

УДК 541.64:532.135

РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ В НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ¹

© 2021 г. А. Я. Малкин*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия*

**e-mail: alex_malkin@mig.phys.msu.ru*

Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

После доработки 18.02.2021 г.

Принята к публикации 04.03.2021 г.

Рассмотрены возможности использования особенностей реологических свойств полимеров в нефтехимической промышленности, в частности на стадии добычи при модификации буровых растворов и вытеснении нефти из пласта, транспорте нефти в трубопроводных системах и модификации свойств основных нефтепродуктов. Во всех случаях полимеры различного состава и строения применяются в качестве модификаторов реологических свойств технологических жидкостей на водной или углеводородной основе. Помимо регулирования вязкостных характеристик этих жидкостей, полимеры способствуют проявлению упругости создаваемых растворов, что может играть существенную роль в оптимизации технологического процесса. Наиболее подробно представлены аспекты использования полимеров для снижения гидродинамического сопротивления при прокачке нефти в магистральных трубопроводах. При обсуждении вариантов использования полимеров особое внимание уделено связанным с этим экологическим проблемам.

DOI: 10.31857/S2308114721020047

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры и композиции на их основе весьма активно применяют в нефтяной промышленности на различных стадиях добычи сырой нефти, трубопроводного транспорта и модификации нефтепродуктов. При этом определяющими факторами являются достижение тех или иных заданных целевых показателей, экономическая эффективность и экологическая безопасность. Поскольку во всех случаях речь идет о свойствах нефти как жидкости, то контрольные характеристики определяются ее реологическими свойствами, которые могут варьироваться в чрезвычайно широких пределах. Полимерные добавки служат способом регулирования этих свойств, поэтому выбор полимеров зависит от их влияния на основные показатели реологических свойств применительно к различным типам нефти. Во многих случаях необходимо также оценивать совместное влияние полимерных компонентов как на реологические, так и на иные физико-химические свойства нефти или нефтепродуктов.

Основные вопросы, связанные с реологической характеристикой самой нефти, были рассмотрены ранее в обзоре [1]. Цель данного обзора – обсуждение различных аспектов влияния

полимеров на основные технологические операции, составляющие процесс добычи, транспорта и применения нефти (за исключением нефтехимии).

В соответствии со сформулированными задачами рассмотрено, каким образом регулирование реологических свойств нефти или иных технологических жидкостей, включающих полимерные компоненты, способствует улучшению технических характеристик материалов в процессах, связанных с добычей, транспортом нефти и модификацией нефтепродуктов.

В настоящей работе были проанализированы публикации последних пяти–семи лет.

БУРОВЫЕ РАСТВОРЫ

Буровые растворы выполняют многообразные функции, из числа которых важнейшими являются охлаждение и смазка поверхности бурящего инструмента, подвергающиеся высоким механическим нагрузкам, а также очистка забоя скважины. Естественно, что требования к используемому буровому раствору формируются, прежде всего, геологическими особенностями пробуриваемых пород конкретного месторождения. Поэтому не существует “универсальных” рецептур, а выбор состава основывается на профессиональной оценке специалистов, осуществляющих бурение. Тем не менее в большинстве

¹ Частично доложено на Восьмой Всероссийской Каргинской конференции “Полимеры – 2020”.



Рис. 1. Воронка Марша.

Тем самым был показан перспективный пример воплощения идеи образования кластеров из гидрофобных блоков, создающих лабильную структуру в жидкости, которая способствует резкому снижению потерь воды при бурении.

Другим технологическим решением, связанным с использованием полимеров, было введение до 1 мас. % наноцеллюлозных частиц, включающих микрофибриллярную целлюлозу и нанокристаллы, что привело к желаемому возрастанию вязкости в области низкого напряжения (вблизи статического состояния, что по смыслу близко к пределу текучести) до 1000 раз при слабом изменении эффективной вязкости в области высоких значений напряжения (и скорости) деформации. При этом также существенно улучшались фильтрационные характеристики дисперсий, что способствовало уменьшению потерь воды. Нано(микро)кристаллы целлюлозы образовывали систему частиц типа “ядро–оболочка” при взаимодействии с бентонитом и иммобилизованными молекулами воды, обеспечивая возникновение супрамолекулярной структуры, ответственной за высокую вязкость при низких значениях напряжения. Дальнейшее улучшение технологических характеристик бурового раствора достигалось введением полианионной целлюлозы [4].

Добавление наночастиц TiO_2 с удельной поверхностью до $150 \text{ м}^2/\text{г}$ совместно с полиакриламидом создавало прочность исходной структуры порядка 0.1 Па , достаточную для резкого снижения потерь воды [5].

Весьма эффективным оказалось использование даже очень низких значений концентрации оксида графена, добавляемого в стандартную композицию бурового раствора, включающего также полианионную и обычную целлюлозу. Такие композиции позволили создавать достаточно высокий предел текучести материала без заметного роста пластической вязкости. При этом применение наночастиц высокодисперсного (с удельной поверхностью до $250 \text{ м}^2/\text{г}$) MgO к чрезмерно высокому уровню предела текучести демонстрировало технологическую нецелесообразность использования этого материала [6].

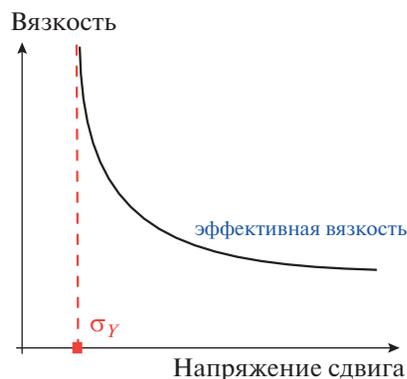


Рис. 2. Характерная зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для буровых растворов (вязко-пластичная среда); σ_y – предел текучести.

Довольно простая (и относительно дешевая) композиция наночастиц SiO_2 (с размером частиц в диапазоне в основном $1\text{--}10 \text{ нм}$ и при концентрации до 1.5%) и монтмориллонита также оказалась весьма эффективной и позволила достичь требуемого улучшения реологических свойств бурового раствора, хотя расход воды в этом случае весьма значительно возрастал во времени. Заметим, что и в этом случае в композиции бурового раствора входила полианионная целлюлоза и небольшие добавки крахмала [7].

С точки зрения экологических требований, желательно заменять синтетические полимеры на натуральные биоразлагаемые продукты. В качестве такой добавки предлагали использовать крахмал в виде микрочастиц (со средним размером порядка 35 мкм) в концентрации до 2% . Такая полимерная добавка позволяла достичь требуемого предела текучести, обеспечивающего резкое снижение фильтрации воды, и не приводила к значительному возрастанию вязкости при высоких значениях скорости деформации [8]. Композиции с использованием крахмала и различных типов бентонитов весьма чувствительны к pH среды, которая определяла реологические свойства композиции (предел текучести и вязкость), а полимеру отводилась роль агента, контролирующего фильтрационные характеристики материала [9].

По-видимому, весьма перспективным является применение нанотрубок с целью уменьшения потерь воды: введение в буровой раствор дисперсии однослойных нанотрубок в поливинилпирролидоне (при концентрации этой добавки меньше 1%) позволило повысить стабильность композиции и снизить потери воды на 23% [10].

Таким образом, современные тенденции в повышении эксплуатационных характеристик буровых растворов связаны с использованием наночастиц, которые при взаимодействии с поли-

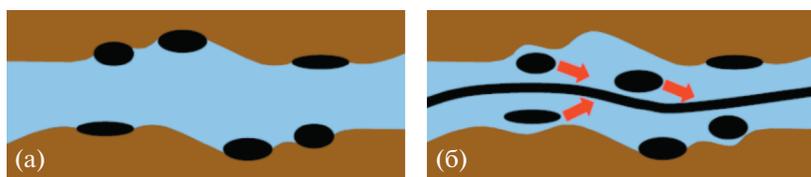


Рис. 3. Капли нефти, “застывшие” на поверхности горной породы (а), отрываются от нее под воздействием вязкоупругой вытесняющей жидкости (б) и, образуя сплошную струю, уносятся потоком в общий резервуар [12].

мерными модификаторами и бентонитовой глиной обеспечивают требуемое увеличение предела текучести (что, кроме собственно реологических задач, решает проблему снижения потерь воды во время бурения) при сохранении достаточно низкого уровня вязкости при высоких значениях скорости течения композиции. Вместе с тем, определенный интерес вызывает замена синтетических полимеров биоразлагаемыми натуральными продуктами, что отвечает требованиям экологической безопасности.

ВЫТЕСНЕНИЕ НЕФТИ ИЗ ПЛАСТА

Увеличение отдачи разрабатываемых пластов — актуальная задача нефтедобывающей промышленности, поскольку в настоящее время в самом лучшем случае удается извлечь не более 75% имеющегося ресурса, а во многих случаях данная величина составляет не более 30% [11]. В этой связи, огромное число исследований посвящено решению проблемы увеличения нефтеотдачи (Enhanced Oil Recovery — EOR), и одним из главных инструментов этого направления является использование полимерных добавок при вытеснении нефти водными растворами.

Если в гетерогенную структуру — пласт (коллектор или резервуар) инжектируется чистая вода, то возникает неустойчивость в виде образования “пальцев” (неустойчивость Рейли–Тейлора), так что вода прорывается в пласт и движется быстрее, чем нефть. При этом значительная часть нефти остается в пористых слоях породы. Анализ различных публикаций продемонстрировал [12], что введение водорастворимого полимера позволяет решать, например, такие задачи, как устранение упомянутой выше неустойчивости, снижение проницаемости, выдавливание нефти из тупиковых каналов, возрастание вязкости, улучшение условий течения в гетерогенных структурах, вытеснение нефти с поверхности горных пород.

Общие соображения и конкретные экспериментальные факты показывают, что эффективность применения полимеров для EOR обусловлена не только их влиянием на вязкость водных растворов, но и в значительной степени упругостью, свойственной полимерным растворам [12,

13], что побуждает оценивать такие растворы по комплексу их вязкоупругих свойств, в частности способности к упругим деформациям.

Эффект “срывания” нефти с поверхности горных пород иллюстрирует рис. 3, где показано, как отдельные капли под воздействием потока вязкоупругой жидкости отделяются от твердой поверхности и уносятся общим потоком.

Для создания эффективных вытесняющих жидкостей при EOR применяют как синтетические, так и природные полимеры. Это относится и к технологии гидроразрыва нефтеносного пласта.

В качестве синтетических полимеров для EOR, наиболее распространены различные варианты полимеров и сополимеров акриламида (ПАА и сополимеры). Обобщенные реологические свойства сополимеров акриламида, используемых для EOR, определяются их характеристической вязкостью и временем релаксации [14], т.е. опять же, высокая роль принадлежит вязкоупругим свойствам растворов ПАА.

Сопоставление влияния обычного гидролизованного ПАА — сополимера акриламида с акриловой кислотой (I) и сверхразветвленного сополимера акриламида, акриловой кислоты и *N*-винил-2-пирролидона (II) на EOR показало, что, если применение I в количестве 0.015 г/см³ повышает нефтеотдачу на 16.7%, то добавление II повышает этот эффект до 23.61% [15]. Для практики это весьма значимый эффект. Очевидно, что высокая степень разветвленности способствует увеличению плотности межмолекулярных зацеплений.

Роль образования супрамолекулярных структур в еще более явной форме прослеживается при модификации вытесняющей жидкости микрогелевыми частицами размером от 0.1 до 10 мкм, которые образуются при добавлении к частично гидролизованному ПАА небольшого количества сшивателя (*N,N'*-метилена-*бис*-акриламид) [16]. Результаты эксперимента представлены на рис. 4.

Очевидно, что к выбору концентрации микрогелей следует подходить очень осторожно, так как оптимальный результат достигается при очень небольших значениях концентрации сшивателя — 100 ppm (ppm — соотношение частей на миллион) и, соответственно, содержанию микрогеля.

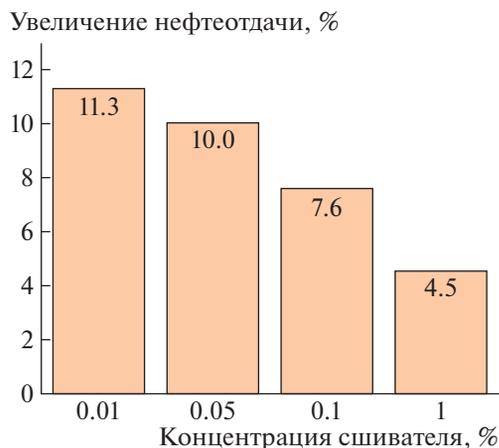


Рис. 4. Влияние концентрации сшивателя, образующего микрогели в ПАА на повышение нефтеотдачи [16].

Роль таких микрогелей могут играть наночастицы, способствующие образованию супрамолекулярной структуры в растворе [17], в том числе наночастицы с привитыми к их поверхности макромолекулами, образующими структуры типа “ядро–оболочка” [18].

Выбор полимеров для EOR определяется не только их реологическими свойствами, но и тем, что такие полимеры должны обладать поверхностно-активными свойствами, т.е. быть полимерными ПАВ, взаимодействующими с поверхностью горных пород, а также препятствующими образованию межфазной неустойчивости. ПАВ-макромолекулы содержат в своей структуре как гидрофобные, так и гидрофильные группы. Описано множество вариантов таких полимеров, которые были синтезированы и с большим или меньшим успехом применялись на практике (см. обзор [19]), причем эффективность их выбора зависела от удачной комбинации свойств и конкретных характеристик горных пород.

При создании рецептур вытесняющих сред также действенными полимерными агентами оказываются биоразлагаемые полимеры, прежде всего ксантан. На эту роль претендуют полисахариды (хитозан, крахмал, возможно, производные целлюлозы). Эти полимеры обладают безусловным экологическим преимуществом, хотя их стоимость может оказаться выше, чем синтетических полимеров.

Одним из возможных вариантов использования природных веществ можно назвать применение генетически модифицированных микроорганизмов (см. обзор ранних работ [20]). Особенностью этой технологии является то, что микроорганизмы растут внутри нефтеносного слоя на поверхностях твердых пород, создавая биологические микропенки, которые способствуют вытеснению нефти из пор. Здесь возможны

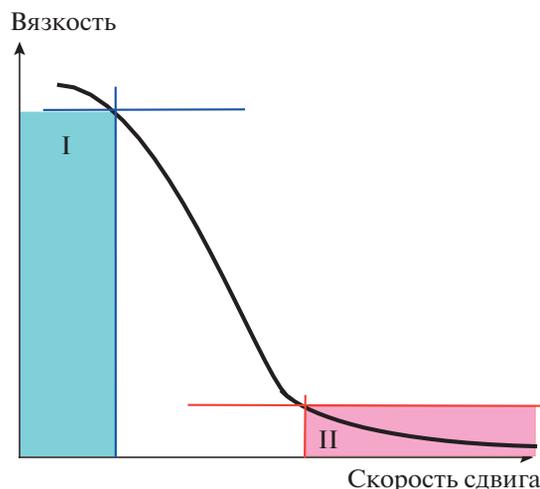


Рис. 5. Сочетание реологических свойств в области низких (I) и высоких (II) значений скорости сдвига для вытесняющей жидкости.

различные стратегии ввода микроорганизмов — либо путем из предварительного выращивания микроорганизмов внутри нефтеносного слоя, либо их подачи вместе с вытесняющей жидкостью. Данное направление исследований остается в русле современных работ, посвященных EOR [21, 22], хотя медленный рост и плохо управляемый процесс роста бактерий, а также разнообразие условий воспроизводства выступают серьезными препятствиями для широкого использования этого метода EOR на практике.

Весомым конкурентом полимеров могут быть червеобразные мицеллы ПАВ, сами по себе или в комбинации с полимерами. Для этого используют различные классы ПАВ [23, 24].

При модификации вытесняющей среды полимерными добавками, видимо, должен быть соблюден определенный баланс между реологическими свойствами жидкости в области низких значений напряжения (или в стационарном состоянии) и высоких значений скорости сдвига (рис. 5). В области низких значений напряжения вязкость должна быть либо очень высокой, либо должен существовать предел текучести с тем, чтобы жидкость могла нести на себе пропант, т.е. чтобы мелкие твердые частицы, используемые в технологии гидроразрыва пласта, не осаждались под действием силы тяжести. При высоких значениях скорости сдвига вязкость должна быть невысокой. Подразумевается, что такая вытесняющая жидкость должна также обладать вязкоупругими свойствами.

Для выполнения указанных требований в последнее время предложен ряд рецептур так называемых “сверхтиксотропных” жидкостей. Под этим понимаются среды с очень сильной зависи-

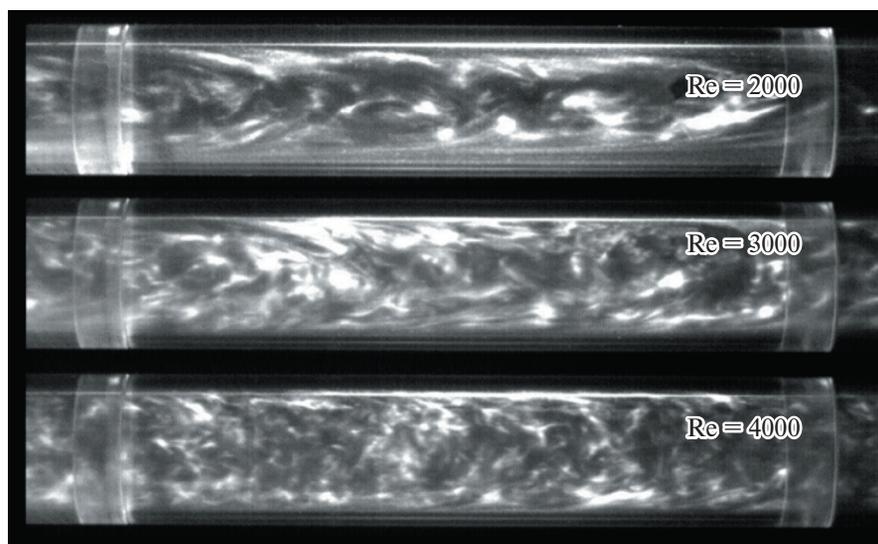


Рис. 6. Возникновение вихрей в турбулентном потоке и их усиление при увеличении числа Рейнольдса.

мостью эффективной вязкости от скорости сдвига (даже если она не обладает зависимостью вязкости от времени, что характерно для тиксотропных сред). В таких жидкостях содержатся эффективные структурообразователи, т.е. полимеры, образующие супрамолекулярные структуры, высокодисперсные наночастицы на основе оксида кремния, вещества, способствующие формированию слабо сшитых гидрогелей.

Таким образом, основное содержание исследований в этой области составляет синтез новых полимеров и создание композиций на их основе с последующим анализом корреляции между реологическими свойствами новых материалов и их поведением в экспериментах с течением в моделях горных пород (и иногда перенесением результатов этих испытаний в производственную практику).

ПОЛИМЕРЫ В ТРАНСПОРТНОЙ СИСТЕМЕ

Подавление турбулентности

Транспорт нефти от области ее добычи до места использования (в качестве горючего или продукта нефтехимической переработки) столь же необходимый элемент производства, сколь и дорогостоящий. Длина только магистральных трубопроводов в России превышает 47 тыс. км. Поэтому задача снижения потерь, обусловленных гидродинамическим сопротивлением, является одной из важнейших технологических проблем отрасли. Дело в том, что объемные расходы при транспортировке нефти традиционных типов в магистральных трубопроводах из экономических соображений должны быть большими. На практике они столь велики, что числа Рейнольдса

(Re)², характеризующие гидродинамику течения, превышают критический порог $Re^* \cong 2300$, отвечающий переходу от ламинарного к турбулентному течению, что многократно повышает потери энергии.

Впервые полимерные добавки для трубопроводного транспорта нефти были применены в 1977 г. при эксплуатации Трансаляскинского магистрального нефтепровода длиной 1288 км, который предназначался для перекачки нефти из полярных областей Аляски для погрузки в танкеры в порту Тихого океана.

При турбулентном режиме течения, кроме продольного перемещения жидкости вдоль трубы, в потоке возникают вихри (рис. 6), бесполезно поглощающие энергию. Поэтому существует актуальная научно-техническая задача снижения сопротивления и, по возможности, подавления турбулентности.

Универсальный ответ на эту задачу состоит в использовании эффекта Томса, открытого в 40-х годах прошлого века, — введение в турбулентный поток жидкости очень малых полимерных добавок может приводить к весьма резкому снижению гидродинамического сопротивления. Это явление имеет место для любых жидкостей и достигается при использовании высокомолекулярных соединений, растворимых в данной жид-

² Под числом Рейнольдса понимают безразмерный параметр, выражающийся как $Re = \frac{VD}{\eta}$ (V — характерная скорость течения, D — диаметр трубы, η — вязкость жидкости). Гидродинамическое сопротивление и энергетические потери при течении определяются числом Рейнольдса.



Рис. 7. Характер турбулентного течения в отсутствие полимера (слева) и при введении полимера в поток (справа) по [25].

кости. Доля вводимого в поток полимера составляет от 5 до 2000 ppm, т.е. ничтожно мала.

За прошедшие годы обсуждению молекулярных, физико-химических, гидродинамических и прикладных аспектов эффекта Томса посвящены тысячи работ и многочисленные обзоры. Поэтому здесь целесообразно обозначить только некоторые ключевые проблемы.

Механизм действия полимерных добавок иллюстрирует рис. 7, на котором представлена принятая в настоящее время картина турбулентного потока [25]. Обычно полагают, что непосредственно у твердой стенки существует вязкий ламинарный граничный слой, который (по направлению к оси потока) через буферную зону переходит в центральное ядро. В буферной зоне зарождаются вихри, диффундирующие в ядро потока. Эти вихри и являются источником дополнительных потерь энергии, которые эквивалентны повышенному гидродинамическому сопротивлению. Введение полимера предотвращает перенос вихрей в основной поток, тем самым способствуя снижению паразитных потерь энергии.

Таким образом, введение полимерных анти-турбулентных добавок (присадок) в поток приводит к перераспределению локальных значений скорости, что было подтверждено прямым экспериментом (рис. 8), где разные цвета отвечают различной скорости³. Видно, что в турбулентном потоке возникает совершенно хаотичное и неоднородное распределение скорости, в то время как введение полимера существенно сглаживает эти неоднородности.

Предложено довольно много методов сравнительной оценки при выборе тех или иных анти-турбулентных присадок. Наиболее очевидный лабораторный метод состоит в создании макета трубы и измерении соотношения давления и объемного расхода как чистого продукта, так и жидкостью с различными добавками. При этом количественно влияние полимера выражают относительным измерением гидродинамического

сопротивления (DR , %) по сравнению с жидкостью без добавки при одинаковом числе Рейнольдса. На рис. 9 приведен пример такой оценки для четырех различных полимерных добавок [27]. За критерий эффективности принимается концентрация, при которой достигается заданное значение DR . В приводимом примере контрольное значение DR , показанное пунктиром, принято за 30%.

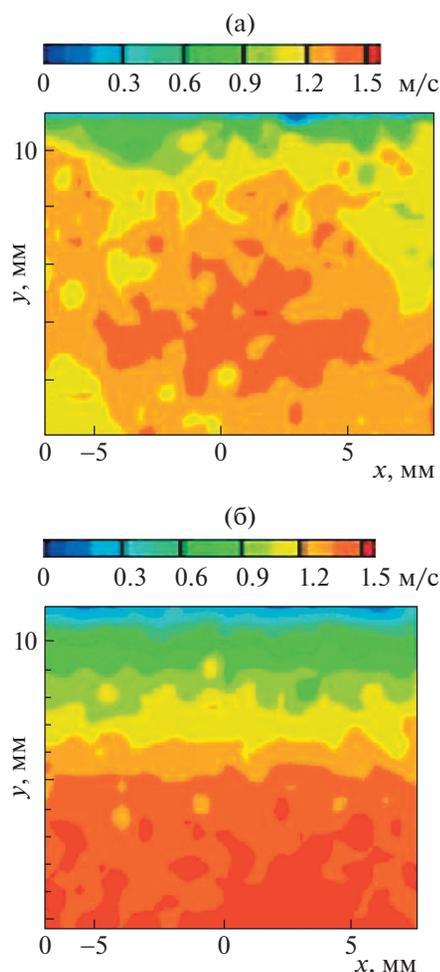


Рис. 8. Распределение значений скорости в турбулентном потоке до (а) и после (б) введения анти-турбулентных полимерных присадок; $Re = 21000$ [26].

³ Цветную версию рисунков можно посмотреть в электронной версии журнала.

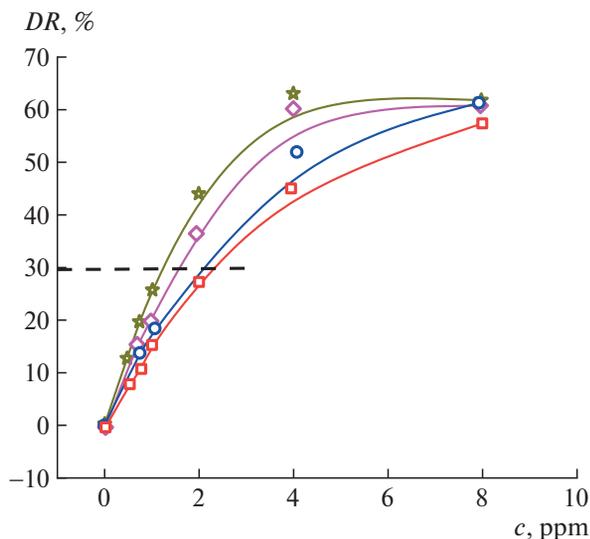


Рис. 9. Сопоставление гидродинамического сопротивления для полимерных добавок (в приводимом примере $Re = 8000$) [27].

Другим примером подхода к оценке эффективности антитурбулентных добавок служит использование дискового реометра, показанного на рис. 10. В этом случае за меру эффективности действия антитурбулентной присадки принимается изменение крутящего момента, отражающего сопротивление среды вращению диска.

В последнее время развиваются представления, основанные на идее о роли упругости макромолекул в снижении потерь в турбулентных вихрях. На роль упругости полимерных растворов в снижении гидродинамического сопротивления при тчении по трубам, по-видимому, впервые обратил внимание В.Н. Калашников [28]. Он продемонстрировал зависимость величины числа Рейнольдса, при котором начинается эффект снижения сопротивления числа Re^* от меры упругости EI , которая пропорциональна характерному времени релаксации раствора. Полученные им экспериментальные результаты явно демонстрируют эту зависимость (рис. 11).

Измерение времен релаксации и определение упругости полимерных растворов, в частности для оценки эффективности полимерных добавок для DR , проводят по способности раствора к одноосному растяжению капли до разрушения образующейся перемычки (рис. 12). За меру упругости раствора принимают время, которое сохраняется перемычкой при заданной деформации.

Величина DR при прочих сопоставимых условиях зависит от скорости течения (числа Рейнольдса), причем если в области высоких значений Re полимерные добавки снижают гидродинамическое сопротивление, то совсем не удивительно, что при низких значениях Re введе-

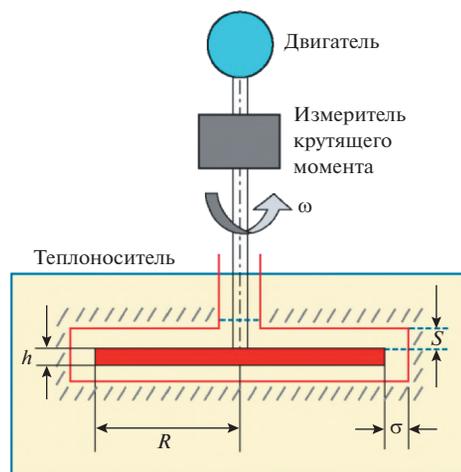


Рис. 10. Схема дискового реометра, применяемого для оценки эффективности антитурбулентных присадок [27].

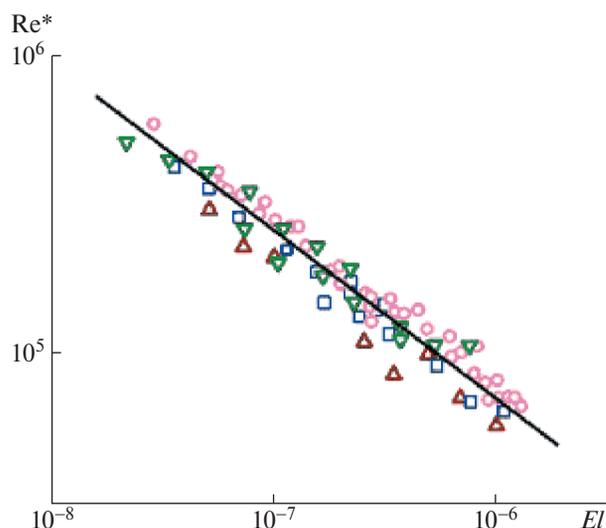


Рис. 11. Зависимость числа Рейнольдса, при котором проявляется эффект снижения турбулентного сопротивления, от упругости раствора полимера. Различные значки отвечают разным временам релаксации (по данным В.Н. Калашникова) [28].

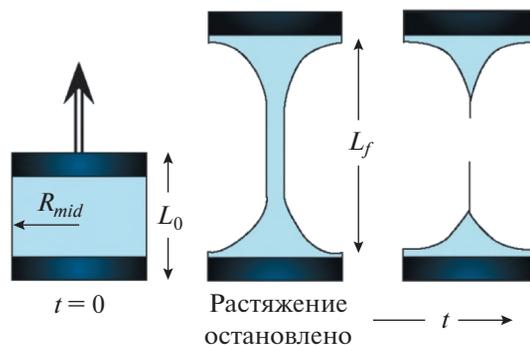


Рис. 12. Оценка вязкоупругих свойств разбавленных полимерных растворов по растяжению капли [27].

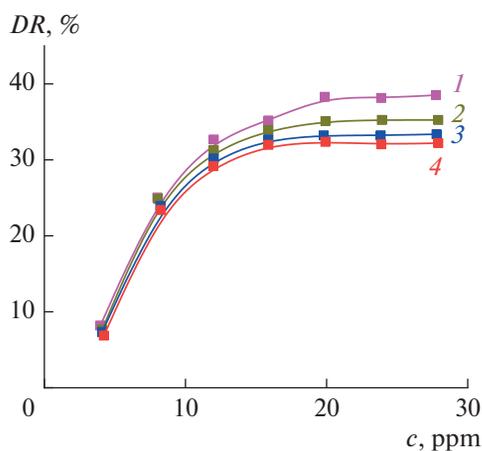


Рис. 13. Зависимость концентрации гидродинамического сопротивления для четырех сопоставляемых полимеров, обозначенных как 1–4 [31].

ние полимера повышает вязкость, и это вполне естественно, поскольку в данном случае можно свидетельствовать о ламинарном течении [29].

Лабораторные методы оценки эффективности антитурбулентных добавок по реологическим свойствам их разбавленных растворов считаются необходимым первым шагом в выборе добавки. Однако условия течения в реальных условиях могут внести существенные коррективы в таком выборе. Поэтому полевые испытания совершенно необходимы для окончательного выбора полимера, а также технологических параметров его получения и введения в реальную трубопроводную линию.

Наиболее часто в качестве антитурбулентных полимерных присадок используют высшие полиолефины (как гомополимеры, так и сополимеры), но не исключено применение других полимеров, растворимых в углеводородах, а также ряда природных полимеров и мицеллярные растворы.

Многочисленные экспериментальные данные, относящиеся к этому вопросу, и современное понимание теоретических и прикладных аспектов DR рассмотрены в обзорах [27, 30], а некоторые примеры, иллюстрирующие основные результаты, показаны ниже.

Так, на рис. 13 приведен пример значений DR для четырех разных полимерных добавок.

Различные полимеры действительно обеспечивают несколько отличный уровень достижимых DR , но выигрыш даже нескольких процентов вносит весомый вклад в экономику процесса.

Для одного и того же полимера значения DR при прочих равных условиях зависят от ММ и до некоторой степени от температуры, поскольку она влияет на растворимость (т.е. на взаимодействие) макромолекул с жидкостью. Эффект зна-

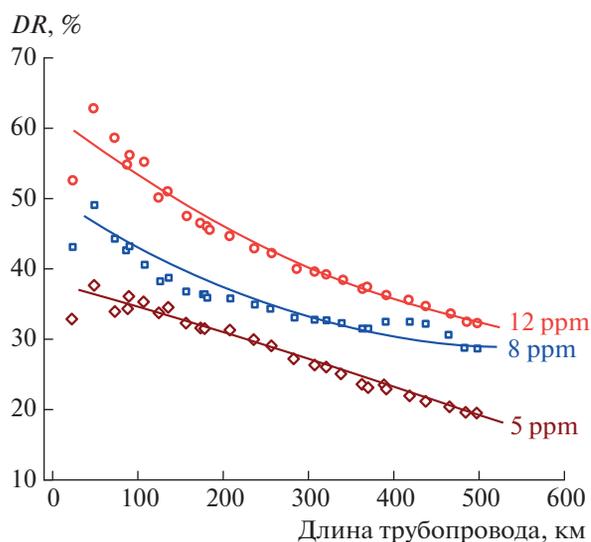


Рис. 14. Снижение гидродинамического сопротивления по длине трубопровода, обусловленное его механодеструкцией [35].

чения DR коррелирует с гибкостью (жесткостью) макромолекул [32].

Весьма интересным и практически важным при использовании антитурбулентных присадок является временной фактор. Если изменение DR в начальной стадии измерений можно объяснить небыстрым растворением полимера в нефтепродуктах [33], то для практического применения гораздо важнее эффект снижения DR по мере продвижения нефти в магистральном нефтепроводе, обусловленный механодеструкцией полимера [34]. Соответствующий пример приведен на рис. 14 [35].

Эффект DR чувствителен к различным условиям его применения, и данные лабораторных измерений не всегда дают адекватное представление о роли антитурбулентных присадок в реальных условиях эксплуатации. Так, существенное влияние на DR оказывает кривизна канала [36, 37].

Весьма неоднозначными оказываются оценки влияния диаметра трубопровода. В ранних работах утверждалось, что зависимость DR от средней скорости потока одинаковая для разных диаметров трубы [38]. Однако в ряде источников указывается на более сложный характер влияния диаметра трубы на эффект DR [31, 39]. Обобщенная модель, позволяющая корректно учитывать роль диаметра трубы при проектировании нефтепровода, была предложена в работе [40].

Как нестабильность полимера в реальных (длительных) условиях применения, так и геометрические факторы затрудняют масштабирование результатов лабораторных исследований при их переносе в практике создания и расчетов технических характеристик трубопроводов.

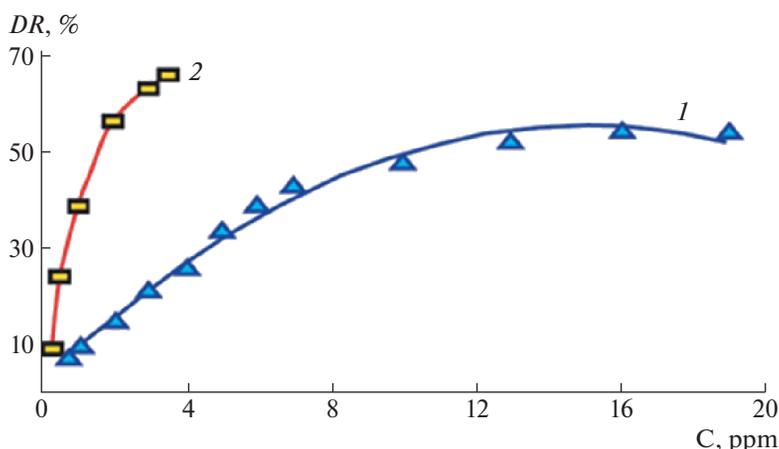


Рис. 15. Зависимость гидродинамического сопротивления от концентрации поли-1-гексена, используемого в качестве антитурбулентной присадки при транспорте прямогонного бензина. Сопоставление эффективности образцов, полученных в среде растворителя (1) или в среде мономера (2) при близком соотношении мономер/катализатор и одинаковой глубине конверсии [27].

Дополнительным фактором, который следует учитывать, является предыстория предлагаемых полимеров. Примеры, иллюстрирующие это обстоятельство, приведены на рис. 15 и 16 [27]. Как видно, на достижение того или иного уровня DR в сильной степени влияют условия синтеза используемого образца полимера.

В еще большей степени выбор полимера зависит от технологии его применения в реальной практике. Как это описано в работе [27], изначально и на протяжении многих лет в качестве антитурбулентной присадки использовали продукт

полимеризации высших альфа-олефинов в углеводородном растворителе, а в трубопровод вводили вязкий раствор полимера при соотношении мономер : растворитель порядка 1 : 10, поскольку этот раствор отвечал требованиям технологического оборудования. Однако в настоящее время присадки в виде раствора уступили место суспензиям полимера, диспергированного в среде нерастворителя, что позволило поднять концентрацию полимера до 35%, сохраняя гораздо меньшую вязкость по сравнению с присадкой растворного типа. При этом возможны различные технологические схемы приготовления присадки. Конечно, данное обстоятельство резко повысило экономические показатели процесса.

Таким образом, выбор полимера определяется далеко не только результатами лабораторных испытаний, но и всей совокупностью особенностей технологического процесса, реализуемого при различных климатических и геологических условиях с учетом существующих экологических требований.

Следует отметить, что в некоторых случаях конкуренцию полимерным присадкам составляют растворы червеобразных мицелл, обладающих свойствами во многом подобные вязкоупругим свойствам растворов полимеров [41–44]. По существу, такие системы можно рассматривать как “живые” полимеры, поскольку состав мицелл непрерывно меняется (они разрушаются и восстанавливаются), что может быть положительным явлением в определенных технологических условиях. Использование мицеллярных растворов позволяет достичь тех же эффектов, что и высокомолекулярных соединений, но для достижения сопоставимых величина DR концентрация коллоидных растворов должна быть существенно вы-

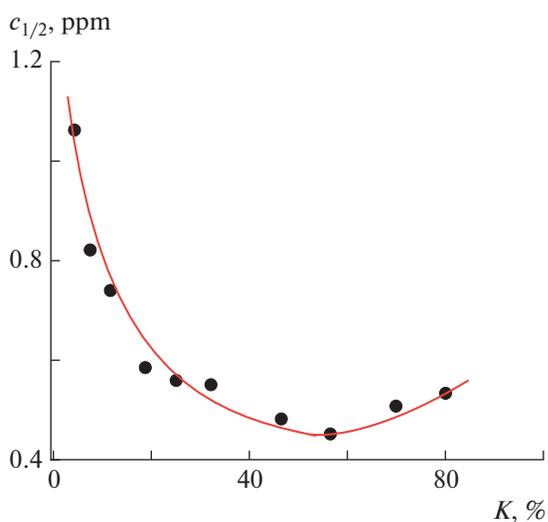


Рис. 16. Влияние глубины конверсии K при блочной полимеризации октена на то, при какой концентрации полимерной присадки достигается гидродинамическое сопротивление, равное половине его максимально возможного снижения, $c_{1/2}$, при сопоставимых условиях течения.



Рис. 17. Вид сечения трубы с наростами на стенках кристаллами парафинов.

ше, чем полимеров. Однако такие растворы могут быть предпочтительными по экологическим соображениям, поскольку многие из них относятся к биоразлагаемым субстанциям.

Наиболее эффективным технологическим решением в настоящее время, скорее всего, может быть совместное использование полимерных присадок и мицеллярных растворов [45, 46]. Наконец, своеобразным агентом для *DR* может выступать специально приготовленная смесь оксидов, не содержащая органических компонентов [47].

Кристаллизации парафинов

В традиционных типах так называемой “легкой” нефти, как правило, содержится большое количество парафинов. К их числу относятся линейные углеводороды с числом атомов углерода условно от 18 до 35. Их содержание в нефти составляет от нескольких процентов и может достигать десятков процентов. Определяющим свойством для транспорта нефти является темпе-

ратура кристаллизации, лежащая в диапазоне примерно от 27 до 70°C (в среднем близкая к 52°C). Поэтому при перекачке такой парафинистой нефти в климатических зонах с жарким климатом особых проблем не возникает. Но по мере снижения температуры окружающей среды происходит кристаллизация парафинов, которые выделяются на стенках трубопровода, “забивая” канал и резко сужая проходное сечение вплоть до образования непроходимой пробки. На рис. 17 продемонстрирован внешний вид такого трубопровода. Механизм образования пробки в трубопроводе показан на рис. 18.

Реология и гидродинамика парафинистой нефти в области температуры, в которой происходит частичная кристаллизация парафинов, рассматривались в огромном количестве публикаций, посвященных кинетике кристаллизации и ее влиянию на изменение вязкости нефти во времени (см., например, недавние работы [48–59], где содержатся многочисленные ссылки на более ранние публикации).

Еще одним неприятным следствием кристаллизации парафинов при течении в длинных нефтепроводах, проложенных в холодных климатических зонах, является сжатие жидкости при понижении температуры [60], приводящее к образованию пустот и пор [61], поскольку как снижение температуры, так и образование кристаллов приводит к уменьшению объема текущей жидкости.

Современные подходы к пониманию механизмов и моделированию процессов образования отложений парафинов в трубопроводе при течении трехфазной системы — парафинистой нефти в присутствии воды и гидратов — рассмотрены в обзоре [62].

Влияние кристаллизации парафинов на реологию нефти иллюстрирует рис. 19, на котором видно, каким образом изменяются вязкостные свойства нефти при понижении температуры

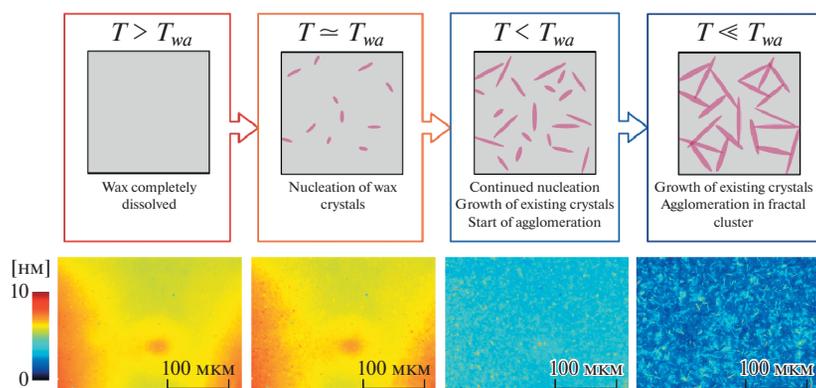


Рис. 18. Механизм образования пробки из закристаллизованных парафинов в трубопроводе при перекачке нефти [48].

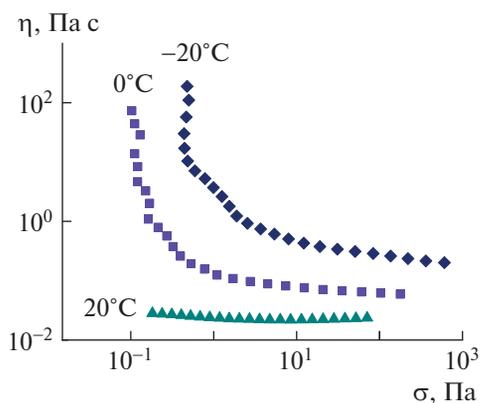


Рис. 19. Типичный характер изменения кривых течения парафинистой нефти при уменьшении температуры.

вплоть до формирования структуры (отражающейся величиной предела текучести) и недопустимого роста вязкости.

Естественным способом устранения кристаллизации можно назвать поддержание высокой температуры нефти, выше температуры кристаллизации парафинов. Однако это очень дорогостоящий вариант решения проблемы, связанный с огромными затратами энергии, особенно в холодных климатических зонах. В качестве оригинального решения этой проблемы было предложено использовать термохимические жидкости [63, 64] (такие как сульфат магния, хлорид аммония или нитрат натрия), введение которых в сырую нефть приводит к сильно экзотермическим реакциям с ростом температуры на десятки градусов.

Однако применение полимерных добавок остается более традиционным и вполне эффективным способом улучшения текучести парафинистой нефти. Этим способом достигаются два различных по своей природе результата. Первый – участие в сокристаллизации парафинов, что позволяет снизить температуру кристаллизации. Используемые для этих целей соединения называют депрессантами. Второй – образование множественных центров кристаллизации, что приводит к уменьшению размеров кристаллитов и тем самым препятствует образованию единой пространственной структуры.

Для сокристаллизации нужно определенное соответствие кристаллической структуры парафина и полимерной добавки, а депрессия температуры застывания определяется смещением линии переходов на тройной фазовой диаграмме. В научно-технической литературе снижение температуры кристаллизации принято оценивать по условным стандартизованным методикам и описывать термином температура застывания (pour

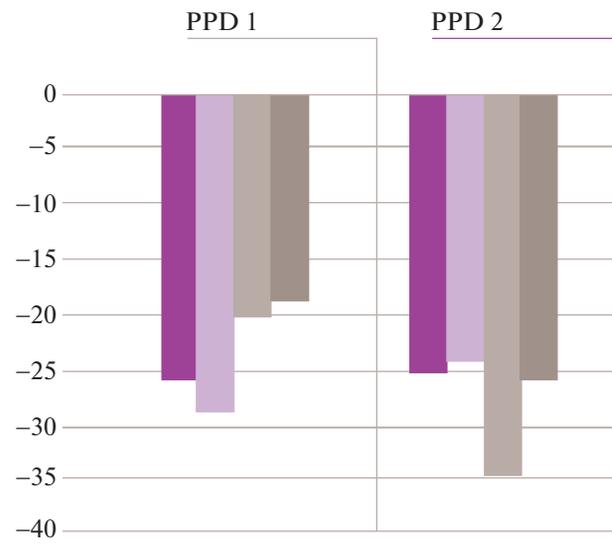


Рис. 20. Влияние депрессантов на снижение температуры четырех различных видов парафинистой нефти (по данным фирмы “Evonik Industries VISCOPLEX®”).

point), а также температура появления кристаллов (wax appearance temperature – WAT).

Обзор ранних исследований в этой области представлен в работе [65]. Разработка новых полимерных депрессантов активно продолжается в настоящее время. Описано большое количество различных депрессантов в основном путем использования сополимеров этилена с винилацетатом (EVA), гребнеобразных полимеров, а также гибридных систем с включением в полимер наночастиц [66]. Исследования в области поиска новых депрессантов ведутся в том числе с использованием натуральных продуктов [67], например производных различных растительных масел, обеспечивающих снижение температуры замерзания на десятки градусов при концентрации порядка 1000 ppm (т.е. 0.1%) [58, 68, 69].

Среди синтетических полимеров, используемых в качестве депрессантов, наиболее популярными объектами считаются сополимеры EVA [70] и сополимеры поли-*n*-алкилметакрилатов. Эффект от депрессантов может быть очень сильным, хотя он не универсален, а зависит от конкретного типа нефти. На рис. 20 представлены данные одной из фирм-производителя депрессанта. Снижение температуры застывания, определенное по ASTM D-97, было достигнуто применением 0.1% полиалкилметакрилатов, причем PPD-2 имеет большую длину алкильного радикала, чем PPD.

Результат множественного зародышеобразования как способа сохранения текучести парафинистой нефти при низких значениях температуры иллюстрирует рис. 21. Если формирование массивных сплошных структур при понижении тем-

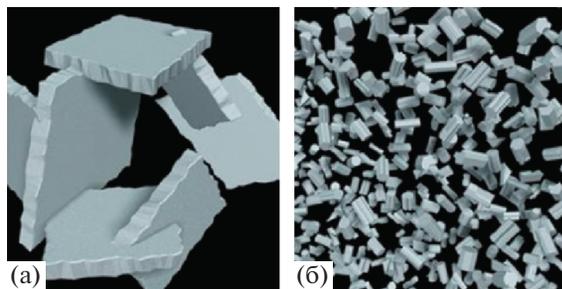


Рис. 21. Переход от образования единой структуры массивных кристаллических образований (а) к множественной кристаллизации на зародышах в объеме парафинистой нефти (б).

пературы приводит к образованию пробки, то множество мелких кристаллитов способствует повышению вязкости (как это всегда бывает в суспензиях при увеличении концентрации диспергированных твердых частиц), но нефть при этом все же сохраняет текучесть.

Зародышами кристаллизации выступают искусственные включения, это могут быть как полимеры, так и наночастицы различной природы. Наиболее качественными представляются гибридные системы, которые используют полимеры с включенными наночастицами [66, 71, 72]. В этом случае реализуются оба указанных выше механизма противодействия отложениям парафинов на стенках трубопроводов.

Несмотря на большое количество предлагаемых депрессантов, проблема устранения кристаллизации парафинов в реальных технологических условиях остается достаточно острой по мере расширения использования нефтяных полей в условиях Крайнего Севера.

Течение и снижение вязкости тяжелой нефти

По мере отчетливо надвигающегося постепенного истощения запасов легкой нефти, все более актуальной оказывается необходимость обращаться к добыче тяжелой нефти, тем более что разведанные запасы тяжелой, сверхтяжелой нефти и битумов составляют около 70% мировых запасов углеводородов (рис. 22), т.е. порядка 9–10 триллионов тонн [73].

Однако не очевидно, что использование такой нефти в будущем будет связано с ее транспортом по нефтепроводам, а не реализацией нефтехимической переработки в месте ее добычи. Тем не менее в настоящее время проблема транспорта тяжелой нефти до конца не решена. Основная суть состоит в ее высокой вязкости, неразрывно связанной с составом, а именно присутствием асфальтенов, которые даже в небольших количествах приводят к резкому росту вязкости [74].



Рис. 22. Соотношение разведанных запасов нефти различного типа.

Современные требования к трубопроводным системам ограничивают верхний диапазон допустимой для перекачки нефти уровнем в 0.4 Па·с (до недавнего времени этот предел был еще ниже — 0.2 Па·с) [75], в то время как даже минимальное значение вязкости тяжелой нефти составляет 2 Па·с. В настоящее время эта проблема решается смешением легкой и тяжелой нефти для того, чтобы достичь требуемых показателей по вязкости [76, 77]. Данный метод, однако, на практике ограничен требованием близости расположения источников нефти обоих типов.

Наиболее общим способом снижения вязкости до уровня, задаваемого условиями трубопроводного транспорта, является образование эмульсий типа нефть-в-воде или более сложных эмульсий типа вода-нефть-вода [78–85]. Причем полимерная составляющая играет существенную роль в стабилизации таких эмульсий. Так, рис. 23 демонстрирует, что применение различных ПАВ (X5 и X6 в данном примере) позволяет снизить вязкость сырой нефти (по стрелке) более чем в 30 раз, но эта система будет стабильной только при дополнительном использовании гидроэтилцеллюлозы.

Определенные сложности при этом методе снижения вязкости сырой нефти возникают на стадии деэмульгации — выделение нефти из эмульсии. Данную задачу можно решить при помощи синтетических соединений или (что экологически предпочтительнее) природных веществ, например хитозана [86]. Проблемы образования нефтяных эмульсий и деэмульгации рассмотрены в обзоре [87].

Следует заметить, что методы снижения гидродинамического сопротивления, рассмотренные выше для маловязкой нефти на основе эффекта Томса, в принципе не могут быть применены для тяжелой нефти, поскольку физической

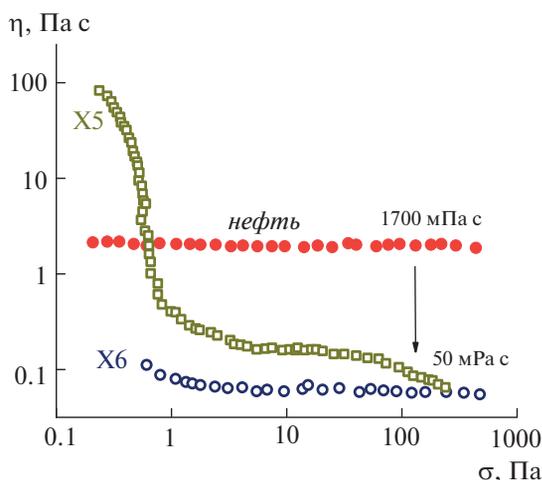


Рис. 23. Снижение вязкости сырой нефти путем создания эмульсии нефть-в-воде и стабилизации системы с помощью гидроксипропилцеллюлозы [85].

основой этого метода служит подавление турбулентных вихрей, а такой режим течения не может реализоваться для тяжелой нефти из-за ее высокой вязкости.

Вместе с тем, предлагается использовать некоторые, в том числе вновь синтезируемые, полимеры для снижения гидродинамического сопротивления при транспорте тяжелой нефти. Их основная функция состоит в образовании коллоидных структур, включающих асфальтены, чтобы они не могли создавать непрерывной структуры в нефти. Предложено было использовать растворимые в нефти сополимеры на основе 4-винилпиридина и эфиров, способные формировать сильные водородные связи между молекулами асфальтенов и смол, превращая образующиеся комплексы в наноразмерные частицы [88]. В работе [89] описан новый класс нефтерастворимых четвертных сополимеров (названных квадриполимерами), полученных на основе амфифильных мономеров, октадецилакрилата, стирола и винилацетата. Добавление этих полимеров в количестве 0.5% в тяжелую нефть позволило снизить ее вязкость в 4–5 раз, что может быть очень перспективным для транспорта нефти с вязкостью порядка нескольких Па·с, но не выше. Тем не менее это направление использования полимеров для технологии тяжелой нефти продолжает оставаться предметом дальнейших исследований.

МОДИФИКАЦИЯ ОСНОВНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Полимеры широко используют в качестве модификаторов различных продуктов нефтехимии, включая и сами полимеры, которые во многих случаях выступают такими продуктами. Ниже бу-

дут кратко рассмотрены две важнейшие области такого применения, представляющие собой многотоннажные производства, — смазочные материалы и битумы различного назначения, прежде всего, для строительства и дорожных работ. Такие направления использования полимерных материалов имеют давнюю историю, давно воплотившуюся в стандартные и широко распространенные коммерческие материалы. Поэтому рассмотрены только принципиальные проблемы применения полимеров в этих областях.

Смазочные материалы

Основная техническая проблема применения смазочных материалов (масел) связана с требованием их использования в очень широком температурном диапазоне, перекрывающем диапазон бóльший 100 К. По-видимому, вряд ли может существовать универсальный смазочный материал, который использовался бы в таком широком диапазоне температуры. Поэтому, согласно рекомендациям SAE (Society of Automobile Engineers), существует номенклатура марок масел, различающихся по температурной области их применения. В связи с чем обозначена техническая задача — снизить температурный коэффициент вязкости так, чтобы при высокой температуре вязкость не становилась слишком низкой, а при пониженных значениях температуры масло не застывало (замерзало), превращаясь почти в твердое тело. Это достигается применением полимеров в качестве модификаторов температурной зависимости вязкости масел.

Температурную зависимость масел в инженерной практике, согласно ASTM D-2270, рекомендовано характеризовать вязкостным индексом VI, который выражается следующим образом:

$$VI = 100 \frac{L - U}{L - H},$$

где U — это кинематическая вязкость конкретного исследуемого масла при 40°C; L и H — значения вязкости стандартного (референтного) образца при 40 и 100°C, причем вязкость этого образца при 100°C должна быть такой же, как и у испытуемого масла.

Иногда в качестве показателя температурной зависимости вязкости также используют Q -фактор, определяемый как отношение значений удельной вязкости η_{sp} при 100 и 40°C:

$$Q = \frac{\eta_{sp}(100^\circ\text{C})}{\eta_{sp}(40^\circ\text{C})}$$

Введение полимера в масло призвано модифицировать эти показатели в сторону, диктуемую

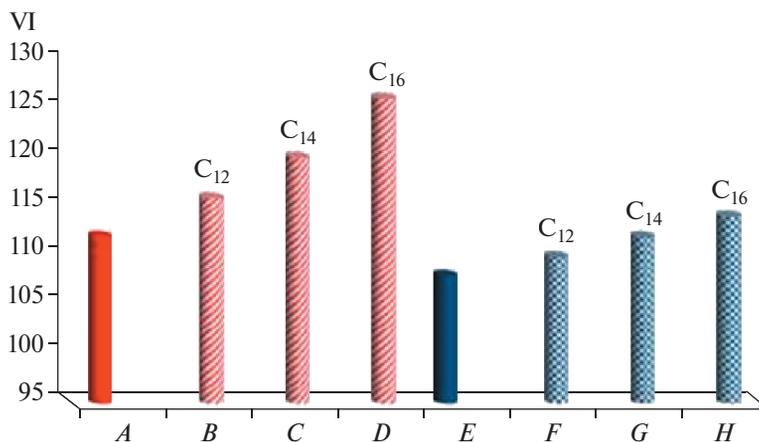


Рис. 24. Влияние длины алкильного блока в полиалкилацетатах (A–D) и полиалкилпирролидонах (E–H) на показатель VI, характеризующий температурную зависимость вязкости масла [90].

требованиями применения материала. На рис. 24 показано, каким образом добавление 3% полимера различной структуры влияет на значение VI.

Кроме влияния полимерного модификатора на значения VI в стандартизованных условиях установления этого показателя, на практике еще одним фактором, определяющим применение того или иного полимера, является оценка механохимической стабильности (по ASTM D-7109 или иному стандартизованному методу), поскольку масла эксплуатируются при высоких механических нагрузках – скорости и напряжении сдвига.

Помимо полимеров, данные по которым приведены на рис. 24, для модификации смазок применяют самые различные высокомолекулярные соединения – сополимера олефинов, полиалкилметакрилаты, гидрогенизированные бутадиевстирольные сополимеры, полиизобутилен [91]. Однако роль полимерных модификаторов в маслах отнюдь не исчерпывается их влиянием на температурную зависимость вязкости. Введение полимеров может одновременно решать три различные задачи: влиять на вязкость, снижать трение и уменьшать износ. Это достигается, например, использованием органо-неорганических гибридных звездообразных полимеров [92]. Аналогичное влияние на поверхностные характеристики (трение и износ) оказывает также использование добавок полипропилена как модификатора масел [93]. Эта область изучения весьма обширно отражена в патентной литературе.

Несколько неожиданно полезным может оказаться применение полимерных добавок в смазочные масла для высокоскоростных подшипников скольжения (например, в центрифугах). Это возможно использование полимеров связано с тем, что в вязкоупругих растворах при высокой скорости деформации возникает значительное нормальное напряжение, отталкивающее враща-

ющийся ротор от стенок статора, тем самым стабилизируя положение вращающегося элемента подшипника (рис. 25).

Касательное напряжение σ и нормальное напряжение σ_N по-разному зависят от концентрации полимера в растворе (рис. 26). Поэтому существует определенное концентрационное окно (ограниченное на рис. 26 стрелками), в котором касательное напряжение еще остается ниже допустимого, а нормальное напряжение уже достигает требуемого уровня.

Битумы

При производстве битумов и материалов на их основе используют весьма значительные объемы полимерных материалов, что обусловлено, преж-

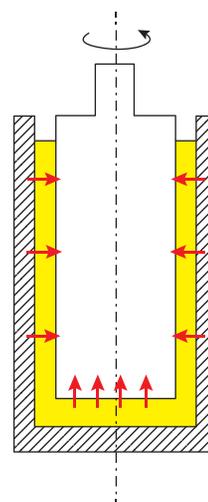


Рис. 25. Стабилизация вращающегося ротора в подшипнике скольжения под действием нормального напряжения.

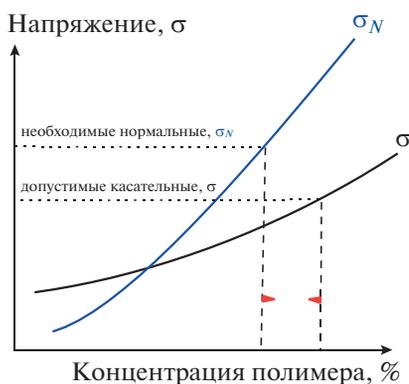


Рис. 26. Концентрационная зависимость напряжения касательного σ и нормального σ_N , определяющих желательный диапазон концентрации полимера в растворе.

де всего, массовым строительством автомобильных дорог с высококачественным дорожным покрытием. В настоящее время существуют строго стандартизированные реологические методы оценки свойств битумов, зафиксированные в России рядом государственных стандартов. Однако эти методы относятся к самому битуму как вяжущему (связующему) материалу, являющемуся только одним из компонентов в сложной асфальто-битумной композиции, используемой при укладке дорожного покрытия. В эту композицию входят также полимерные модификаторы, различные твердые наполнители и другие компоненты. Поэтому поиски оптимальных составов, включая полимерные компоненты, продолжают и направлены на улучшение потребительских свойств конечного продукта. При этом не может существовать универсально “наилучшей” композиции, поскольку требования к битумно-полимерной смеси существенно различаются в зависимости от климатических зон, в которых используется данный материал.

Наиболее популярный полимерный компонент — резиновая крошка, полученная из отработанных шин. Опыт применения такого материала превышает 50 лет. Использование этого полимерного компонента не только улучшает свойства конечного материала, но и способствует решению весьма неприятной экологической проблемы утилизации использованного продукта. В различных странах и регионах подобным способом избавляются от 10 до 80% изношенных шин, причём этот показатель непрерывно возрастает.

Применение резиновой крошки в качестве модификатора битума улучшает такие важные характеристики дорожных покрытий, как расширение температурного диапазона использования материала, эластичность, что, в частности, снижает такое неприятное явление, как образование

колеи, способствует снижению склонности к растрескиванию и износу. Однако всегда существует предел наполнения битума резиновой крошкой, выше которого применение полимера становится нецелесообразным.

Если использовать получение полимер-битумных композиций в качестве способа утилизации отработанных полимеров, то напрашивается применение различных полиэтиленов, составляющих огромную часть полимерного мусора, но он вряд ли эффективно влияет на технологические свойства битума [94]. Из числа других отходов основных производств предлагалось также использовать патоку, которая может частично заменять битум, будучи при этом биоразлагаемым веществом [95, 96]. Естественно, что “мода” на применение наночастиц не обошла и попытки их использования для модификации битума. Ведение таких частиц в небольшой концентрации заметно изменяет вязкоупругие свойства битумов [97].

При выборе полимера для получения полимер-битумных композиций общим правилом является то, что такая смесь оказывается наиболее эффективной тогда, когда полимер в композиции образует непрерывную структуру, совмещаясь или взаимодействуя с битумом. Так, интерес в этом отношении представляет бутадиен-стирольный блок-сополимер [98–100], в котором один из компонентов (полибутадиен) совмещается с углеводородными составляющими битума, тем самым образуя единую пространственную структуру материала [101].

Исследование характеристик полимер-битумных композиций важно для стандартизации и оценки свойств связующего. Но, в конечном счёте, определяющую роль той или иной композиции играет реология конечного материала, т.е. композиции, наполненной минеральными наполнителями [102].

Таким образом, модификация битума полимерными компонентами преследует две цели: во-первых, улучшение качества материала для конкретных (региональных условий и температурных зон) применений, во-вторых, для улучшения экологической ситуации при использовании отработанных полимерных изделий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показывает реальная производственная практика и многочисленные научные публикации в периодических изданиях, полимеры являются неперменной частью жидкостей, используемых в различных технологических операциях при добыче, транспортировке нефти и модификации нефтепродуктов, обеспечивая повышение их эффективности и качества конечных продуктов. Немаловажную роль при этом играют экологиче-

ские требования, тем более что симбиоз полимеров и продуктов нефтепереработки позволяет решать проблему переработки утилизированных полимерных материалов. При этом, в зависимости от целевых показателей, используют самые разнообразные синтетические и природные полимеры. Выбор полимеров диктуется конкретными задачами и условиями их применения. В особенности на выбор полимера влияют геологические структуры залегания нефти и расположение конкретных производств в различных климатических зонах.

В зависимости от того, для чего используются полимерные материалы, определяющими оказываются те или иные их свойства. Где-то решающую роль играет их вязкость, где-то эластичность. При использовании полимеров в нефтяной промышленности наиболее значимыми оказываются реологические свойства растворов полимеров. Хотя, во многих случаях имеют в виду вязкость, рассматривая полимеры в качестве загущающих агентов, но на самом деле, во многих ситуациях, в которых используют полимеры, решающая роль принадлежит способности полимеров и их растворов к упругим деформациям. Поэтому о возможности и целесообразности применения полимеров следует судить по комплексу их реологических свойств, включающему оценку как вязко-упругости, так и вязко-пластичности полимерных жидкостей в широком температурном диапазоне. Выше были приведены и рассмотрены многочисленные примеры, когда решающим фактором оказывается весь комплекс реологических свойств растворов полимеров. Можно полагать, что расширение областей применения методов количественной характеристики реологических свойств полимеров будет способствовать их более успешному и эффективному использованию в нефтяной промышленности.

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда № 17-79-30108.

Автор выражает благодарность М.П. Арининой и К.В. Зуеву, сотрудникам лаборатории реологии полимеров ИНХС РАН, за участие в совместных работах по реологии нефти, а также В.Г. Куличихину за плодотворное обсуждение этих работ и настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Malkin A.Ya., Oil as an Object of Rheology, *Petroleum Chemistry*, **59**, 10, 1092–1107 (2019).
2. Clark P.E. (1995-01-01). Drilling Mud Rheology and the API Recommended Measurements. *SPE Production Operations Symposium*. Soc. Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/29543-MS>. ISBN 9781555634483
3. Mao H., Qiu Zh., Shen Zh., Huang W.J., *Petrol. Sci. Engng*, **129**, 1–14 (2015).
4. Li M.-Ch., Wu Q., Song K., Qing Y., Wu Y. *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, **7**(8): 5006–5016 (2015).
5. Sadeghalvaad M., Sabbaghi S. *Powder Techn.*, **272**: 113–119 (2015).
6. Kusriani E., Suseno B., Khalil M., Nasruddin, Usman A. *E3S Web of Conferences*. 3rd i-TREC 2018. **67**, 02007 (2018).
7. Cheraghian G., Wu Q., Mostofi M., Li M.-Ch., Afrand M., Sangwai I.S. *Coll. Surfaces A: Physicochem. Engng Aspects*, **555**, 339–350 (2018).
8. Elkatatny S., *Arabian J. Sci. Engng*. <https://doi.org/10.1007/s13369-019-03720-1>
9. Gamal H., Elkatatny S., Basfar S., Al-Majed A. *Sustainability*, **11**, 6714 (2019).
10. Rana A., Khan I., Ali Sh., Saleh T.A., Khan S.A. *Ebefry and Fluids*, **34**(8), 9515–9523 (2020).
11. Muggeridge A., Cockin A., Webb K., Frampton H., Collins J., Moulds T., Salino P. *Phil. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **372**, 20120320 (2006).
12. Rock A., Hincapie R.E., Tahir M., Langanke N., Ganzer L. *Polymers*, **12**(10), 2276 (2020).
13. Clarke A., Howe A.M., Mitchell J., Staniland J.L., Hawkes L.A. *SPE Asia Pacific Enhanced Oil Recovery 1215 Conference*, Aug. 2015. <https://doi.org/10.2118/174654-MS>
14. Jouenne S., Levache B. *J. Rheol.*, **64**, 1295–1313 (2020).
15. Lai N., Qin X., Ye Zh., Peng Q., Zhang Y., Ming Zh. *J. Chem., Art.*, ID 824785 (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/824785>
16. Ding H., Geng J., Lua Y., Zhao Y., Bai B. *Fuel*, **267**, 117098 (2020).
17. Sun X., Zhang Y., Chen G., Gai Zh. *Energies*, **10**, 345 (1–33) (2017).
18. ShamsiJazeyi H., Miller C.A., Wong M.S., Tour J.M., Verduzco R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**(15), 40576 (1–13) (2014).
19. Raffa P., Antonius A., Broekhuis A.A., Picchioni F., *J. Petrol Sci. Engng.*, **145**, 723–733 (2016).
20. Patel J., Borgohain S., Kumar M., Rangarajan V., Somasundaran P., Sen R., *Renewable and Sustainable Energy Review*, **52**, 1539–1558 (2015).
21. Safdel M., Abaz M.A., Daryasafar A., Jamialahmadi M., *Renewable and Sustainable Energy Review*, **74**, 159 (2017).
22. Nikolaeva Ch., Gutierrez T., *Front. Microbiol.*, 17 January 2020. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.02996>
23. Iglauer S., Wu Y., Shuler P., Tang Y., Goddard III W.A., *J. Petroleum Sci. Engng.*, **71**, 23 (2010).
24. Negin C., Ali S., Xie Q., *Petroleum*, **3**(2), 197–211 (2017).
25. Hong Ch.H., Jang Ch.H., Choi H.J., *Polymers*, **7**, 1279–1298 (2015).
26. Hadri F., Guillou S., *Intern. J. Engng Sci. Techn.*, **2**, 6876 (2010).
27. Nesyn G.V., Sunagatullin R.Z., Shibaev V.P., Malkin A.Ya., *J. Petrol. Sci. and Engng*, **161**, 715–725 (2018).
28. Калашиников В.Н. Препринт № 420 Института проблем механики АН СССР. 1989.

29. Eshghinejadfard A., Sharma K. Dominique Thévenin K., *J. Hydrodynamics*, **29**(5): 871–878 (2017).
30. Graham M.D., *Phys. Fluids*, **26**(10), 101301 (2014).
31. Mucharam L., Rahmawati S., Ramadhani R., *Modern Appl. Sci.*, **12**(1), 112–121 (2018).
32. Mohammadtabar M., Sanders R.S., Ghaemi S., *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **283**, 104347 (2020).
33. Dai X., Liu C., Zhao J., Li L., Yin Sh., Liu H., *ACS Omega*, **5**(26), 15931–15935 (2020).
34. Soares E.J., *J. Non-Newton Fluid Mech.*, **276**:104225 (2020).
35. Лусин Ю.В., Сёмин С.Л., Зверев Ф.С., *Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов*, № 3(11), 6–11 (2013).
36. Zhou, Y., Shah, S. N., & Gujar, P.V., *SPE Production & Operations*, **21**(01), 134–141 (2006).
37. Ayegba P.O., Edomwonyi-Otu L.C., Yusuf N., Abubakar A., *Wiley Online Library, Engineering Reports* (2020).
<https://doi.org/10.1002/eng2.12294>
38. Gasljevic K., Aguilar G., Matthys E.F., *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **84**(2–3), 131–148 (1999).
39. Edomwonyi-Otu L.C., Simeoni M., Angeli P., Campolo M., *Niger J. Eng.*, **22**(2): 1–5 (2016).
40. Loyseau X.F., Verdin G., Brown L.D., *J. Pet. Sci. Eng.*, **162**, 1 (2018).
41. Abdul-Hadin A.A., Khadom A.A., *Chinese J. Engng*, Article ID 321908 (2013).
42. Tuan N.A., Mizunuma H., *J. Rheol.*, **57**(6), 1819–1832 (2013).
43. Rodrigues R.K., Silva L.A., Vargas G.G., Loureiro B.V., *J. Surfactants and Detergents*, *Wiley Online Library* (2019).
<https://doi.org/10.1002/jsde.12354>
44. Huang Ch., Lin Y., Li B., Gou J., Wang W., Chen K., Yang X., Zhou H., *Chem. Engng Trans.*, **81**, 1261–1266 (2020).
45. Chai Y., Li X., Geng J., Pan J., Yalong Huang Y., i Jing D., *Coll Polymr Sci.*, **297**(7–8), 1025 (2019).
46. Gu Y., Yu S., Mou J., Wu D., Zheng S., *Materials*, **13**, 444 (2020).
47. Mansourian R., Mousavi S.M. Michaelides E.E., *Appl. Nanoscience* (2020).
<https://doi.org/10.1007/s13204-020-01597-3>
48. Mendes R., Vinay G., Coussot Ph., *Energy Fuels*, **31**, 395 (2017).
49. Dimitriou Ch.J., McKinley G.H., *Soft Matter.*, **10**, 6619 (2014).
50. Mendes R., Vinay G., Ovarlez G., Coussot Ph., *J. Rheol.*, **59**, 703 (2015).
51. Malkin A. Ya., *Thermochimica Acta*, **624**, 82 (2016).
52. Geri M., Venkatesan R., Sambath K., McKinley G.H., *J. Rheol.*, **61**, 427 (2017).
53. Seyyedbagheri H., Mirzayi B., *Energy Fuels*, **31**, 8061 (2017).
54. Geest Ch. van der, Bizotto Guersoni V.C., Merino-Garcia D., Bannwart A.C., *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **247**, 188 (2017).
55. Chala G.T., Sulaiman Sh.A., Japper-Jaafar A., *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **251**, 69–87 (2018).
56. Liu H., Lu Y., Zhang J., *J. Rheol.*, **62**, 527 (2018).
57. Legnani A., Santos T.G.M., Andrade D.E.V., Negrão C.O.R., *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **285**, 104376 (2020).
58. Ragunathan Th., Husin H., Wood C.D., *Appl. Sci.*, **10**(2), 479 (2020).
59. Abedi B., Rodrigues E.C., Souza-Mendes P.R. de, *J. Rheol.*, **64**, 1237 (2020).
60. Kumar L., Paso K., Sjöblom J., *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **223**, 9–19 (2015).
61. Phillips D.A., Forsdyke I.N., McCracken I.R., Ravenscroft P.D., *J. Petrol Sci, Engng*, **77**(3–4), 237 (2011).
62. Liu Zh., Li Y., Wang W., Song G., Lu Zh., Ning Y., *Energy Fuels*, **34** (11), 13350 (2020).
63. Alade O.S., Mahmoud M., Hasan A., Al-Shehri D., Al-Nakhli A., Bataweel M., *Energy Fuels*, **33**, 5538 (2019).
64. Alade O.S., Amjed Hassan A., Mahmoud M., Dhafer Al-Shehri D., Al-Majed A., *ACS Omega*, **5**, 4313 (2020).
65. Yang F., Zhao Y., Sjöblom J., Li C., Paso K.G., *J. Dispersion Sci. Techn.*, **36**(2), 213 (2014).
66. Li N., Mao G., Shi X., Tian S., & Liu, Y., *J. Dispersion Sci. Techn.*, **39**(8), 1165 (2017).
67. Deka B., Sharma R., Mahto V., *J. Petrol. Sci. Engng*, **191**, 107153 (2020).
68. Azeem A., Kumar R., Pal B., Naiya T.K., *J. Petrol. Sci. Techn.*, **38**(3), 185 (2020).
69. Afdhol M.Kh., Hidayat F., Hasibuan R., M. Yudatama Hasibuan M.Y., Siregar Ch.P., *J. Earth and Energy Engng*, **9**(2), 3922 (2020).
70. Marenov B.T., Nadirov K.S., Zhantasov M.K., Nadirov R.K., *Intern. J. Chem Engng, Art.*, Article ID 4195382 (2020).
71. Anisuzzaman S.M., Fong Y.W., *J. Adv. Research in Fluid Mech. Thermal Sci.*, **48**(1), 53 (2018).
72. Yao B., Li Ch., Yang F., Sun G., *Clays and Clay Minerals*, **66**(3), 233 (2018).
73. Alboudwarej H. et al., (всего 21 автор), *Oilfield Rev.*, **18**(2): 34–53 (2006).
74. Malkin A. Ya., Rodionova G., Simon S., Ilyin S.O., Arinina M.P., Kulichikhin V.G., Sjöblom J., *Energy Fuels*, **30**, 9322 (2016).
75. Muñoz J.A.D., Ancheyta J., Castañeda L.C., *Enege Fuels*, 2016, **30**, 8850 (2016).
76. Grannam M.T., Hasan Sh.W., Abu-Jdayil B., Esmail M., *J. Petrol. Sci. Engng*, **81**, 122 (2012).
77. Arinina M., Zuev K., Kulichikhin V., Malkin A., *J. Dispersion Sci. Techn.*, **40**, 1 (2019).
78. Ashrafizadeh S.N., Kamran M., *J. Petrol. Sci. Engng*, **71**(3–4), 205 (2010).
79. Usman U.A., Jimme M.A., *Niger. J. Techn.*, **35**(2), 370 (2016).
80. Kumar Sh., Mahto V., *Petrol. Sci.*, **14**, 372(2017).
81. Zadyмова N.M., Skvortsova Z.N., Transkine V.Yu., Kulikov-Kostyushko F.A., Kulichikhin V.G., Malkin A. Ya., *J. Petrol. Sci. Eng.*, **149**, 522 (2017).
82. Malkin A., Zuev K., Arinina M., Kulichikhin V., *Energy Fuels*, **32**(11), 11991 (2018).
83. Parhamfar M., Bayat Z., Parhamfar M., Hassanshahian M., Hosseini S., *J. Petrol. Environmental Biotechn.*, **8**(2), 1000369 (2018).

84. Yu F., Jiang H., Fan Zh., Xu F., Su H., Li J., *Energy Fuels*, **33**(7), 5961 (2019).
85. Arinina M.P., Zuev K.V., Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya., *ACS Omega*, **5**(27), 16460 (2020).
86. Vidal R.R.L., Desbrières J., Borsali R.B., *Separation Sci. Techn.*, **55**(5), 1 (2020).
87. Abdulredha M.M., Aslina S., Luqman H., Abdullah Ch., *Arab. J. Chem.*, **13**(3), 3403 (2020).
88. Lv X., Fan W., Wang Q., Luo H., *Energy Fuels*, **33**(5), 4053 (2019).
89. Mao J., Liu J., Peng Y., Zhang Zh., Zhao J., *Energy Fuels*, **32**(1), 119 (2018).
90. Ahmed N.S., Nassar A.M. Nasser R.M., *Industrial Lubrication Tribology*, **67**(5), 425 (2015).
91. Martini A., Ramasamy U.Sh., Len M., *Tribology Lett.*, **66**, 58 (2018).
92. Ravensteijn B.G.P. van, Zerdan R.B., Seo D., Cadirov N., Watanabe T., Gerbec J.A., Hawker C.J., Israelachvili J.M., Helgeson M.E., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**(1), 1363 (2019).
93. Sędkak P., Beata Białobrzaska B., Stawicki T., Kostencki P., *Intern. J. Polym. Sci.*, Article ID 9123586 (2017).
94. Ghuzlab Kh.A., Al-Khateeb Gh.G., Qasem Y., *Athens J. Techn. Engng*, **2**, 75–88 (2015).
95. Mose G.Y., Ponnurangam P., *Int. J. Res. Innov. Appl. Sci.*, **III**, 54–58 (2019).
96. Hareru W., Ghebrab T., *Appl. Sci.*, **10**, 1931(2020).
97. Yalçın E., Yılmaz M., Kök B.V., Çeloğlu M.E., *6th Euro. Asphalt & Euro bitume Congr.* 1–3 June 2016, Prague, Czech Rep. (2016).
98. Bai M., *Constr. Build. Mater.*, **150**, 766 (2017).
99. Laukkanen O.-V., Soenen H., Winter H.H., Seppälä J., *Constr. Build. Mater.*, **179**, 348 (2018).
100. Ren Sh., Liu X., Fan W., Wang H., Erkens S., *Materials*, **12**, 3683 (2019).
101. Shan L., Xie R., Wagner N., He H., Liu Y., *Fuel.*, **253**, 1589 (2019).
102. Huang W., Wang D., He P., Long X., Tong B., Tian J., Yu P., *Appl. Sci.*, **9**, 1023 (2019).