

УДК 665.614: 665.6/.7: 543.42

## ЗАВИСИМОСТЬ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СПЕКТРАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЯЖЕЛОЙ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ ОТ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ

© 2025 г. Л. А. Стрелец

*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, 634055 Россия*

*E-mail: lkhn306@ipc.tsc.ru*

Поступила в редакцию 27.04.2024 г.

После доработки 04.09.2025 г.

Принята к публикации 20.10.2025 г.

В настоящей работе изучена зависимость температурных реологических свойств и спектральных коэффициентов тяжелой высоковязкой нефти от нефтевытесняющих композиций при низких температурах. Реологические данные, полученные методом осцилляционной реометрии, рассматривались в комплексе с результатами ИК-спектроскопии. С помощью спектральных коэффициентов был рассчитан групповой состав. Показано, что промысловая обработка композиций влияет на динамику перехода жидкость—твердое тело тяжелой нефти при охлаждении и повышает ее температуру застывания, но слабо влияет на спектральные коэффициенты и не меняет групповой состав нефти.

**Ключевые слова:** тяжелая нефть, реологические модули, осцилляционные измерения, термодинамика вязкости и упругости

**DOI:** 10.7868/S3034562625060036

Устойчивый рост доли тяжелых и высоковязких нефтей при добыче углеводородного сырья делает актуальным применение различных методов увеличения нефтеотдачи (МУН) [1]. Промышленные композиции (в том числе группа физико-химических МУН) представляют собой многокомпонентные системы, влияющие на саму нефть, внутрипластовые воды и породы коллектора. Под действием внутрипластовых условий в системе нефть—вода—композиция—пластовая порода происходят различные химические реакции, которые в совокупности с механическим действием процессов нефтедобычи могут приводить к изменению химического состава нефти [1]. Это, в свою очередь, влияет на физико-химические свойства добываемого продукта, который оценивают по стандартным показателям — плотность, вязкость, групповой состав, химический состав, температуры кипения и застывания и пр. Для их определения используют различные методы анализа, в частности реологические измерения и метод ИК-спектроскопии.

Высокое содержание смолисто-асфальтовых веществ (САВ) определяет сложное реологическое поведение тяжелых нефтей [2, 3], которое слабо изучено при низких температурах, т.к. в этих условиях единственным достоверным (не разрушающим) методом исследования оказываются осцилляционные измерения. Данный метод, определяющий и вязкие (модуль потерь  $G''$ ) и упругие свойства (модуль накопления  $G'$ ) образцов, заключается в том, что материал исследования подвергают синусоидальному напряжению [4]. Приложенное к материалу напряжение приводит к его деформированию, и в зависимости от соотношения упругих и вязких свойств наблюдается угол сдвига фаз  $\delta$  (УСФ) между напряжением и деформацией.

УСФ является удобным параметром для оценки физического состояния нефтяной системы, поскольку указывает на ее фазовое состояние [1]. Известно, что идеально жидкое тело имеет  $\delta$ , равный  $90^\circ$ ; у идеально упругого тела

этот показатель равен  $0^\circ$ , для вязкоупругих тел УСФ находится в диапазоне между этими крайними значениями [4]. Образование и упрочнение пространственной структуры нефтяных систем приводит к увеличению упругости объекта, что отражается в уменьшении УСФ. Увеличение УСФ свидетельствует об обратном процессе — переходе в жидкообразное состояние.

ИК-спектрометрию давно и успешно используют для изучения структурно-группового состава нефтей и нефтепродуктов, что более точно, чем химические методы, позволяет определять функциональные группы. ИК-спектры любой нефти по полосам поглощения условно можно разделить на три части: поглощение в области  $3200\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ , в области  $1800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  и  $900\text{--}650\text{ см}^{-1}$  [5]. В диапазоне волновых чисел от  $600\text{ см}^{-1}$  до  $1300\text{ см}^{-1}$  (его еще называют областью отпечатков пальцев) спектры даже структурно близких гомологов отличаются друг от друга, что позволяет различать между собой молекулы с одинаковой функциональной группой. Чтобы нивелировать влияние условий получения спектров используют специальный параметр — спектральный коэффициент  $K$ , который определяется как соотношение оптических плотностей в максимумах полос поглощения различных функциональных групп  $D_x$  к оптической плотности реперной полосы  $D_0$ . Спектральные коэффициенты — удобный параметр для оценки нефтей, активно применяемый при исследовании компонентного и группового состава [6, 7] нефтей, анализа нефтей и нефтепродуктов [8, 9, 10].

Цель настоящей работы — исследование реологического поведения высоковязкой нефти при низких температурах с помощью осцилляционного (динамического) метода, определение влияния нефтевытесняющей композиции на спектральные коэффициенты и динамику реологических параметров при охлаждении, а также сопоставление результатов, полученных методами ИК-спектроскопии и динамической реологии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На Усинском месторождении (Республика Коми) были проведены опытно-промысловые испытания (ОПИ) нефтевытесняющей и потокоотклоняющей многофункциональной химической композиции (МФК МИКА) [11], которая разработана Институтом химии нефти СО РАН

(ИХН СО РАН) и предназначена для повышения нефтеотдачи залежей высоковязкой нефти. Эта композиция с регулируемой вязкостью и высокой нефтевытесняющей способностью была создана на основе ПАВ, координирующих растворители и комплексные соединения химически изменяющихся непосредственно в пласте с приобретением коллоидно-химических свойств [11]. Композиция работает в области температур  $20\text{--}210^\circ\text{C}$ ; имеет низкое межфазное натяжение и низкую температуру замерзания ( $-20$ )–( $-50^\circ\text{C}$ ), высокую буферную емкость в диапазоне pH 2,5–10, увеличивает проницаемость пластов-коллекторов, является одновременно и нефтевытесняющей и потокоотклоняющей [11, 12].

В настоящей работе были исследованы 12 промысловых образцов проб нефти Усинского месторождения из шести добывающих скважин до (обозначены как A1, B1, ... F1) и после (обозначены как A2, B2, ... F2) проведения ОПИ композиции МИКА на месторождении; в лабораторных условиях дополнительная обработка образцов не проводилась. Пять из шести добывающих скважин относятся к так называемой первой линии, т.е. находятся в радиусе до 300 м от нагнетательной скважины, и одна скважина (A, 1024) — из второй линии и удалена на 300–500 м. Далее в тексте образцы до цикла закачки композиции будут называться исходной нефтью.

Нефть пермо-карбоновой залежи Усинского месторождения относится к тяжелым высоковязким [13] — содержание парафина и смол составляет 0,4 и 19,5 мас.% соответственно; в работе [14] по этому месторождению даются цифры — 18,0 мас.% смол и 8,1 мас.% асфальтенов. В наших образцах суммарное содержание смол и асфальтенов составляло 40 мас.%, парафинов 0,9 мас.% [11].

### *Реологические измерения*

Все эксперименты проводили на реометре RheoStress 600 (НААКЕ, Германия)) в конфигурации конус—плоскость C60/2°Ti; опыты в интервале температур  $70\text{--}10^\circ\text{C}$  выполнены в режиме сдвигового напряжения; измерения при охлаждении от  $20^\circ$  до  $-30^\circ\text{C}$  (в течение 120 мин) — в режиме осцилляционных колебаний. Температурные условия эксперимента обеспечивались с помощью термостата Thermo НААКЕ К-50, который через внешний контур подключали к рабочей плоскости реометра.

*ИК-спектры*

Отобранные образцы были исследованы методом ИК-Фурье спектроскопии в диапазоне  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  на спектрометре Nicolet 5700 в виде тонкой пленки из растворов в хлороформе. Спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения OMNIC7.3.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Реология*

При положительных температурах получены кривые течения и кривые вязкости образцов нефти в условиях сдвигового напряжения. При высоких температурах ( $70, 60, 50^\circ\text{C}$ ) нефть исходная и нефть после обработки являются ньютоновскими жидкостями (рис. 1а), вязкость не зависит от скорости сдвига и зависимость  $\tau(\dot{\gamma})$  линейна на всем диапазоне измерений. С понижением температуры реологическое поведение ожидаемо меняется. Ниже  $50^\circ\text{C}$  нефть обеих групп начинает вести себя как псевдопластическая жидкость, с увеличением скорости сдвига вязкость уменьшается, а приложенное напряжение линейно растет с ростом скорости сдвига, выходя на некоторое пологое плато. Ниже  $15\text{--}10^\circ\text{C}$  измерения образцов в режиме постоянного сдвига становятся невозможны, т.к. происходит срыв и проскальзывание ротора при увеличении скорости сдвига, что проявляется как беспорядочные «запилы» на графиках  $\eta(\dot{\gamma})$ ,  $\tau(\dot{\gamma})$  (рис. 1б) или же ротор вообще не может начать вращаться.

Проведенные измерения в данном режиме не выявили значимых различий реологического поведения и параметров между образцами двух исследованных групп.

В ходе осцилляционных измерений при охлаждении образцов до  $-30^\circ\text{C}$  были получены графики температурных зависимостей модуля накопления  $G'$ , модуля потерь  $G''$  и угла сдвига фаз  $\delta$ . На основе полученных данных найдены вязкости и температуры застывания (ТЗ) образцов. Вязкости рассчитаны по значению модуля потерь  $G''$  и угловой частоте  $\omega$  ( $\eta = G''/\omega$ ), при  $20^\circ\text{C}$  отмечается минимальная вязкость ( $\eta_{\min}$ ), при  $-30^\circ\text{C}$  (за редким исключением) — максимальная вязкость ( $\eta_{\max}$ ) образцов. ТЗ образцов определяли по точке пересечения графиков  $G'(T)$  и  $G''(T)$  [4]. Значения ТЗ, минимальной и максимальной вязкости, минимального УСФ образцов до (1) и после (2) обработки МФК МИКА представлены в табл. 1.

У всех образцов и до и после обработки при  $+20^\circ\text{C}$  отмечается минимальная вязкость, которая стабильно возрастает с уменьшением температуры, т.е. график  $G''(T)$  имеет линейный характер (рис. 2а). Максимальная вязкость у всех образцов исходной нефти отмечалась при минимальной температуре эксперимента в  $-30^\circ\text{C}$ , но после обработки это условие выполнялось только для части образцов. Температурная зависимость  $G''(T)$  образцов Е2 и F2 приобретает экстремальный характер (рис. 2б) и максимальная вязкость отмечается при  $-14^\circ\text{C}$  и  $-19^\circ\text{C}$  соответственно. На рис. 2б видно, что по достижении максимума модуль потерь  $G''$  и, соответственно,

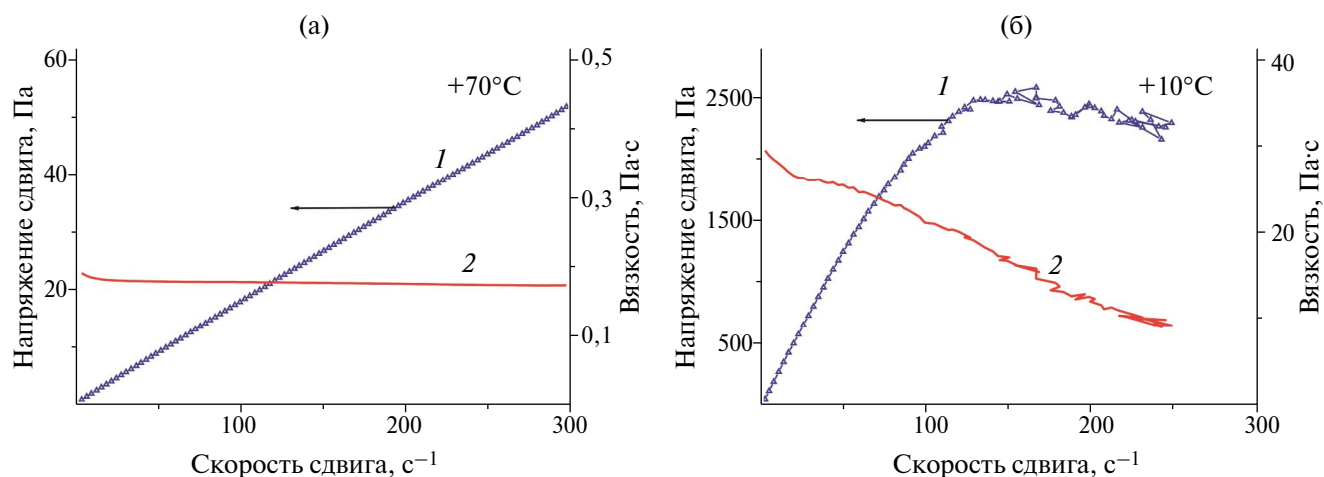
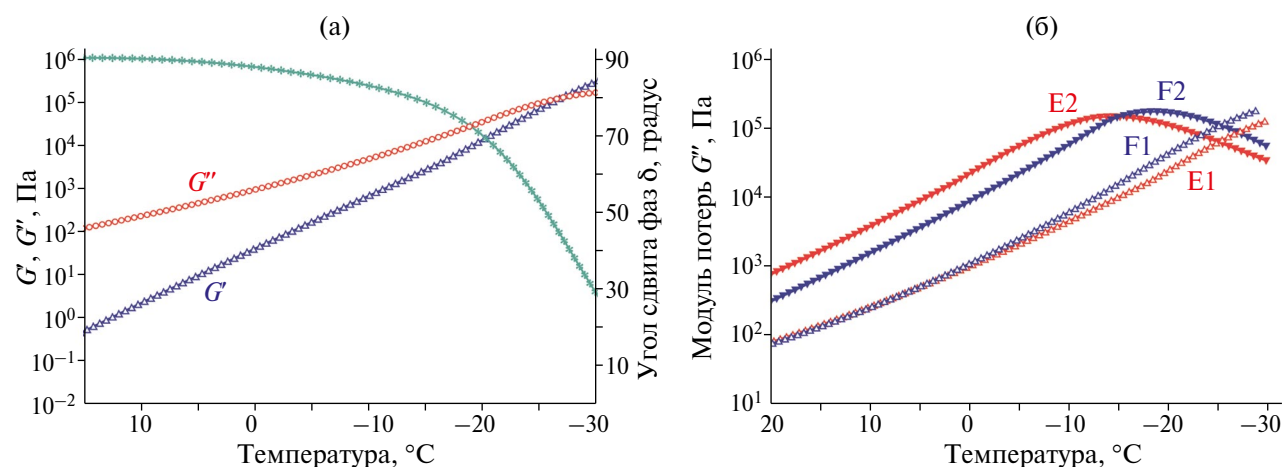


Рис. 1. Типичные кривые течения (1) и вязкости (2) Усинской нефти при  $70^\circ\text{C}$  (а) и  $10^\circ\text{C}$  (б).

**Таблица 1.** Физические параметры образцов до (1) и после (2) обработки МФК МИКА

	Скважина	ТЗ [°C], $G'=G''$		$\delta_{\min}$ , [°], $-30^{\circ}\text{C}$		$\eta_{\min}$ , [Па·с] $+20^{\circ}\text{C}$		$\eta_{\max}$ , [Па·с] $-30^{\circ}\text{C}$	
		1	2	1	2	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_1$	$\eta_2$
A	1024	ниже $-30$	$-23,9$	54	19	2,91	7,45	820	17940
B	1088	$-27,9$	$-25,0$	35	22	4,87	7,81	17940	17310
C	1089	$-6,7$	$-20,7$	27	14	5,30	15,17	15570	13220
D	1091	$-26,9$	$-25,1$	29	22	6,64	8,18	16300	18240
E	7107	$-27,5$	$-8,6$	33	2	8,36	8,05	13260	14960*
F	9039	$-25,6$	$-13,4$	29	2	8,11	3,06	17650	17550**
	Среднее значение	$-27,5$	$-19,5$	35	14	6,03	7,86	13590	16537

\* при  $14^{\circ}\text{C}$ ; \*\* при  $19^{\circ}\text{C}$ .**Рис. 2.** Графики температурных зависимостей реологических модулей: (а) — типичные кривые модуля накопления  $G'$  ( $\Delta$ ), модуля потерь  $G''$  ( $\circ$ ) и угла сдвига фаз  $\delta$  ( $*$ ), (б) — нетипичные кривые модуля потерь  $G''$  образцов до (E1, F1 —  $\Delta$ ) и после обработки (E2, F2 —  $\bullet$ ).

вязкость (поскольку вязкость пропорциональна модулю потерь через угловую частоту осцилляции  $\eta = G''/\omega$ ) этих образцов незначительно снижалась, несмотря на дальнейшее охлаждение.

Минимальная вязкость образцов менялась разнонаправленно — повышалась, понижалась или практически оставалась постоянной, но в среднем немного увеличилась после обработки. При низких температурах, когда определялась максимальная вязкость, также не было однозначного тренда, но средняя максимальная вязкость (по шести образцам) после обработки была заметно выше, чем у исходных образцов (табл. 1).

Поскольку вязкость обработанной нефти повышалась, можно было бы ожидать понижения

ТЗ [15, 16], но измерения показали, что в среднем по шести образцам ТЗ нефти после обработки композицией выросла на  $8^{\circ}\text{C}$ . Хотя данный показатель увеличился у всех образцов (табл. 1), по отдельности взятым скважинам это повышение крайне неравномерно — от  $1,8^{\circ}\text{C}$  до  $18,9^{\circ}\text{C}$ , образец D2 и E2 соответственно. Обработка композицией также вызвала большой разброс значений ТЗ образцов; если у исходной нефти эти температуры довольно близки (рис. 3) — пять из шести точек лежат в пределах  $(-25)$ – $(-28)^{\circ}\text{C}$ , то после обработки область ТЗ заметно расширилась.

Выше отмечалось, что угол сдвига фаз  $\delta$  отражает фазовое состояние образца, преобладание жидкостных или упругих свойств. Все образцы при  $+20^{\circ}\text{C}$ , до и после обработки, являются жид-

костями, их  $\delta$  практически равны  $90^\circ$  (рис. 2а), хотя ни один из них не течет при комнатной температуре. По мере охлаждения значение УСФ уменьшалось, т.к. под действием низкой температуры происходит переход нефти из жидкости в твердообразное тело. За счет высокого содержания смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) «застывание» нефти идет по типу стеклования [3]. При  $-30^\circ\text{C}$  у всех образцов отмечался минимальный угол сдвига фаз  $\delta_{\min}$ ; у исходных нефтей его среднее значение составляет  $35^\circ$ , после обработки эта величина уменьшается в 2,5 раза —  $\delta_{\min} = 14^\circ$  (табл. 1), т.е. при той же температуре

нефтяная система после обработки была более «твердой». Диапазон значений минимального УСФ сдвинулся в область твердого состояния; у исходных нефтей он находится в пределах  $54^\circ\text{--}27^\circ$ , после обработки —  $22^\circ\text{--}2^\circ$ . Обработка влияет на динамику застывания нефти (рис. 4а, б), меняется характер зависимости  $\delta(T)$ , увеличивается скорость перехода нефти из жидкости в твердообразное состояние — структурирование нефти начинается при более высокой температуре.

### ИК-спектроскопия

По данным ИК-спектроскопии все исследованные образцы имеют однотипную картину спектров — выраженные три зоны полос поглощения (п.п.); 1 — область  $3200\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ , 2 зона — область  $1800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  и 3 зона —  $900\text{--}650\text{ см}^{-1}$ . Большой широкий пик 1-й зоны объясняется содержанием воды в пробе (рис. 5а). Рассмотрим подробно участок  $2000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ . Интенсивная п.п.  $1600\text{ см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями  $\text{C}=\text{C}$ -связей ароматических колец, п.п.  $1460\text{ см}^{-1}$  и  $1375\text{ см}^{-1}$  указывают на присутствие деформационных колебаний  $\text{C}-\text{C}$ -связей метильных и метиленовых групп в алифатических структурах. Наличие п.п.  $1030\text{ см}^{-1}$  говорит о присутствии  $\text{S}=\text{O}$ -сульфоксидных групп, осерненность наших образцов относительно невелика, что согласуется с данными о содержании серы равным 1,7 мас.% [17]. Полоса поглощения  $1700\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие

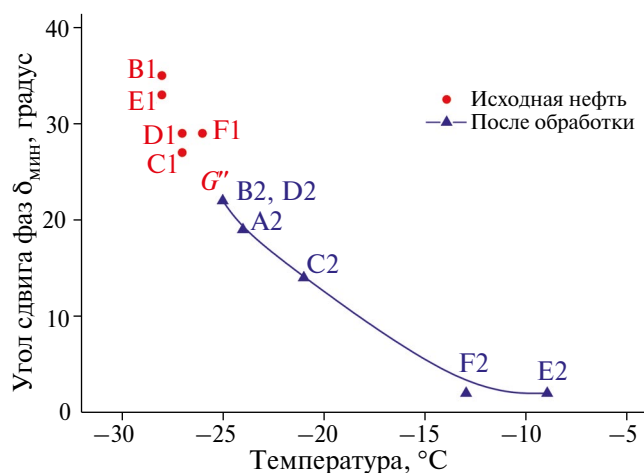


Рис. 3. Связь температуры застывания и минимального угла сдвига фаз образцов тяжелой нефти до и после обработки (см. текст).

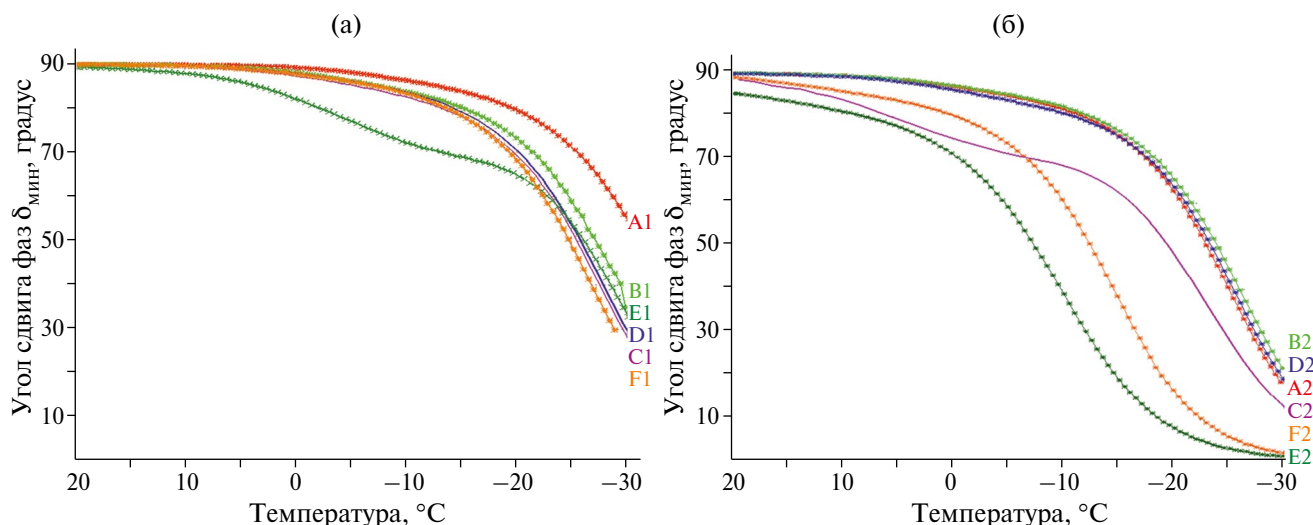


Рис. 4. Графики температурных зависимостей угла сдвига фаз ( $\delta$ ) образцов исходной нефти (а) и нефти после обработки композицией МИКА (б).

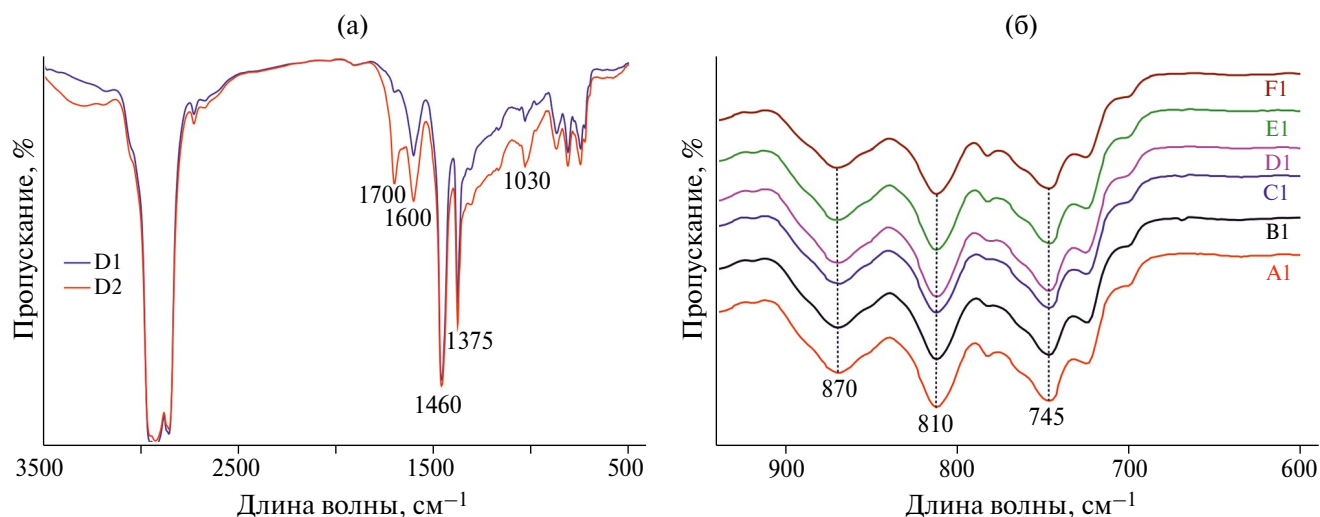


Рис. 5. ИК-спектры: (а) — для образца Усинской нефти до (линия синего цвета) и после обработки (линия красного цвета); (б) — область ароматического триплета образцов исходной нефти.

карбонильных (C=O)-групп и используется при оценке окисленности нефти. В образцах практически нет спиртов и эфиров, о чем говорит отсутствие п.п. 1200–1100 см<sup>-1</sup>, соответствующих колебаниям кислородсодержащих групп C–O–C и C–ОН в их составе. У всех образцов отмечается выраженный «ароматический триплет» — группа полос поглощения в области 900–600 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют колебаниям ароматических фрагментов.

Все ИК-спектры изученных образцов очень похожи, это хорошо видно на примере области ароматического триплета (рис. 5б) исходных нефтей. Обработка композицией не вызвала изменений спектров образцов второй группы, сохраняется наличие и выраженность трех основных пиков — п.п. 870, 810, 745 см<sup>-1</sup>, характерных для поли- и монозамещенных ароматических структур. Наблюдается одинаково слабая для обеих групп п.п. 720 см<sup>-1</sup>, отвечающая деформационным маятниковым колебаниям метиленовой группы –CH<sub>2</sub> длинных парафинистых цепей (C ≥ 4). В первой группе образцов можно выделить очень слабую п.п. 780 см<sup>-1</sup>, которая относится к бизамещенным ароматическим соединениям, однако их содержание пренебрежимо мало, во второй группе эта п.п. отсутствует.

Для оценки и сравнения относительного содержания функциональных групп были рассчитаны следующие спектральные коэффициенты (табл. 2):

- ароматичности —  $K_{ar} = D_{1600}/D_{720}$ ,
- окисленности —  $K_{ox} = D_{1710}/D_{1465}$ ,
- разветвленности —  $K_{br} = D_{1380}/D_{1465}$ ,
- парафинистости (алифатичности) —  $K_w = (D_{720} + D_{1375})/D_{1600}$ ,
- осерненности —  $K_s = D_{1030}/D_{1465}$ ,
- полярности —  $K_p = (D_{1710} + D_{1030})/D_{1460}$ .

Наименьшая вариабельность отмечается у коэффициента ароматичности, который практически одинаковый у всех образцов исходной и обработанной нефти, также мало различаются коэффициенты парафинистости ( $K_w$ ) и разветвленности ( $K_{br}$ ). Коэффициенты окисленности ( $K_{ox}$ ), осерненности ( $K_s$ ) и полярности ( $K_p$ ) демонстрируют большую вариативность, меняясь у исходных нефтей в пределах 3,19–5,13, 3,03–4,76 и 6,23–9,89 соответственно (табл. 2). Обработка нефти мало изменила средние значения спектральных коэффициентов, но у пары образцов (С, F) группа коэффициентов ( $K_{ox}$ ,  $K_s$  и  $K_p$ ) показывает заметную разницу между значениями до и после обработки. Повышение  $K_{ox}$  говорит об увеличении доли кислородсодержащих функциональных групп, приводящее к усилению поверхностно-активных свойств, что, в свою очередь, снижает поверхностное натяжение на границе раздела нефть–вода и, соответственно, увеличивает нефтеотдачу.

Самый высокий коэффициент парафинистости (1,73) отмечен у образца F1; при этом

**Таблица 2.** Спектральные коэффициенты образцов Усинской нефти до (1) и после (2) обработки композицией МИКА

Образец	$K_{ar}$ $D_{1600}/D_{720}$		$K_w$ $(D_{720}+D_{1375})/D_{1600}$		$K_{ox}$ $D_{1710}/D_{1465}$		$K_{br}$ $D_{1380}/D_{1465}$		$K_s$ $D_{1030}/D_{1465}$		$K_p$ $(D_{1710}+D_{1030})/D_{1460}$	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
A	0,92	0,91	1,68	1,69	3,93	4,06	1,93	2,02	3,62	3,71	7,55	7,77
B	0,93	0,90	1,58	1,62	4,93	4,72	2,08	2,01	4,57	4,38	9,50	9,09
C	0,91	0,89	1,62	1,60	4,42	5,32	1,98	2,09	4,16	4,85	8,58	10,17
D	0,91	0,81	1,59	1,74	5,13	4,16	2,13	1,92	4,76	4,49	9,89	8,58
E	0,92	0,91	1,60	1,63	4,57	4,47	1,98	1,97	4,25	4,13	8,82	8,59
F	0,92	0,90	1,73	1,68	3,19	4,57	1,81	2,16	3,03	4,19	6,23	8,76
Среднее значение	0,92	0,89	1,63	1,66	4,36	4,55	1,98	2,02	4,06	4,28	8,43	8,83

у него же самый низкий коэффициент разветвленности ( $K_{br}$ ), т.е. алифатическая часть представлена в основном неразветвленными алканами; также наблюдается минимальное значение коэффициента окисленности, что согласуется с низким  $K_{br}$ . Обратная картина наблюдается для образца D1, где при минимальном  $K_w$  доля разветвленных алканов и коэффициент окисленности максимальны.

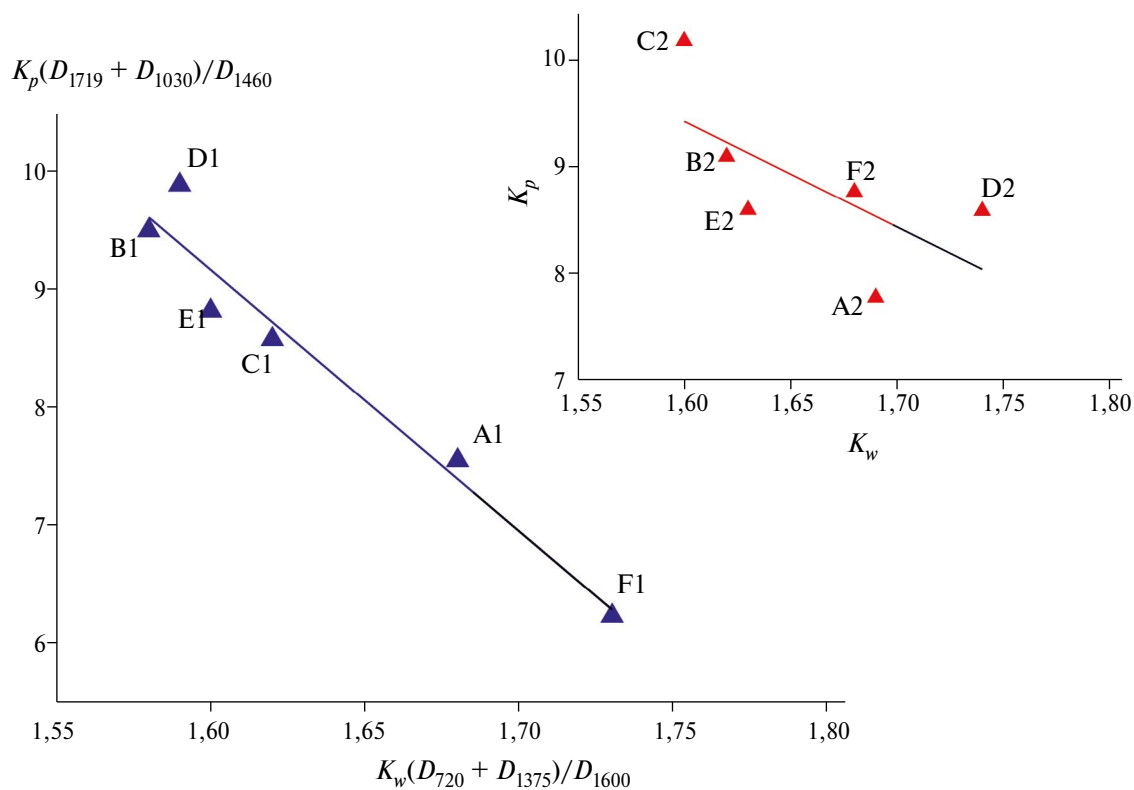
Была обнаружена обратная линейная зависимость между  $K_w$  и  $K_p$  (рис. 6); исходная нефть показывает очень высокую корреляцию, коэффициент Пирсона ( $r$ , измеряет силу линейной зависимости между двумя переменными) равен  $-0,97$ , что характерно для окисленных нефтей на давно разрабатываемых месторождениях. После закачки композиции данная корреляция заметно уменьшается ( $r = -0,66$ ), это объясняется поступлением нефти другого состава из непромытых ранее зон. Связи между остальными спектральными коэффициентами выявить не удалось.

Групповой состав образцов определяли на основе оптических плотностей  $D_n$  конкретных п.п., процентное содержание алканов, наftenов и аренов (последние показывают суммарное содержание смол и асфальтенов) рассчитывали согласно ранее описанной методике [6]. Проведенные расчеты показали высокое содержание ароматических соединений, которые составляют почти 50% от общего состава (табл. 3), что согла-

суется с определением Усинской нефти как тяжелой высоковязкой с большим содержанием смол и асфальтенов.

Сравнение ИК-спектров и спектральных коэффициентов образцов показало, что обработка композицией МИКА мало повлияло на групповой состав нефти. В среднем у обработанной нефти немного повысилось содержание алканов (на 2,2%) и, соответственно, уменьшилось содержание аренов и наftenов по сравнению с исходной. Однако даже при таком незначительном изменении группового состава реологические измерения показывают заметную разницу; ТЗ обработанной нефти повысилась на 8°C, минимальный УСФ — показатель агрегатного состояния системы при  $-30^\circ\text{C}$  — уменьшился почти в 2 раза.

Обнаружить взаимосвязь между реологическими свойствами и полученными спектральными коэффициентами не удалось. Например, похожие по реологическому поведению образцы F2 и E2, имеющие пик вязкости (рис. 2б) и будучи при охлаждении наиболее «твердыми» ( $\delta_{\min} = 2$ ), показывают мало общего по спектральным коэффициентам. Также отсутствует тренд изменения спектральных коэффициентов у реологически схожих образцов;  $K_{ox}$ ,  $K_s$  и  $K_p$  образца F до и после обработки максимально различаются между собой (табл. 2), но те же коэффициенты образца E практически одинаковы.



**Рис. 6.** Корреляция спектральных коэффициентов парафинистости  $K_w$  и полярности  $K_p$  исходной нефти. Номера образцов указаны рядом с экспериментальными точками. На вставке показана аналогичная зависимость для нефти после обработки.

**Таблица 3.** Групповой состав образцов Усинской нефти, найденный по ИК-спектрам

Образец	Алканы, %		Нафтенy, %		Арены, %	
	1	2	1	2	1	2
A	23,1	25,7	27,5	26,4	49,4	47,9
B	23,0	25,8	27,3	26,6	49,7	47,6
C	23,5	25,4	27,1	26,7	49,4	47,9
D	22,9	25,3	27,6	26,2	49,5	48,4
E	23,3	25,9	27,3	26,2	49,4	47,8
F	24,2	25,1	26,6	26,8	49,2	48,1
Среднее значение	23,3	25,5	27,3	26,6	49,4	47,9

Известно, что вязкость нефти возрастает с увеличением содержания САВ, причем повышение концентрации асфальтенов сильнее влияет на рост вязкости, чем аналогичное увеличение концентрации смол [18, 19, 20]. При этом повышенное содержание САВ обеспечивает низкую температуру застывания тяжелой нефти, хотя в данном случае уместно говорить о температуре стеклования. Однако в работе [3] на примере нефти того же Усинского месторождения было показано, что уменьшение концентрации асфальтенов не всегда ведет к уменьшению вязкости. Депрессорные и агрегативные свойства асфальтенов определяются не только их количеством [21, 22], но также структурой и межмолекулярным взаимодействием агрегатов асфальтенов. Помимо общего содержания и соотношения смол и асфальтенов, важен также их состав (молекулярная масса, содержание полярных компонентов) и степень химического сродства между асфальтенами и компонентами дисперсионной среды [23].

Реологические эксперименты показали увеличение вязкости, особенно при низких температурах, и повышение температуры застывания нефти под влиянием композиции МИКА. Это плохо согласуется с представлением, что рост вязкости нефти, обусловленный высокой концентрацией САВ, сопровождается понижением ТЗ. Но согласно данным ИК-спектromетрии после обработки композицией концентрация смол и асфальтенов практически не изменилась, поэтому вероятным представляется следующее объяснение. Застывание (стеклование) тяжелой нефти определяется взаимодействием сложных структурных единиц (ССЕ), состоящих из асфальтенового ядра и набора сольватных оболочек из смол и алканов. Вероятно, в результате заправки композиции МИКА происходит изменение размеров и структуры ядра, толщины сольватных слоев ССЕ и тем самым пространственно-коагуляционной структуры тяжелой нефти, которые определяют формирование внутреннего каркаса, его жесткость и общую иммобилизацию системы. В пользу этого предположения говорит динамика изменения УСФ (рис. 4), значения которого являются показателем внутреннего состояния системы. Возможно, при очень высоком содержании смол и асфальтенов для заметного реологического эффекта при низких температурах достаточно изменения пространственных параметров ССЕ при одинаковой концентрации упомянутых компонентов.

Несомненно, требуется дальнейшее изучение данного вопроса, расширение объектов исследования, набор достаточно обширной базы данных по реологическим измерениям и ИК-спектров для разных типов нефтей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показаны преимущества осцилляционной реометрии при низких температурах по сравнению с ротационной для изучения тяжелых высоковязких нефтей. Режим динамических измерений значительно расширяет температурный диапазон исследований, позволяя работать при отрицательных температурах и получать совершенно новую реологическую информацию.

2. Измеренные при комнатной температуре параметры состава и свойств образцов были не чувствительны к действию нефтевытесняющей композиции, но при отрицательных температурах реологические исследования оказались эффективны для оценки действия композиции на нефть.

3. Методом ИК-спектроскопии зафиксировано крайне незначительное изменение состава нефти после промысловых применений композиции.

4. Не удалось выявить взаимосвязь между реологическими параметрами и спектральными коэффициентами изученных образцов тяжелой нефти.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю признательность Н.В. Рябовой, ведущему инженеру лаборатории физико-химических методов исследования ИХН СО РАН за ценные консультации.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Стрелец Лариса Анатольевна/ Strelets L.A., к.х.н.,  
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8739-6188>  
 Web of Science: E-3548-2015, Scopus: 560470 845  
 00, SPIN-код: РИНЦ 1935-9620

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Strelets L.A., Ilyin S.O.* Effect of enhanced oil recovery on the composition and rheological properties of heavy crude oil // *J. Pet. Sci. Eng.* 2021. V. 203. ID 108641. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108641>
2. *Malkin A.Ya.* Oil as an object of rheology (review) // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 10. P. 1092–1107. <https://doi.org/10.1134/S0965544119100062>
3. *Ilyin S.O., Strelets L.A.* Basic fundamentals of petroleum rheology and their application for the investigation of crude oils of different natures // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. № 1. P. 268–278. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03058>
4. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии / Пер. с англ. И.А. Лавыгина; под. ред. В.Г. Куличихина. М.: КолосС. 2003. 312 с.
5. *Иванова Л.В., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н.* ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов // *Вестник Башкирского университета*. 2008. Т. 13. № 4. С. 869–874.
6. *Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н., Рябов В.Д., Чернова О.Б.* Превращения нефтей при внутрипластовом горении и длительном контакте с внешней средой // *Химия и технология топлив и масел*. 2005. № 2. С. 20–21.
7. *Абдрафикова И.М., Рамазанова А.И., Каюкова Г.П., Вандюкова И.И., Петров С.М., Романов Г.В.* Структурно-групповой состав продуктов конверсии тяжелой Ашальчинской нефти методом ИК-Фурье спектроскопии // *Вестник Казанского технол. университета*. 2013. Т. 16. № 7. С. 237–242.
8. *Иванова Л.В., Кошелев В.Н., Буров Е.А., Стоколос О.А.* Применение ИК-спектроскопии в исследовании нефтей // *Труды Рос. гос. ун-ва нефти и газа им. И.М. Губкина*. 2010. № 2 (259). С. 76–80.
9. *Иванова Л.В., Кошелев В.Н., Васечкин А.А., Примерова О.В.* ИК-спектроскопия в анализе нефтей (на примере нефтей Волгоградской области) // *Бутлеровские сообщения*. 2012. Т. 29. № 3. С. 120–124.
10. *Абдрафикова И.М., Каюкова Г.П., Вандюкова И.И.* Исследование состава асфальтенов и продуктов их фракционирования методом ИК-Фурье спектроскопии // *Вестник Казанского технол. университета*. 2011. № 9. С. 179–183.
11. *Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Kuvshinov I.V., Stasyeva L.A., Kozlov V.V.* Multifunctional chemical oil-displacing composition: from laboratory to field // *AIP Conf. Proc.* 2022. V. 2509. ID 020014. <https://doi.org/10.1063/5.0084768>
12. *Кувшинов И.В., Алтунина Л.К., Козлов В.В., Шолитов М.Р., Рождественский Е.А.* Эффективность многофункциональных нефтewытесняющих и потокоотклоняющих композиций в неоднородных пластах // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. № 11. С. 92–100. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236611.5t>
13. *Требин Г.Ф., Чарыгин Н.В., Обухова Т.М.* Нефти месторождений Советского Союза. М.: Недра, 1980. 584 с.
14. *Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г., Корнеев Д.С., Головкин А.К.* Взаимное влияние смол и масел нефти Усинского месторождения на направленность их термических превращений // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 4. С. 479–486. <https://doi.org/10.7868/S0028242117040128> [*Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Korneev D.S., Golovko A.K.* Mutual influence of resins and oils in crude oil from the Usinskoe oilfield on the direction of their thermal transformations // *Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. № 4. P. 739–745. <https://doi.org/10.1134/S0965544117080126>].
15. *Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю.* Особенности вязкого течения жидких углеводородных сред с повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ // *Химия и технология топлив и масел*. 1999. № 6. С. 32–34.
16. *Нелюбов Д.В., Семихина Л.П., Важеннин Д.А., Меркульев И.А.* Влияние смол и асфальтенов на структурно-реологические свойства нефтяных дисперсных систем // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 2. С. 143–148. <https://doi.org/10.7868/S0028242117010099> [*Nelyubov D.V., Semikhina L.P., Vazhenin D.A., Merkul'ev I.A.* Influence of resins and asphaltenes on the structural and rheological properties of petroleum disperse systems // *Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. No 2. P. 203–208. <https://doi.org/10.1134/S0965544117010091>].
17. *Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Кувшинов И.В., Стасьева Л.А.* Композиции на основе ПАВ для увеличения нефтеотдачи месторождений высоковязких нефтей в Арктической зоне // *Петролеумика*. 2022. Т. 2. № 1. С. 49–63. <https://doi.org/10.53392/27823857-2022-2-1-49>
18. *Peramanu S., Pruden B.B., Rahimi P.* Molecular weight and specific gravity distribution for athabasca and cold lake bitumens and their saturated, aromatic and asphaltene fraction // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. № 8. P. 3121–3130. <https://doi.org/10.1021/ie9806850>

19. Malkin A., Rodionova G., Simon S., Ilyin S., Arinina M., Kulichikhin V., Sjöblom J. Some compositional viscosity correlations for crude oils from Russia and Norway. // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. № 11. P. 9322–9328.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02084>
20. Ilyin S.O., Pakhmanova O.A., Kostyuk A.B., Antonov S.V. Effect of the asphaltene, resin and wax contents on the physicochemical properties and quality parameters of crude oils // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. № 12. P. 1141–1143.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544117060160>
21. Acevedo S., Castro A., Negrin J.G. Fernández A., Escobar G., Piscitelli V., Delolme F., Dessalces G. Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: the rosary-type structure // *Energy Fuels*. 2007. V. 21. P. 2165–2175.  
<https://doi.org/10.1021/ef070089v>
22. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // *Успехи химии*. 2011. Т. 80. № 10. С. 1034–1050.
23. Begak O.Yu., Syroezhko A.M., Fedorov V.V. Relationship between the performance of tars and bitumens from commercial West-Siberian crude oil and their structural-group composition // *Russ. J. Appl. Chem.* 2002. V. 75. No 6. P. 1014–1019.  
<https://doi.org/10.1023/A:1020321720928>