

УДК 622.276.6

**ВЛИЯНИЕ АНИОННЫХ И ЦВИТТЕРИОННЫХ ПАВ НА  
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ****Храмов Максим Владимирович**

магистрант кафедры разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений  
Самарский государственный технический университет  
Улица Молодогвардейская, 244, 443100, г. Самара, Российская Федерация  
E-mail: 14x23@mail.ru

**Коновалов Виктор Викторович**

к.х.н., доцент кафедры разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений  
Самарский государственный технический университет  
Улица Молодогвардейская, 244, 443100, г. Самара, Российская Федерация  
E-mail: konovalov-samgtu@yandex.ru

**Склюев Прокофий Витальевич**

к.х.н., доцент кафедры разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений  
Самарский государственный технический университет  
Улица Молодогвардейская, 244, 443100, г. Самара, Российская Федерация  
E-mail: p.v.sklyuev@gmail.com

**Мохсен Али Мохаммед Абдула**

аспирант кафедры разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений.  
Самарский государственный технический университет  
Улица Молодогвардейская, 244, 443100, г. Самара, Российская Федерация  
E-mail: alhalmyali@gmail.com

**Аннотация**

Целью данной работы является исследование влияния индивидуальных сульфосукцинатов этоксилированных жирных спиртов и кокаמידопропилбетаина, а также их смеси на реологические свойства высоковязкой нефти одного из месторождений Урало-Поволжья. В работе определены реологические свойства водного раствора ПАВ при изменении соотношений СС и КАПБ. Исследованы реологические свойства исходной нефти, а также ее смеси с ПАВ. Представлена зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для исходной нефти и ее смеси с ПАВ. В работе доказано, что все индивидуальные ПАВ, а также их смесь (КАПБ и СС), оказывают значительное влияние на вязкость нефти, что приводит к ее снижению. Также присутствие ПАВ приводит к изменению характера

течения нефти, для исследованных систем регистрируется псевдопластичный режим течения с пределом текучести.

**Ключевые слова:** Высоковязкие нефти, вязкоупругие составы, реологические свойства, поверхностно-активные вещества, цвиттеррионное ПАВ, анионное ПАВ, водные растворы, смесь ПАВ, сульфосукцинат этоксилированного жирного спирта, кокамидопропилбетаин.

## EFFECT OF ANIONIC AND ZWITTERIONIC SURFACTANTS ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF HIGH-VISCOSITY OIL

### **Maxim V. Khramov**

Master's student of the Department Development and Operation of Oil and Gas Fields  
Samara State Technical University  
244 Molodogvardeyskaya Street, 443100, Samara, Russian Federation  
E-mail: 14x23@mail.ru

### **Viktor V. Konovalov**

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Development and Operation of Oil and Gas Fields  
Samara State Technical University  
244 Molodogvardeyskaya Street, 443100, Samara, Russian Federation  
E-mail: konovalov-samgtu@yandex.ru

### **Prokofiy V. Sklyuev**

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Development and Operation of Oil and Gas Fields  
Samara State Technical University  
244 Molodogvardeyskaya Street, 443100, Samara, Russian Federation  
E-mail: p.v.sklyuev@gmail.com

### **Mohsen Ali Mohammed Abdula**

Postgraduate student of the Department of Development and operation of Oil and gas fields.  
Samara State Technical University  
244 Molodogvardeyskaya Street, 443100, Samara, Russian Federation  
E-mail: alhalmyali@gmail.com

## ABSTRACT

The aim of this work is to study the effect of individual sulfosuccinates of ethoxylated fatty alcohols and cocamidopropylbetaine, as well as their mixtures, on the rheological properties of high-viscosity oil from one of the Ural-Volga deposits. In this paper, the rheological properties of an aqueous surfactant solution are determined when the ratios of SS and CAPB change. The rheological properties of the initial oil, as well as its mixture with surfactants, are investigated. The dependence of the shear stress on the shear rate for the initial oil and its mixture with surfactants is presented. It is proved that all individual surfactants, as well as their mixture (CAPB and CC), have a significant effect on the viscosity of oil, which leads to its decrease. Also, the presence of

surfactants leads to a change in the nature of the oil flow, for the studied systems, a pseudoplastic flow regime with a yield strength is recorded.

**Keywords:** High-viscosity oils, viscoelastic compositions, rheological properties, surfactants, zwitterionic surfactant, anionic surfactant, aqueous solutions, surfactant mixture, ethoxylated fatty alcohol sulfosuccinate, cocamidopropylbetaine.

### **Введение**

Эффективность разработки нефтяных месторождений во многом определяется состоянием призабойной зоны скважины, которая подвержена различным физико-химическим и термодинамическим изменениям, как в процессе вскрытия пласта, так и при эксплуатации скважин. Поэтому разработка методов восстановления и улучшение ее фильтрационных характеристик является важной и актуальной задачей [1].

К настоящему моменту предложено множество технологий интенсификации добычи нефти (ИДН), из которых физико-химические методы остаются наиболее часто применяемыми (кислотные обработки, растворители, водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ), ремонтно-изоляционные составы, гидрофобизаторы, понизители вязкости, ингибиторы и удалители отложений и многие другие) [2].

Анализ составов нефтепромысловых реагентов, используемых для ИДН, показывает, что одними из ключевых компонентов, придающих реагентам необходимые технологические свойства, являются ПАВ. Введение ПАВ в состав реагента позволяет влиять на его поверхностные, реологические, дисперсные и сорбционные свойства [3].

В последнее время значительное количество работ посвящено применению не только индивидуальных ПАВ, но и смесей ПАВ различных классов [4-6]. Именно использование смесевых ПАВ позволяет разрабатывать нефтепромысловые реагенты с уникальными свойствами. В качестве примера таких реагентов можно привести «самоотклоняющиеся» кислотные композиции на основе вязкоупругих ПАВ [2,7,8]. Данные химические композиции при взаимодействии с карбонатной породой способны загущаться в водонасыщенных пропластках и отклонять свежую порцию кислотного состава в нефтенасыщенные интервалы (гелеобразование в присутствии углеводородов не происходит), тем самым повышается эффективность их действия по сравнению со стандартными кислотными обработками. Одним из способов приготовления таких композиций является использование анионных ПАВ (ПАВ на основе алкилтауратов, сульфонатов сложных метиловых эфиров; сульфонатов различного строения, сульфосукцинатов и т.д.) в сочетании с цвиттерионными (например, ПАВ на основе бетаина) [9-12].

Ранее в работе [5] была показана возможность использования смеси сульфосукцинатов этоксилированных жирных спиртов и кокамидопропилбетаина в качестве основы для разработки вязкоупругих кислотных составов.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния индивидуальных сульфосукцинатов этоксилированных жирных спиртов и кокамидопропилбетаина, а также их смеси, проявляющей вязкоупругие свойства на реологические свойства высоковязкой нефти, поскольку при проведении кислотной обработки происходит перераспределение данных ПАВ в нефтяную фазу, что может оказать влияние на реологическое поведение нефти.

### **Материалы и методы исследования:**

Для приготовления растворов были использованы:

- водный раствор кокаמידопропилбетаина (КАПБ) с концентрацией активного вещества 37 % масс.;
- водный раствор сульфосукцината этоксилированного (3 моля) жирного спирта (обозначен СС) с концентрацией активного вещества 30 % масс.,
- смесь ПАВ (общая концентрация ПАВ в растворе) - 11% масс.

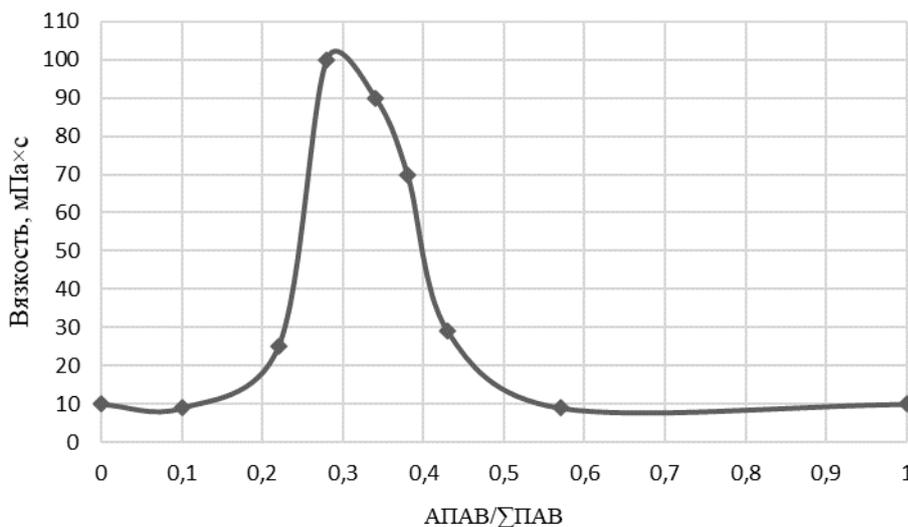
Для проведения исследований была выбрана высоковязкая нефть одного из месторождений Урало-Поволжья со следующими характеристиками – динамическая вязкость нефти более 7000 мПа×с при скорости сдвига  $100 \text{ с}^{-1}$  и температуре  $20^\circ\text{C}$ , плотность –  $923 \text{ кг/м}^3$ .

Смесь нефти и ПАВ (КАПБ, СС, их смеси) готовили следующим образом: водные растворы ПАВ добавляли в нефть, смесь тщательно перемешивали в течении одного часа с помощью механической мешалки, далее определяли реологические свойства. Концентрация раствора ПАВ в нефти составлял 3, 5 и 7% масс.

Реологические характеристики определяли с использованием реометра MCR 52 Anton Paar (Германия), измерения проводились при скорости сдвига от 1 до  $100 \text{ с}^{-1}$  в изотермических условиях при  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

### Результаты

На первом этапе были определены реологические свойства водного раствора ПАВ при изменении соотношений СС (анионный ПАВ, АПАВ) и КАПБ. Результаты представлены на рисунке 1.



*Рисунок 1. Зависимость динамической вязкости водного раствора ПАВ от соотношения АПАВ/ΣПАВ при скорости сдвига  $100 \text{ с}^{-1}$  и температуре  $20^\circ\text{C}$  [1]*

Вязкость водных растворов ПАВ (СС, КАПБ) существенно изменяется при варьировании содержания индивидуальных ПАВ в смеси. Вязкость исходных водных растворов ПАВ составляет около 10 мПа×с, а при соотношении около 0,3 наблюдается увеличение вязкости системы примерно в 10 раз (более 100 мПа×с).

На втором этапе исследований определялись реологические свойства исходной нефти, а также ее смеси с ПАВ. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Динамическая вязкость исходной нефти и смеси с ПАВ при различных скоростях сдвига

Объект	Вязкость мПа·с при скоростях сдвига с <sup>-1</sup>				
	10	25	50	75	100
Нефть	14990	12602	10422	9278	7158
Нефть+КАПБ (3% масс.)	16745	13850	11411	8623	5737
Нефть+КАПБ (5% масс.)	20387	15940	8368	3559	1954
Нефть+КАПБ (7% масс.)	7745	5714	3505	2857	2614
Нефть+СС (3% масс.)	14171	11948	7985	4267	1855
Нефть+СС (5% масс.)	17264	13857	8124	3668	1463
Нефть+СС (7% масс.)	13745	10394	4979	2800	2478
Нефть+ смесь ПАВ (3% масс.)	20521	16824	10820	7296	3872
Нефть+ смесь ПАВ (5% масс.)	25434	20738	15443	9776	6475
Нефть+ смесь ПАВ (7% масс.)	20353	16286	10225	4276	1981

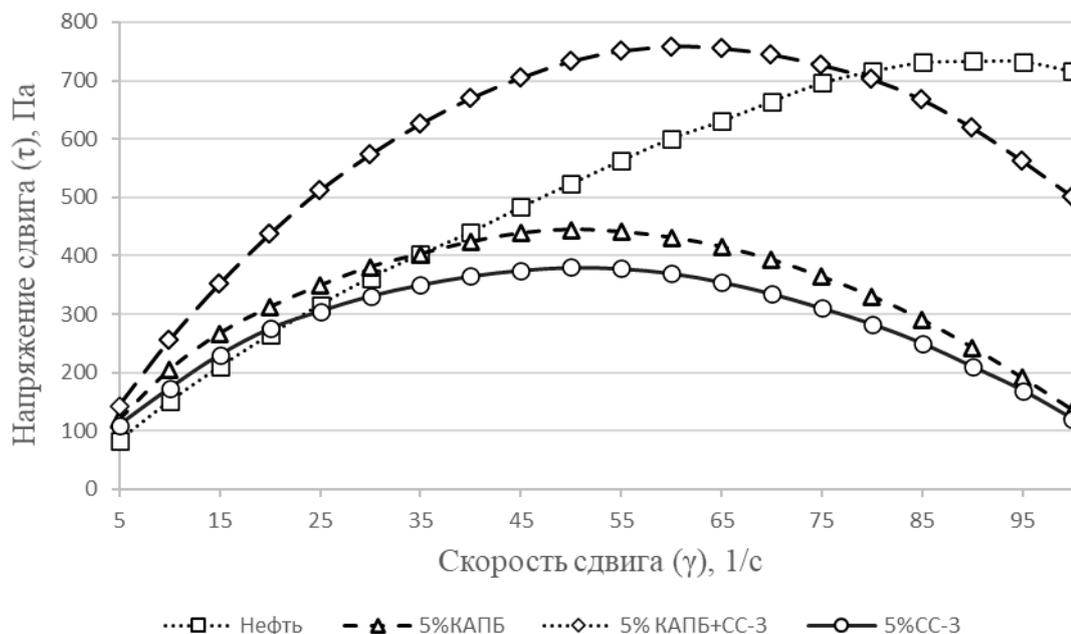
Примечание: смесь ПАВ при их соотношении  $\Delta\text{ПАВ}/\Sigma\text{ПАВ} = 0,3$  (см. рисунок 1).

#### Обсуждение

Экспериментальные исследования показали, что все индивидуальные ПАВ, а также их смесь (КАПБ и СС), оказывают значительное влияние на вязкость нефти, которая зависит от скорости сдвига и количества ПАВ, вводимого в систему. Полученный массив экспериментальных данных позволяет сформировать следующие выводы:

- для исходной нефти и всех исследованных систем наблюдается снижение динамической вязкости от скорости сдвига;
- при скоростях сдвига выше 75 с<sup>-1</sup> вязкость смеси нефти и ПАВ (при всех исследованных концентрациях) ниже, чем динамическая вязкость исходной нефти. При скоростях сдвига менее 25 с<sup>-1</sup> для некоторых систем наблюдается более высокая вязкость по сравнению с исходной нефтью;
- вязкость нефти при введении в систему СС ниже, чем при использовании КАПБ (во всем диапазоне скоростей сдвига). Влияние смеси ПАВ (СС и КАПБ при выбранном соотношении) зависит от скорости сдвига, при низких скоростях сдвига (менее 25 с<sup>-1</sup>, содержание ПАВ 3,0% масс.) вязкость смеси выше на 25 – 27% исходной нефти, дальнейшее повышение скорости сдвига приводит к тому, что вязкость нефти в присутствии ПАВ уменьшается и становится ниже исходной нефти при соответствующей скорости сдвига. Повышение концентрации ПАВ до 7% масс. приводит к снижению вязкости системы во всем диапазоне скоростей сдвига по сравнению с концентрацией 3% масс. При содержании смеси ПАВ 5% масс. наблюдается аномалия - более высокие значения динамической вязкости по сравнению с вязкостью смеси нефти с содержанием ПАВ 3,0 и 7,0% масс., а также при введении индивидуальных ПАВ при этой же концентрации.

Наблюдаемые закономерности связаны с изменением характера течения нефти в присутствии ПАВ, на рисунке 2 представлено изменение напряжения сдвига от скорости сдвига для нефти и ее смеси с ПАВ.



**Рисунок 2.** Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для исходной нефти и ее смеси с ПАВ (при концентрации ПАВ 5 % масс.)

Как следует из представленных данных характер течения нефти зависит от присутствия ПАВ. Исходная нефть является нелинейной вязкопластичной жидкостью. Добавление в систему КАПБ или СС приводит к изменению характера течения на псевдопластичный с пределом текучести [13], при этом напряжение сдвига составляет 380 – 450 Па, а при введении в систему смеси ПАВ напряжение сдвига возрастает в 1,7 – 2 раза.

### Вывод

Проведенные исследования показывают, что водные растворы СС и КАПБ проявляют вязкопластичные свойства и могут быть использованы для разработки модифицированных кислотных композиций [5]. Одним из важных аспектов комплексной оценки действия является установление влияния ПАВ, входящих в состав реагента, на реологические свойства нефти, поскольку в процессе использования кислотных композиций ПАВ могут переходить в нефтяную фазу. В качестве объекта исследования выбрана высоковязкая и тяжелая нефть (потенциальный объект внедрения кислотной композиции).

Результат проведенных исследования показали, что введение в систему ПАВ (СС, КАПБ, их смеси) оказывают значительное влияние на вязкость исследуемой нефти. При скоростях сдвига выше  $75 \text{ c}^{-1}$  вязкость смеси нефти и ПАВ (при всех исследованных концентрациях) ниже, чем динамическая вязкость исходной нефти. При скоростях сдвига менее  $25 \text{ c}^{-1}$  для некоторых систем наблюдается более высокая вязкость по сравнению с исходной нефтью. Присутствие ПАВ приводит к изменению характера течения нефти, для исследованных систем регистрируется псевдопластичный режим течения с пределом текучести, причем в наибольшей степени он проявляется для смеси ПАВ, по сравнению с индивидуальными ПАВ.

**Список литературы**

1. Скважинная добыча нефти [Текст] = Oil production from wells : учебник для студентов образовательных организаций высшего образования, обучающихся по направлению подготовки бакалавриата "Нефтегазовое дело" / И. Т. Мищенко. - Москва : Изд. центр РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2015. - 447, [1] с. : ил., портр., табл.
2. Келланд М.А. Промысловая химия в нефтегазовой отрасли: Пер.с англ. / Под ред. Л.А. Магадовой. 2-е изд. СПб., 2015. 606 с.
3. Бабицкая, К.И. Интенсификация добычи высоковязкой нефти и ограничения водопритока мицеллярными растворами селективного действия: дисс. док. техн. наук: 25.00.17. Бабицкая К.И.; ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»; науч. конс. к.х.н, доцент. В.В. Коновалов. – Самара, 2017. – 124 с. : ил.
4. Бабицкая К.И., Коновалов В.В., Чихерева Т.В. Исследование влияния размера мицелл на эффективность вытеснения остаточной нефти. Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2015;(5):36-40. <https://doi.org/10.31660/0445-0108-2015-5-36-40>
5. Мохсен А.М., Хуссейн М.А., Коновалов В.В., Склюев П.В. Реологические свойства мицеллярных растворов смеси кокаמידопропилбетаина и сульфосукцинатов этоксилированных жирных спиртов. Нефтегазовое дело, 2019, т. 17, № 1, с. 33-40.
6. Р. Р. Мингазов, О. Ю. Сладовская, Н. Ю. Башкирцева, В. П. Нефедов, А. В. Кулагин Испытания композиционного деэмульгатора СТХ-9 на объектах НГДУ «ТАТРИТЭКНЕФТЬ»// Вестник Казанского технологического университета. -2011. №10. – С. 181-186.
7. Поверхностно-активные вещества в нефтегазовой отрасли [Текст] : состав, свойства, применение / ред. Шрамм Л. Л. ; пер. с англ. под ред. Подзоровой М. С., Магадова В. Р. - Санкт-Петербург : Профессия, 2018. - 589, [3] с. : ил.
8. Денисова, Я. В. Химия в нефтегазовом деле : учебно-методическое пособие: в 2-х частях. – Ч. 1: Химия / Я. В. Денисова, М. Е. Сторожева. – Южно-Сахалинск, 2019. – 100 с Л
9. Холмберг К., Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах/ К. Холмберг, Б. Йенссон, Б. Кронберг, Б. Линдман // М. БИНОМ: Лаборатория знаний. – 2012. – 532 с.
10. Мохсен А.М., Хуссейн М.А., Коновалов В.В., Склюев П.В. Исследование реологических свойств водных и соляно-кислотных растворов смеси цвитерионного и анионного ПАВ // Сб. тез. VIII науч.-практ. конф., посвященной 25-летию Института нефти и газа им. М.С. Гущериева. Ижевск, 2018. С. 208–212.
11. Chang L, Pope GA, Jang SH, Tagavifar M. Prediction of microemulsion phase behavior from surfactant and co-solvent structures. Fuel. 2019; 237:494–514. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.151>
12. Lu J, Liyanage PJ, Solairaj S, Adkins S, Arachchilage GP, Kim DH, et al. New surfactant developments for chemical enhanced oil recovery. Journal of Petroleum Science and Engineering. 2014;120:94–101. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.05.021>
13. Г.И. Келбалиев, С.Р. Расулов, Д.Б. Тагиев, Г.Р. Мустафаева Механика и реология нефтяных дисперсных систем: Монография – М.: Изд.-во «Маска», 2017. – 462с.

**References**

1. Borehole oil production [Text] = Oil production from wells: a textbook for students of educational organizations of higher education studying in the direction of bachelor's degree training "Oil and Gas business" / I. T. Mishchenko. - Moscow: Publishing House of the Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 2015. - 447, [1] p.: ill., portr., tab.

2. Kelland M. A. Field chemistry in the oil and gas industry: Trans. from English / Ed. by L. A. Magadova. 2nd ed., St. Petersburg, 2015. 606 p.
3. Babitskaya, K. I. Intensification of high-viscosity oil production and water inflow restrictions with micellar solutions of selective action: diss. Doc. of technical sciences: 25.00.17. Babitskaya, K. I.; Samara State Technical University; sci. cons. kh. kh. n, associate professor. V. V. Konovalov. - Samara, 2017. - 124 p.: ill.
4. Babitskaya K. I., Konovalov V. V., Chikhereva T. V. Investigation of the effect of micelle size on the efficiency of residual oil displacement. News of higher educational institutions. Oil and gas. 2015;(5):36-40. <https://doi.org/10.31660/0445-0108-2015-5-36-40>
5. Mohsen A.M., Hussein M. A., Konovalov V. V., Sklyuev P. V. Rheological properties of micellar solutions of a mixture of cocamidopropylbetaine and sulfosuccinates of ethoxylated fatty alcohols. Neftegazovoe delo, 2019, vol. 17, No. 1, pp. 33-40.
6. R. R. Mingazov, O. Yu. Sladovskaya, N. Yu. Bashkirtseva, V. P. Nefedov, A.V. Kulagin Tests of the composite demulsifier STH-9 at the facilities of NGDU "TATRITKNEFT" / / Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. -2011. No. 10. - pp. 181-186.
7. Surfactants in the oil and gas industry [Text] : composition, properties, application / ed. Schramm L. L.; translated from English. ed. Pozorovat M. S., Magadova V. R. - St. Petersburg : Profession, 2018. - 589, [3] s.: Il.
8. Denisov, Y. Chemistry in the oil and gas business : textbook: in 2 parts. – Part 1: Chemistry / J. V. Denisova, M. E. Storozheva. - Yuzhno-Sakhalinsk, 2019. - 100 s L
9. Holmberg K., Surfactants and polymers in aqueous solutions/ K. Holmberg, B. Jansson, B. Kronberg, B. Lindman / / M. BINOM: Laboratory of Knowledge. - 2012. - 532 p.
10. Mohsen A.M., Hussein M. A., Konovalov V. V., Sklyuev P. V. Investigation of rheological properties of aqueous and hydrochloric acid solutions of a mixture of tsviterionnogo and anionnogo surfactants. VIII Scientific and practical conference dedicated to the 25th anniversary of the M. S. Gutseriev Institute of Oil and Gas. Izhevsk, 2018. pp. 208-212.
11. Chang L, Pope GA, Jang SH, Tagavifar M. Prediction of microemulsion phase behavior from surfactant and co-solvent structures. Fuel. 2019; 237:494–514. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.151>
12. Lu J, Liyanage PJ, Solairaj S, Adkins S, Arachchilage GP, Kim DH, et al. New surfactant developments for chemical enhanced oil recovery. Journal of Petroleum Science and Engineering. 2014;120:94-101. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.05.021>
13. G. I. Kelbaliyev, S. R. Rasulov, D. B. Tagiyev, G. R. Mustafayeva Mechanics and rheology of oil dispersed systems: Monograph-Moscow: Maska Publishing House, 2017. - 462s.