	9,24	9,3	0,06
118,8	2,455	6,026	8,233	2,208	9,10	9,16	0,06
132	2,556	6,370	8,573	2,202	9,05	9,12	0,07
158,4	2,633	6,643	8,831	2,189	8,92	9,02	0,10
178	2,729	6,970	9,154	2,184	8,88	9	0,12
264	2,771	7,120	9,295	2,175	8,80	8,9	0,10
РИК-1 при 20 °С							
79,2	2,2075	5,4921	7,530	2,038	7,68	7,65	-0,03
92,4	2,2546	5,6003	7,691	2,091	8,09	8,1	0,01
105,6	2,3939	6,0316	8,166	2,135	8,45	8,45	0,00
118,8	2,4865	6,3089	8,482	2,173	8,79	8,7	-0,09
132	2,5063	6,3562	8,550	2,193	8,97	8,9	-0,07
158,4	2,5233	6,374	8,608	2,234	9,33	9,2	-0,13
198	2,5702	6,4946	8,768	2,273	9,71	9,7	-0,01

Окончание таблицы 1

Table 1 (end)

$v, \text{с}^{-1}$	$k_1 = E_1/R$	A_1	E_1/RT	$E_1/RT - A$	Значения μ , мПа·с		
					расчет	экспер.	отличие
РИК-2 при 25 °С							
39,6	1,724	2,991	5,781	2,790	16,28	16,3	0,02
52,8	1,887	3,503	6,329	2,826	16,88	16,9	0,02
66	1,891	3,524	6,341	2,818	16,74	16,7	-0,04
79,2	1,919	3,619	6,435	2,816	16,71	16,8	0,09
92,4	1,933	3,665	6,484	2,818	16,75	16,8	0,05
105,6	1,934	3,661	6,487	2,826	16,88	16,9	0,02
132	1,906	3,576	6,394	2,818	16,74	16,7	-0,04
211,2	1,910	3,585	6,407	2,822	16,82	16,8	-0,02

Полагаем, что нетипичные зависимости $\mu(v)$ для МДС, выявленные в данной работе на примере двух деэмульгаторов РИК-1 и РИК-2, обусловлены нахождением основной части их молекул в виде особого типа мицелл — везикул. Заметное увеличение E по мере повышения скорости сдвига в РИК-1 происходит, по-видимому, за счет разрушения небольшого количества (менее 10%) обычных сферических мицелл с размерами $\sim 5-6$ нм (рис. 1, диаграмма № 3). Основная же часть частиц в виде везикул в этом реагенте остается в неизменном состоянии, что приводит лишь к незначительному росту величины ΔS при увеличении скорости сдвига, недостаточному для компенсации роста E в этом процессе, обеспечивая тем самым увеличение вязкости данного реагента.

В случае РИК-2 заметное количество мелких обычных сферических частиц отсутствует, а везикулы не разрушаются под действием исследованных скоростей сдвига. В результате выражение под экспонентой в уравнении (2) почти не меняется при увеличении скорости сдвига, обеспечивая почти независимость величины вязкости этого реагента от скорости сдвига.

Полагаем, что высокая стабильность мицелл ПАВ в РИК-1 и РИК-2 является также основной причиной низкой эффективности данных реагентов как деэмульгаторов водонефтяных эмульсий, так как основная часть молекул, наиболее полярных и наиболее эффективных, находится в высоко связанном состоянии внутри везикул и не может поэтому взаимодействовать с глобулами воды внутри эмульсий.

Заключение

С очень высокой стабильностью везикул у РИК-1 и РИК-2 мы столкнулись при исследовании возможности повышения их эффективности путем ввода в них дополнительного количества каких-либо реагентов. В результате было обнаружено принципиальное отличие РИК-1 и РИК-2 от других реагентов, размеры частиц

которых в смесях с другими ПАВ могут многократно изменяться, как в большую, так и в меньшую сторону, в зависимости от знака возникающего между компонентами смеси синергетического эффекта. Однако в случае РИК-1 и РИК-2 трансформировать их достаточно крупные мицеллы-везикулы в сферические наночастицы меньшего размера не удалось даже путем ввода в них значительного количества других реагентов. В лучшем случае трансформации подвергалось лишь 10-20% везикул. Данные эксперименты указали на особенность этих реагентов, что побудило провести более доскональное исследование их свойств на уровне межмолекулярных взаимодействий. А простейший метод такого исследования заключается в оценке термодинамических параметров вязкого течения реагентов. Возможности такого исследования и демонстрирует данная работа. Кроме того, она выявляет необходимость проведения подобных исследований для поставляемых на нефтяные месторождения деэмульгаторов. В настоящее время их вязкость измеряется лишь с целью оценки их текучести, то есть возможности ввода в эмульсию с помощью дозирующих насосов. Однако, как показано в данной работе, по величине вязкости деэмульгатора можно судить о стабильности частиц дисперсной фазы в нем, которой определяется способность его компонент распределяться по объему эмульсии, а следовательно, и его эффективность. Значению данного фактора до сих пор не уделяется должного внимания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Задымова Н. М. Тяжелая нефть как эмульсия: состав, структура реологические свойства / Н. М. Задымова, З. Н. Скворцова, В. Ю. Траскин и др. // Коллоидный журнал. 2016. Том 78. № 6. С. 675-687.
2. Кондрашева Н. К. Исследование квазиреологических параметров активации вязкого течения многокомпонентных углеводородных систем / Н. К. Кондрашева, А. А. Бойцова // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Том 31. № 4. С. 16-18.
3. Кирсанов Е. А. Неньютоновское поведение структурированных систем / Е. А. Кирсанов, В. Н. Матвеев. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2016. 384 с.
4. Рудяк В. Я. Современное состояние исследований вязкости наножидкостей / В. Я. Рудяк // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика. 2015. Том 10. Вып. 1. С. 5-22.
5. Семихина Л. П. Подobie реологических свойств и фазовых переходов в нефтяных и мицеллярных дисперсных системах / Л. П. Семихина, И. В. Ковалева, Е. В. Демин, Д. В. Семихин // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2019. Том 5. № 1. С. 10-26. DOI: 10.21684/2411-7978-2019-5-1-10-26
6. Семихина Л. П. Влияние температуры и напряжения сдвига на реологические свойства нефтяных и мицеллярных дисперсных систем / Л. П. Семихина, И. В. Ковалева // Известия Уфимского научного центра РАН. 2019. № 2. С. 5-14. DOI: 10.31040/2222-8349-2019-0-2-5-14

7. Семихина Л. П. Влияние температуры и напряжения сдвига на реологические свойства нефтяных дисперсных систем / Л. П. Семихина, А. М. Пашнина, И. В. Ковалева, Д. В. Семихин // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2018. Том 4. № 3. С. 36-52.
8. Семихина Л. П. Низкочастотная диэлькометрия жидкостей в слабых вихревых электрических полях: автореф. дис. ... доктора физико-математических наук / Л. П. Семихина. Тюмень, 2006. 38 с.
9. Смит К. Дипольный момент, диэлектрические потери и молекулярные взаимодействия // К. Смит. Молекулярные взаимодействия / пер. с англ. под ред. Г. Райтчака, У. Орвилла-Томаса. М.: Мир, 1984. С. 306-343.
10. Сюняев З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сюняев, Р. З. Сафиева. М.: Химия, 1990. 226 с.
11. Унгер Ф. Г. Фундаментальные и прикладные результаты исследования нефтяных дисперсных систем / Ф. Г. Унгер. Уфа: Изд-во ГУП ИНХБ РБ, 2011. 264 с.
12. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель Л.: Наука, 1975. 592 с.
13. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / Г. Шармм; пер. с англ. М.: Колосс, 2003. 312 с.
14. Uriev Naum. B. Technology of Dispersed Systems and Materials: Physicochemical Dynamics of Structure Formation and Rheology / Naum. B. Uriev. Germany: Wiley-VCH, 2016. 192 pp.

Lyudmila P. SEMIKHINA¹

Daniil D. KOROVIN²

UDC 665.613.22:532.135

ENTROPY INFLUENCE ON THE DEPENDENCE OF THE NANOFUIDS VISCOSITY ON TEMPERATURE AND SHEAR RATE

¹ Dr. Sci (Phys.-Math.),
Director of the Center “BIO and PAV”,
University of Tyumen
semihina@mail.ru

² Research Engineer,
Department of Applied and Technical Physics
University of Tyumen
danil7b@mail.ru

Abstract

A Brookfield DV-II + Pro rotational viscometer was used to study the viscosity of 7 samples of concentrated nanodispersed systems (nanofluids) with a similar viscosity (6-22 mPa · s), the particles of the dispersed phase in which are nanosized surfactant micelles and conglomerates from them. It was found that for 5 out of 7 studied reagents, there is a decrease in viscosity typical for dispersed systems with an increase in the shear rate, and their flow curves, that is, the dependence of the shear stress on the shear rate, correspond to the ideal plastic flow of non-Newtonian fluids. Moreover, with high reliability, $R^2 \geq 0.999$ is described by the Bingham equation with a small value of the limiting shear stress (less than 0.2 Pa). It is shown that all the studied reagents are also characterized by an increase in the activation energy of a viscous flow E with an increase in the shear rate. As a result, a decrease in viscosity with an increase in shear rate, typical for disperse systems, including nanofluids, is provided by a more significant increase in entropy changes ΔS compared to E . It has been substantiated that, depending on the ratio between the activation energy of viscous flow E

Citation: Semikhina L. P., Korovin D. D. 2021. “Entropy influence on the dependence of the nanofluids viscosity on temperature and shear rate”. Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 7, no. 3 (27), pp. 89-105.
DOI: 10.21684/2411-7978-2021-7-3-89-105

and the change in entropy ΔS , the viscosity of concentrated micellar dispersed systems with an increase in the shear rate can decrease, remain unchanged, and increase. The last two cases, not typical for disperse systems and nanofluids, were identified and studied using the example of two demulsifiers, RIK-1 and RIK-2, with a maximum of a very narrow particle size distribution at 160 ± 5 nm, corresponding to the size of a special type of very stable micelles Surfactant — vesicle.

Keywords

Nanofluids, liquid dispersed systems, viscosity, shear rate and stress, change in entropy and enthalpy in viscous flow, activation energy of viscous flow.

DOI: 10.21684/2411-7978-2021-7-3-89-105

REFERENCES

1. Zadymova N. M., Skvortsova Z. N., Traskin V. Yu. et al. 2016. "Heavy oil as an emulsion: composition, structure, rheological properties". Colloidal Magazine, vol. 78, no. 6, pp. 675-687. [In Russian]
2. Kondrasheva N. K., Boytsova A. A. 2017. "Investigation of quasi-thermodynamic parameters of activation of the viscous flow of multicomponent hydrocarbon systems". Advances in chemistry and chemical technology, vol. 31, no. 4, pp. 16-18. [In Russian]
3. Kirsanov E. A., Matveenko V. N. 2016. Non-Newtonian behavior of structured systems. Moscow: TECHNOSPHERE. 384 pp. [In Russian]
4. Rudyak V. Ya. 2015. "Current state of nanofluid viscosity research". Bulletin of the Novosibirsk State University. Series: Physics, vol. 10, no. 1, pp. 5-22. [In Russian]
5. Semikhina L. P., Kovaleva I. V., Demeni E. V., Semikhin D. V. 2019. "Analogy of rheological properties and phase transitions in oil and micellar disperse systems". Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 5, no. 1, pp. 10-26. DOI: 10.21684/2411-7978-2019-5-1-10-26 [In Russian]
6. Semikhina L. P., Kovaleva I. V. 2019. "Effect of temperature and shear stress on rheological properties of oil and micellar disperse systems". Izvestia Ufimskogo Nauchnogo Tsentra RAN, no. 2, pp. 5-14. DOI: 10.31040/2222-8349-2019-0-2-5-14 [In Russian]
7. Semikhina L. P., Pashnina A. M., Kovaleva I. V., Semikhin D. V. 2018. "Temperature and shear stress effect on rheological properties of oil-disperse systems". Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 4, no. 3, pp. 36-52. DOI: 10.21684/2411-7978-2018-4-3-36-52 [In Russian]
8. Semikhina L. P. 2006. "Low-frequency dielectric spectroscopy of liquids in weak vortex electric fields". Dr. Sci. (Phys.-Math.) diss. abstract. Tyumen. 38 pp. [In Russian]
9. Smit K. 1984. "Dipole moment, dielectric losses, and molecular interactions". In: Molecular interactions. Translated from English by G. Raytchaka, U. Orvilla-Tomasa. Moscow: Mir, pp. 306-343. Moscow: Mir. [In Russian]
10. Syunyaev Z. I., Syunyaev R. Z., Safieva R. Z. 1990. Oil dispersion systems. Moscow: Chemistry. 226 pp. [In Russian]

11. Unger F. G. 2011. Fundamental and applied results of the study of oil dispersed systems. Ufa: Publishing House GUP INKhB RB. 264 pp. [In Russian]
12. Frenkel' Ya. I. 1975. Kinetic theory of liquids. Leningrad: Nauka. 592 pp. [In Russian]
13. Shramm G. 2003. Fundamentals of practical rheology and rheometry. Translated from English. Moscow: Colossus. 312 pp. [In Russian]
14. Uriev Naum. B. 2016. Technology of Dispersed Systems and Materials: Physicochemical Dynamics of Structure Formation and Rheology. Germany: Wiley-VCH. 192 pp.