

М. А. Силин, Л. А. Магадова, П. К. Крисанова,
М. М. Мухин, А. А. Филатов, С. А. Митюрёв

БЕСХЛОРНЫЙ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИЙ АГЕНТ ДЛЯ ЖИДКОСТЕЙ РАЗРЫВА НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, реология, мицеллообразование, вязкоупругие жидкости, гидроразрыв пласта, легколетучие хлорорганические соединения.

Представлена работа по созданию нового бесхлорного гелеобразующего агента на основе смеси цвиттер-ионного и анионного поверхностно-активных веществ (ПАВ) для жидкостей гидроразрыва пласта (ГРП). Проведен синтез цвиттер-ионного ПАВ на основе отечественного сырья — алкиламидодиметиламинооксида (АЛАДАО). В работе приведены исследования свойств композиций ПАВ, представляющих собой смесь цвиттер-ионного АЛАДАО и анионного ПАВ — сульфанола. Цель работы заключается в изучении синергетического эффекта повышения реологических свойств в водных растворах указанных ПАВ и обосновании возможности их применения в технологиях гидроразрыва пласта (ГРП). Актуальность данных исследований обусловлена необходимостью разработки экологически безопасных промышленных реагентов для технологий нефтегазодобычи, производство которых не предусматривает использование легколетучих хлорорганических соединений (ЛХОС). Показано, что смеси АЛАДАО и сульфанола демонстрируют значительное повышение вязкости и стабильность реологических характеристик в сравнении с водными растворами индивидуального АЛАДАО. В результате исследований установлено оптимальное массовое соотношение смеси (75% АЛАДАО : 25% сульфанола), обеспечивающее максимальные показатели эффективной вязкости системы. Выявлено снижение межфазного натяжения и критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в смеси ПАВ, что подтверждает наличие межмолекулярных взаимодействий между компонентами. Проведен анализ процесса образования смешанных мицеллярных структур ПАВ и подтверждено существование областей различного реологического поведения растворов. Выдвинутые в работе предположения о формировании смешанных мицеллярных структур АЛАДАО:сульфонол в исследуемой композиции подтверждено методами молекулярного моделирования. Результаты открывают перспективы применения разработанной системы в технологиях ГРП взамен традиционных полимерных жидкостей.

М. А. Silin, L. A. Magadova, P. K. Krisanova,
M. M. Muhin, A. A. Filatov, S. A. Mityurev

THE LOC-FREE SURFACTANTS COMPOSITION AS A GELLING AGENT FOR FRACTURING FLUIDS

Keywords: surfactants, rheology, micellization, viscoelastic fluids, hydraulic fracturing, volatile organochloride compounds.

The article presents a work on the creation of a new chlorine-free gelling agent based on a mixture of zwitterionic and anionic surfactants for hydraulic fracturing fluids. A zwitterionic surfactant was synthesized based on domestic raw materials — alkylamidodimethylamine oxide (ALADAO). The work presents studies of the properties of surfactant compositions, which are a mixture of zwitterionic ALADAO and anionic surfactant — sulfonol. The purpose of the work is to study the synergistic effect of increasing the rheological properties in aqueous solutions of these surfactants and to substantiate the possibility of their use in hydraulic fracturing technologies. The relevance of these studies is due to the need to develop environmentally friendly industrial reagents for oil and gas production technologies, the production of which does not involve the use of volatile organochloride compounds (VOCs). It is shown that mixtures of ALADAO and sulfonol demonstrate a significant increase in viscosity and stability of rheological characteristics in comparison with aqueous solutions of individual ALADAO. As a result of the studies, the optimal mass ratio of the mixture was established (75% ALADAO: 25% sulfonol), providing maximum values of the effective viscosity of the system. A decrease in the interfacial tension and critical micelle concentration (CMC) in the surfactant mixture was revealed, which confirms the presence of intermolecular interactions between the components. The process of formation of mixed micellar structures of surfactants was analyzed and the existence of regions of different rheological behavior of solutions was confirmed. The assumptions put forward in the work on the formation of mixed micellar structures of ALADAO:sulfonol in the composition under study are confirmed by molecular modeling methods. The results open up prospects for using the developed system in hydraulic fracturing technologies to replace traditional polymer fluids.

Введение

В настоящее время поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко используются в различных отраслях промышленности, в том числе в одной из ключевых в мире отраслей индустрии — нефтегазовой отрасли.

На современном этапе мирового развития промышленности ПАВ нашли свое применение практически во всех производственных сферах нефтегазового комплекса. ПАВ активно используются в процессах интенсификации нефтегазодобычи, повышении нефтеот-

дачи, при подготовке, транспортировке и хранении углеводородов, а также в широком спектре процессов нефтехимии и нефтепереработки [1-4].

Так, в одном из самых распространенных методов интенсификации добычи углеводородов гидравлическом разрыве пласта (ГРП) ПАВ также нашли широкое применение в качестве компонентов технологических жидкостей [5-7]. Вдобавок ко всему, в условиях постоянно развивающейся экологической повестки XXI-го века и растущего спроса в промышленности на ПАВ остро встает вопрос о создании эффективных реагентов и поиске оптимального пути их синтеза.

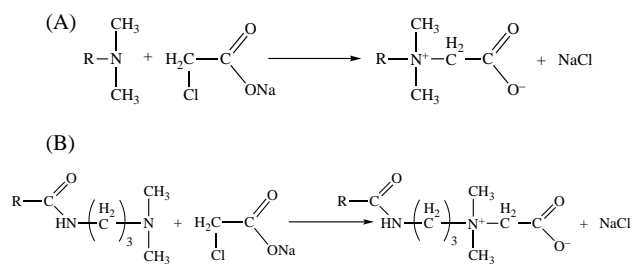
Актуальной задачей на сегодняшний день является разработка и использование водных растворов вязкоупругих поверхностно-активных веществ (ВУПАВ) в качестве жидкостей для гидроразрыва пласта. Вязкоупругие жидкости – это системы, способные одновременно проявлять как упругие, так и вязкостные свойства, а именно: при высокочастотном воздействии они ведут себя как упругие твердые тела, а при низкочастотном – как вязкие жидкости. ВУПАВ в свою очередь способны образовывать в водной среде длинные цилиндрические мицеллы, которые, подобно полимерным цепям, могут переплетаться друг с другом, образуя трехмерные структуры, что и придает водным растворам таких ПАВ вязкоупругие свойства [8].

Кроме того, стоит отметить, что жидкости ГРП на основе водных растворов ВУПАВ имеют ряд преимуществ в сравнении с широко распространенными полимерными жидкостями ГРП, где в качестве гелеобразователей часто используются различные полимеры, такие как гуаровая камедь, гидроксипропилгуар, гидроксипропилцеллюлоза, гидролизованный полиакриламид, ксантановая камедь. При использовании жидкостей для ГРП на основе ВУПАВ не наблюдается коагуляции порового пространства пласта, что, как следствие, благоприятно сказывается на результативности процесса в целом. Помимо этого, в состав данных технологических жидкостей не требуется включать специальные реагенты-деструкторы, поскольку жидкости на основе ВУПАВ способны разрушаться при контакте в пласте с углеводородной фазой. Кроме того, жидкости для ГРП на основе ВУПАВ обладают способностью к обратимой деформации без потери изначальных реологических показателей, так как образование вязкоупругих трехмерных структур обусловлено межмолекулярными (ван-дер-ваальсовыми, гидрофобными) и электростатическими взаимодействиями, а не прочными химическими связями [9].

Известно, что среди всего многообразия химических реагентов яркими представителями ПАВ, которые способны образовывать вязкоупругие системы, являются длинноцепочечные катионные ПАВ, высокомолекулярные соли карбоновых кислот или их смеси, а также амфотерные и цвиттер-ионные ПАВ [10-12].

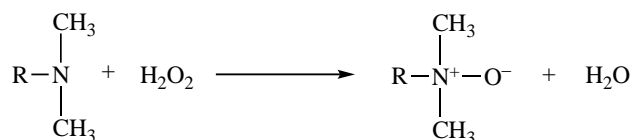
Цвиттер-ионные вещества являются наиболее перспективным представителем ВУПАВ, поскольку они обладают высокой стабильностью реологических свойств в широком диапазоне pH, более устойчивы к минерализации по сравнению с анионными ПАВ и менее склонны к адсорбции на породе в отличие от катионных ПАВ. Широкий класс цвиттер-ионных ПАВ, проявляющих вязкоупругие свойства в водных средах, представлен различными веществами бетаинового типа.

Однако стоит отметить, что применение ПАВ бетаинового типа резко ограничено в связи с использованием в процессе их синтеза легколетучих хлорорганических соединений (ЛХОС). Принципиальные химические реакции синтеза некоторых типов ПАВ бетаинового типа (алкилбетаинов (а), алкиламидобетаинов (б)) выглядят следующим образом.



В настоящее время нормативными документами установлены жесткие требования по содержанию ЛХОС в нефти при приеме в систему трубопроводного транспорта [13]. Данное положение необходимо учитывать, так как при использовании нефтепромысловых реагентов, содержащих в своем составе ЛХОС, возникает риск попадания данных нежелательных соединений в нефть, что в дальнейшем может привести к проблемам по увеличению интенсивности коррозии и образованию отложений на технологическом оборудовании, а также к дезактивации каталитических композиций в процессах переработки нефти и газа [14]. Таким образом, для нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий актуальны вопросы контроля содержания ЛХОС в нефти и установления причин их появления.

Перспективной альтернативой бетаинам может являться другая группа цвиттер-ионных ПАВ, а именно оксиды аминов, в процессе производства которых не применяются ЛХОС, а сами ПАВ такого типа в свою очередь способны обеспечивать вязкоупругие свойства водных растворов. Принципиальная химическая реакция синтеза оксида амина выглядит следующим образом.



Однако стоит отметить, что отсутствие способности к загущению водной среды при малых концентрациях является основным экономическим ограничением для использования цвиттер-ионных ПАВ, в том числе и аминоксидов.

В данной работе исследуются композиции, представляющие собой смесь цвиттер-ионного (оксида амина) и анионного ПАВ (сульфонола), в водных растворах которых проявляется синергетический эффект роста реологических свойств при совместном использовании ПАВ разных типов.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовались следующие ПАВ: синтезированный в РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина алкиламидодиметиламинооксид (АлАДАО) и алкилбензолсульфонат натрия (сульфонол).

Синтез алкиламидодиметиламинооксида осуществлялся в среде изопропилового спирта в течение 5 часов при поддержании температуры в интервале 60-70°C. В качестве окислителя использовался раствор перекиси водорода.

Определение содержания активного вещества осуществлялось при помощи потенциометрического титрования водно-спиртового раствора аминоксида соляной кислотой после предварительного удаления влияния свободного третичного амина реакцией алкилирования с йодистым метилом [15].

Массовую долю аминоксида (ХАО) в процентах вычисляют по формуле (1):

$$X_{AO} = \frac{M \cdot V \cdot 0,5 \cdot 250}{m \cdot 20 \cdot 1000} \cdot 100\% \quad (1)$$

где V – объем раствора 0,5 М соляной кислоты, мл; М – молярная масса аминоксида; m – масса навески продукта, г.

ИК-Фурье спектроскопия

Продукты синтеза в сравнении с исходным сырьем исследовались методом ИК-Фурье спектроскопии с кристаллом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) ZnSe на спектрометре Thermo Scientific Nicolet iS10. Перед анализом проводилось удаление изопропилового спирта и воды из продуктов синтеза под вакуумом на роторном испарителе Labtex IP-1ЛТ. Использование атмосферной перегонки недопустимо, поскольку повышается риск разложения оксида амина при нагревании свыше 80°C.

Реологические исследования

Реологические исследования проводились на реометре M5600 Grace Instrument Rheometer с применением системы двух коаксиальных цилиндров. Оценивалась зависимость эффективной вязкости водных растворов ПАВ при скорости сдвига 100 с⁻¹.

Также в рамках реологических исследований оценивалась ньютоновская вязкость растворов при бесконечно малой скорости сдвига на реометре Anton Paar MCR72, в исследованиях использовалась система двух коаксиальных цилиндров. Исследования осуществлялись при скоростях сдвига от 0,001 до 1000 с⁻¹. Все исследования проводились при 25°C.

Определение межфазного натяжения

Определение межфазного натяжения водных растворов ПАВ на границе с углеводородом осуществлялось с помощью метода вискозности капли (профиля капли) на тензиометре Data Physics OCA 15 Plus. Определение межфазного натяжения методом вискозности капли основано на исследовании геометрических параметров капли, формируемой в объеме другой жидкости, с применением оптических методов. В качестве углеводородной фазы в исследованиях использовался н-октан.

Молекулярное моделирование мицеллярных структур

Для построения мицеллярных структур и оценки их морфологии использовался метод динамики диссипативных частиц (DPD). Расчеты межмолекулярных взаимодействий между фрагментами молекул ПАВ, а также сам процесс моделирования проводился в программном пакете BIOVIA Materials studio 2024.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе работы был осуществлён синтез алкиламидодиметиламинооксида из алкиламидодиметилamina способом, приведенным выше в разделе «Объекты и методы исследования».

Для качественного анализа продукта синтеза использовался метод ИК-Фурье спектроскопии. Полученные результаты анализа продуктов синтеза АлАДАО ИК-Фурье спектроскопии представлены в виде ИК-спектров поглощения на рисунке 1.

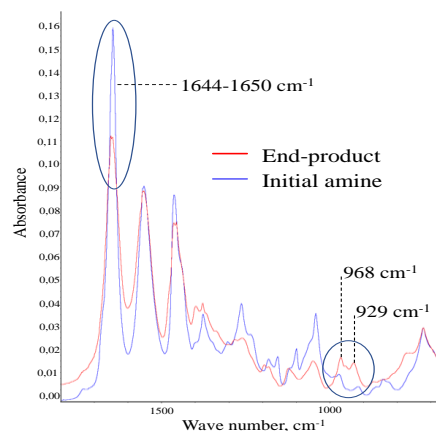


Рис. 1 – ИК-спектры поглощения (1800-650 см⁻¹) исходного реагента и продукта синтеза (после отгона спирта и воды на роторном испарителе)

Fig. 1 – IR absorption spectra (1800-650 cm⁻¹) of the initial reagent and the synthesis product (after distillation of alcohol and water on a rotary evaporator)

В диапазоне волновых чисел 1800-650 см⁻¹ (рисунок 1) на ИК-спектре можно отметить, что в результате синтеза АлАДАО уменьшилась интенсивность пика 1644-1650 см⁻¹, что говорит об уменьшении вклада связи C=O в амидной группе. При этом пики с волновыми числами 968 и 929 см⁻¹ согласно литературным данным можно отнести к связи N→O, а рост их интенсивности говорит об образовании целевого продукта в процессе синтеза [16-17]. Следует отметить, что малая относительная интенсивность пиков 968 и 929 см⁻¹ может свидетельствовать о сниженной конверсии химической реакции.

Анализ продукта синтеза осуществлялся также методом потенциометрического титрования с целью определения количественного содержания АлАДАО в продукте синтеза. По результатам потенциометрического титрования было выявлено, что концентрация АлАДАО в продукте синтеза составляет 36,9%, что согласуется с теоретическими данными [18]. Исходя из полученных результатов можно отметить, что конверсия исходного амина составляет около 80%. Данный показатель несколько ниже представленных в литературных источниках, что, в свою очередь согласуется с результатами ИК-Фурье спектроскопии.

Далее в работе проводились исследования реологических свойств водных растворов синтезированного АлАДАО, а также его смеси с анионным ПАВ сульфатом.

Как известно, у смесей ПАВ мицеллярные растворы характеризуются более высокими показателями реологических свойств в отличие от растворов индивидуальных веществ, что объясняется формированием в системе смешанных мицелл, образованных молекулами разных типов ПАВ. Наличие мицелл смешанного типа в свою очередь обусловлено снижением электри-

ческого отталкивания полярных групп и более сильных гидрофобных взаимодействий алифатических радикалов в молекулах ПАВ [19].

Проведена серия экспериментов по определению эффективной вязкости растворов смеси ПАВ при различных соотношениях АлаДАО и сульфонола. В водных растворах поддерживалась общая концентрация ПАВ 2% масс. Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Эффективная вязкость (η) смешанных водных растворов АлаДАО и сульфонола при скорости сдвига 100 с^{-1} (общая концентрация ПАВ 2% масс.)

Table 1 – Effective viscosity (η) of mixed aqueous solutions of AlADAO and sulfonol at a shear rate of 100 s^{-1} (total surfactant concentration 2% by weight)

Содержание сульфонола в смеси ПАВ, % масс.	0	10	25	40	50
η при 100 с^{-1} , мПа·с	36,2	46,1	118,6	68,5	62,6

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что синергетический эффект в значительном росте эффективной вязкости наблюдается при совместном присутствии АлаДАО и сульфонола в водном растворе. Причем наибольшее значение эффективной вязкости смешанного водного раствора достигается в том случае, когда соотношение АлаДАО : сульфонол составляет 75% : 25% соответственно. Рост вязкости системы при увеличении доли сульфонола в смеси ПАВ вероятно обусловлен образованием смешанных мицелл и увеличением их длины. В смешанных мицеллах молекулы анионного ПАВ способны встраиваться между одноимёнными полярными группами молекул АлаДАО, тем самым уменьшая их электростатическое отталкивание. Экранирование электростатического отталкивания полярных групп молекул АлаДАО приводит к более плотной упаковке молекул ПАВ в мицелле, что является благоприятным фактором в образовании длинных цилиндрических мицелл в растворе.

Последующее падение вязкости раствора с увеличением доли сульфонола в смеси (выше 25%) может быть связано с более полным экранированием электростатического отталкивания между заряженными гидрофильными группам ПАВ, в условиях которого возможно перегруппировка цилиндрических мицелл ПАВ в разветвлённый вид [20]. Разветвление цилиндрических мицелл с неизменной общей длиной мицеллярной цепи в свою очередь сопровождается снижением центров топологических зацеплений, и как следствие падением реологических свойств и структурированности системы.

В рамках изучения процесса формирования смешанных мицеллярных систем и изменения свойств данной системы в зависимости от соотношения используемых ПАВ в работе были проведены исследования по определению межфазного натяжения и ККМ водных растворов индивидуальных АлаДАО и сульфонола, а также их смеси в соотношении 75% : 25% соответственно.

По результатам данных исследований были определены ККМ как для индивидуальных ПАВ, так и для смесей ПАВ: ККМ (АлаДАО) = 0,0050% масс., ККМ (сульфонол) = 0,0096 % масс., ККМ (АлаДАО + сульфонол) = 0,0023% масс. Стоит отметить, что смесь АлаДАО + сульфонол характеризуется наименьшим значением ККМ. Наблюдаемое снижение ККМ у смеси АлаДАО + сульфонол в сравнении с растворами этих ПАВ, взятых в отдельности, подтверждает наличие межмолекулярных взаимодействий между ПАВ различных типов. Молекулы АПАВ встраиваются в межфазный поверхностный слой, образованный молекулами цвиттер-ионного ПАВ, снижая электростатическое отталкивание между ними. В результате формирования более плотного адсорбционного слоя молекул ПАВ на границе раздела фаз и наблюдается синергетический эффект в снижении межфазного натяжения в системе.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение мицеллярных растворов смеси АлаДАО и сульфонола на основе характера изменения эффективной вязкости при широком диапазоне скорости сдвига (от бесконечно малой скорости сдвига $0,001 \text{ с}^{-1}$ до 1000 с^{-1}) от общей концентрации ПАВ в водных растворах. Также для сравнения была проведена серия опытов с водным раствором АлаДАО без введения сульфонола. Полученные зависимости вязкости исследуемых растворов от скорости сдвига представлены на рис. 2-3.

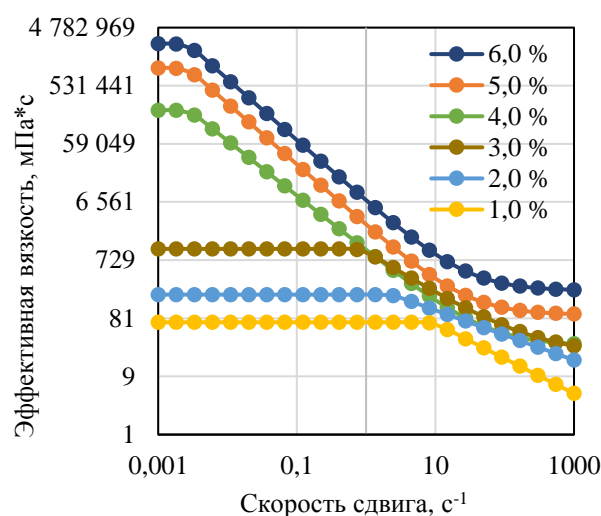


Рис. 2 – Кривые вязкости водного раствора смеси АлаДАО и сульфонола (массовое соотношение оксид амина / сульфонол = 75% / 25%)

Fig. 2 – Viscosity of an aqueous solution of a mixture of AlADAO and sulfonol (mass ratio of amine oxide / sulfonol = 75% / 25%)

Исследования проводились на реометре Anton Paar MCR72. Полученные экспериментальные данные описываются уравнением Каро-Яшида, которое представлено в формуле 2.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{(1 + (\lambda \dot{\gamma})^{p_1})^{\frac{1-p_1}{p_1}}} + \eta_\infty \quad (2)$$

где λ – время релаксации; p_1 и p – коэффициенты уравнения, характеризующие поведение исследуемой жид-

кости при воздействии напряжения сдвига; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига; η_{∞} – вязкость при бесконечно большой скорости сдвига; η_0 – ньютоновская вязкость при бесконечно малой скорости сдвига.

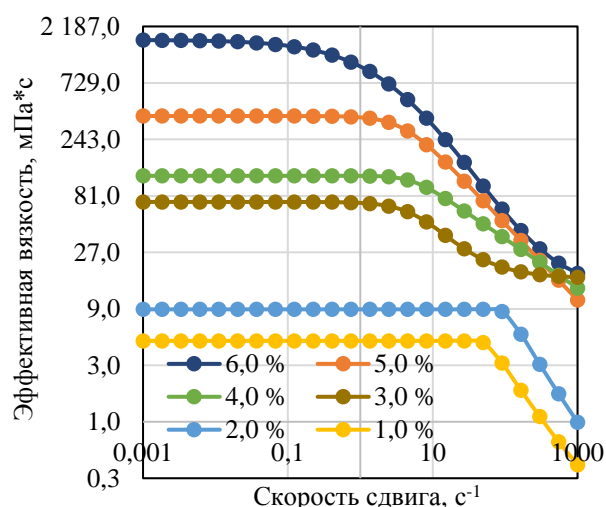


Рис. 3 – Кривые вязкости водного раствора АЛАДАО

Fig. 3 – Viscosity of an aqueous solution of AlADAO

Стоит отметить, что водные растворы смеси АЛАДАО и сульфанола также характеризуются значительно большими показателями нулевой вязкости (на несколько порядков), чем растворы АЛАДАО без добавки сульфанола при тех же общих концентрациях ПАВ в системе.

Экспериментальные данные (рисунки 4-5) позволяют получить зависимость ньютоновской (нулевой) вязкости при бесконечно малой скорости сдвига от общей концентрации ПАВ в растворе и рассмотреть данные системы в рамках мицеллярных моделей Кейтса для вязкоупругих растворов ПАВ, для подтверждения синергетических взаимодействий в системе цвиттер-ионное и анионное ПАВ.

Модель Кейтса для вязкоупругих растворов описывает динамические процессы самоорганизации и разрушения в мицеллярных растворах ПАВ. Трехмерная сетка цилиндрических мицелл ПАВ в растворе схожа по структуре и свойствам с растворами полимеров. Находясь в тепловом равновесии со своими мономерами мицеллы как обратимо разрушаются, так и восстанавливаются, что приводит к образованию широкого распределения размеров и форм мицелл в системе. В своей модели Кейтс выделяет понятия времени рептации и жизни мицелл. Время рептации – период времени, за которое мицелла диффундирует через трубку, образованную другими мицеллами. Время жизни соответствует временному отрезку между двумя разрывами мицеллы. Стоит отметить, что чем длиннее мицелла, тем чаще она претерпевает процессы разрыва и сборки. Кейтс в своих работах в зависимости от скорости диффузии и процесса обратимых разрушений выделял два реологических типа мицеллярных цепей [21]. Первый тип «неразрывных» мицеллярных цепей, время жизни которых существенно больше времени их рептации. Такие мицеллы характеризуются достаточной небольшой длиной. В случае же, когда

время жизни значительно меньше времени рептации в системе преобладают «живые» длинные мицеллярные цепи, которые многократно разрушаются и восстанавливаются в процессе рептации.

Для обоих случаев Кейтсом были получены концентрационные зависимости ньютоновской вязкости от концентрации ПАВ в растворе – для «неразрывных» мицелл $\eta_0 = C^5$, для «живых» мицелл $\eta_0 = C^{3.25-3.5}$.

В работе [22] описывался переход от одного реологического режима к другому при повышении концентрации ПАВ в растворе. При низкой концентрации наблюдалась область «неразрывных» коротких мицелл, при повышении концентрации переход в область «живущих» мицелл, характеризующихся большей мицеллярной длиной.

Концентрационные зависимости ньютоновской вязкости от содержания ПАВ для растворов смеси АЛАДАО и сульфанола при их соотношении 75:25, соответствующем максимальной вязкости в системе, и для раствора индивидуального АЛАДАО представлены на рисунке 4.

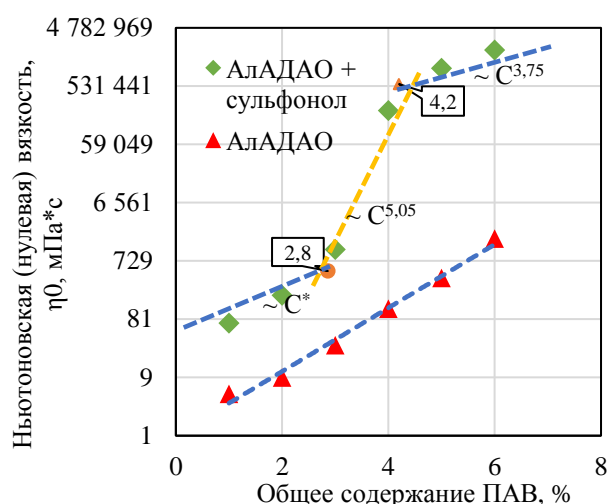


Рис. 4 – Концентрационные зависимости η_0 водного раствора композиции АЛАДАО и сульфанола (в соотношении 75 и 25% в смеси соответственно), а также водного раствора АЛАДАО

Fig. 4 – Concentration dependences η_0 of an aqueous solution of the AlADAO composition and sulfonol (in a ratio of 75 and 25% in the mixture, respectively), as well as an aqueous solution of AlADAO

На графике зависимости нулевой вязкости для растворов смеси АЛАДАО и сульфанола явно можно выделить три участка с различным реологическим поведением.

При общей концентрации ПАВ до 2,86% масс. не наблюдается резкого роста вязкости системы, что может соответствовать разбавленному режиму в мицеллярной системе. В данном режиме смешанные мицеллы не переплетаются друг с другом [21]. При дальнейшем росте концентрации ПАВ выше 2,86% наблюдается резкое увеличение вязкости системы, что соответствует переходу в полуразбавленный режим, где смешанные мицеллы начинают переплетаться и обра-

зуют более сложные трехмерные мицеллярные структуры. Стоит отметить, что в области концентраций ПАВ > 2,86% масс. можно выделить два участка с различными степенными зависимостями нулевой вязкости от концентрации ПАВ. В диапазоне концентраций ПАВ от 2,86 до 4,2 % вязкость изменяется пропорционально концентрации в степени 5,05. Данный показатель степени близок к величине, соответствующей системе «неразрывных» мицеллярных цепей [21]. В данной области мицеллы являются еще достаточно короткими и образуют систему с небольшим количеством зацеплений. При концентрации ПАВ выше 4,2% масс. нулевая вязкость изменяется пропорционально $C^{3,75}$, что соответствует режиму «живущих» длинных цилиндрических мицелл.

В случае раствора АлАДАО без добавления сульфонола не наблюдается реологических переходов в зависимости нулевой вязкости от концентрации ПАВ, что свидетельствует об отсутствии формирования сложных мицеллярных структур в данном растворе.

Таким образом, показано, что в водных растворах смеси АлАДАО и сульфонола при увеличении общей концентрации ПАВ происходит формирование различных сложных пространственных мицеллярных структур, в отличие от раствора АлАДАО без введения сульфонола.

В целях подтверждения образования смешанных мицеллярных структур в системе АлАДАО и сульфонола, для исследуемых составов проведено грубозернистое молекулярное моделирование, с помощью которого можно определить морфологию образующихся мицелл. Подробные методы расчета и способы получения моделей изложены в работах [23-25]. Результаты моделирования для растворов АлАДАО и его смеси с сульфонолом в соотношении 75:25 соответственно представлены на рисунке 5.

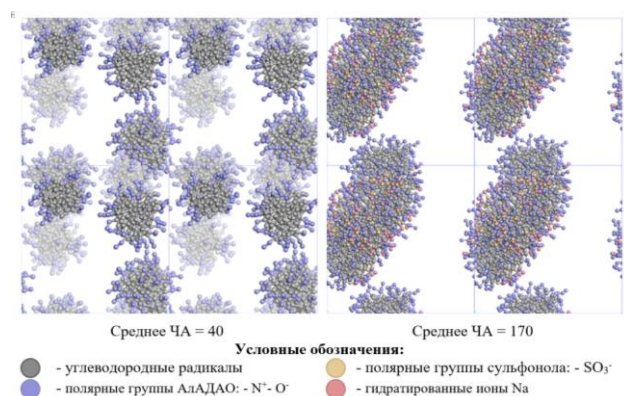


Рис. 5 – Результаты моделирования для систем аминоксида (слева) и аминоксида в смеси с сульфонолом (справа) (ЧА – число агрегации в мицелле)

Fig. 5 – Simulation results for the systems of amine oxide (left) and amine oxide mixed with sulfonol (right) (NA – aggregation number in the micelle)

Для упрощения восприятия визуализация в результатах моделирования молекулы воды отсутствует. Как видно из полученных результатов (рисунок 5), в системе образуются прямые мицеллы ПАВ, так как полярные компоненты ПАВ составляют внешнюю оболочку мицелл из-за наибольшего сродства к водной

среде. Как можно увидеть на рисунке справа, в случае смеси аминоксида и сульфонола образуется смешенная мицеллярная система. Сами мицеллы принимают цилиндрическую форму, а число агрегации значительно больше для таких систем (ЧА = 170) в сравнении с мицеллярным раствором индивидуального аминоксида. Данные числа агрегации, как правило, характерны для систем с более высокими значениями вязкоупругости.

Заключение

В работе был успешно проведен синтез бесхлорного цвиттер-ионного поверхностно-активного вещества алкиламидодиметиламинооксида (АлАДАО) из отечественного сырья.

Исследованы реологические свойства водных растворов АлАДАО, а также его смесей с анионным ПАВ сульфонолом. В смешанных мицеллярных растворах цвиттер-ионного и анионного ПАВ выявлен синергетических эффект в росте реологических свойств и снижении поверхностного натяжения. Выявлено оптимальное соотношение АлАДАО:сульфонола в системе, которая характеризуется наилучшими показателями реологических свойств.

Формирование сложных мицеллярных систем, образованных смешанными мицеллами АлАДАО и сульфонола, также подтверждены результатами молекулярного моделирования.

Проведенные исследования показали, что в перспективе системы, загущенные оксидом амина в смеси с АПАВ, смогут найти практическое применение в качестве жидкостей ГРП и выступить альтернативой уже применяемым в данной технологии полимерным составам.

Работа выполнена в рамках программы развития ИЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты».

Литература

1. Л. П. Семихина, Е. А. Карелин, А. М. Пашнина, Л. А. Пимнева, О. В. Андреев, Д. В. Смихин, Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР, **2**, 91-104 (2020). DOI: 10.5510/OGP20200200435.
2. К. И. Бабицкая, И. В. Царьков, В. В. Коновалов, Нефтепромысловое дело, **8**, 31-34 (2016).
3. Р. Р. Фазулзянов, А. А. Елпидинский, А. А. Гречухина, Вестник Казанского технол. ун-та, **10**, 14, 169-172 (2011).
4. И. И. Мухаматдинов, И. Н. Галимуллин, Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, **2**, 33-37 (2017).
5. А. И. Шипилов, Е. В. Крутихин, О. Ш. Гоголишвили, Нефтепромысловое дело, **5**, 605, 17-23 (2019). DOI: 10.30713/0207-2351-2019-5(605)-17-23.
6. М. А. Силин, Л. А. Магадова, Д. Н. Малкин, П. К. Крисанова, В. А. Крашевникова, Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И. М. Губкина, **1**, 298, 142-154 (2020). DOI: 10.33285/2073-9028-2020-1(298)-142-154.
7. A. Telin, L. Lenchenkova, R. Yakubov, K. Poteshkina, P. Krisanova, A. Filatov, A. Stefantsev, Gels, **9**, 8, 609 (2023). DOI: 10.3390/gels9080609.
8. Б. Р. Вагапов, Д. А. Курышов, Н. Ю. Башкирцева, Вестник Технологического университета, **18**, 20, 53-56 (2015).
9. А. В. Шибяев, О. А. Караськая, Природа, **2**, 1134, 9-17 (2010).
10. W. Chen, H. Yan, Y. Xiaowu, L. Zhigang, C. Feng, L. Peizhi, W. Jiangtao, L. Meng, Нефтехимия, **62**, 6, 847-858 (2022). DOI: 10.31857/S0028242122060077.

11. А. А. М. Расулов, А. А. Альмунтасер, Р. Р. Мингазов, Н.Ю. Башкирцева, Л.Ш. Сибгатуллина, Вестник технол. ун-та, **18**, 9, 85-88 (2015).
12. А. Л. Квятковский, В. С. Молчанов, О. Е. Филиппова, Высокомолекулярные соединения. Серия А, **61**, 2, 180-192 (2019). DOI: 10.1134/S2308112019020081.
13. ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия.
14. С. А. Козлов, Д. А. Фролов, Е. П. Кузьмина, А. С. Кириллов, В. В. Коновалов, П. В. Склоев, Н. И. Алексеева, Нефтепромысловое дело, **5**, 605, 64-69 (2019). DOI: 10.30713/0207-2351-2019-5(605)-64-69.
15. Д. А. Меркулов, Комплексоны и ПАВ в средствах бытовой химии. Удмуртский университет, Ижевск, 2013. 111 с.
16. B. Wang, L. Liu, C. Zheng, H. Lu, Journal of Dispersion Science and Technology, **39**, 4, 539-547 (2017). DOI: 10.1080/01932691.2017.1334212.
17. J. Chen, X. Tan, B. Fang, B. Liu, H. Gao, K. Li, L. Yu, K. Xu, Y. Lu, X. Qiu, Journal of Surfactants and Detergents, **25**, 5, 601-612 (2022). DOI: 10.1002/jsde.12606.
18. J. Hao, H. Hoffmann, K. Horbaschek, Langmuir, **17**, 14, 4151-4160 (2001). DOI: 10.1021/la0017779.
19. Д. А. Курышов, Н. Ю. Башкирцева, И. Н. Дияров, Вестник Казанского технол. ун-та, **4**, 260-267 (2009).
20. В. С. Молчанов, О. Е. Филиппова, Коллоидный журнал, **71**, 2, 249-255 (2009).
21. Д. А. Курышов. Дисс. канд. хим. Наук, Казан. гос. технол. ун-т, Казань, 2009. 146 с.
22. J. A. Shashkina, O. E. Philippova, Y. D. Zaroslov [et al.], Langmuir, **21**, 4, 1524-1530 (2005). DOI: 10.1021/la0482756.
23. E. E. Hasanov, R.A. Rahimov, G.A. Ahmadova, S.A. Muradova, A.V. Gurbanov, Journal of Molecular Liquids, **411**, 125766 (2024). DOI: 10.1016/j.molliq.2024.125766.
24. R. Mao, M.-T. Lee, A. Vishnyakov, A.V. Neimark, The Journal of Physical Chemistry B, **119**, 35, 11673-11683 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b05630.
25. A. Vishnyakov, M. T. Lee, A. V. Neimark, The journal of physical chemistry letters, **4**, 5, 797-802 (2013). DOI: 10.1021/jz400066k.
6. M. A. Silin, L. A. Magadova, D. N. Malkin, P.K. Krisanova, V.A. Krashevnikova, Trudy Rossijskogo gosudarstvennogo universiteta nefti i gaza imeni I.M. Gubkina, **1**, 298, 142-154 (2020). DOI: 10.33285/2073-9028-2020-1(298)-142-154.
7. A. Telin, L. Lenchenkova, R. Yakubov, K. Poteshkina, P. Krisanova, A. Filatov, A. Stefantsev, Gels, **9**, 8, 609 (2023). DOI: 10.3390/gels908060.
8. B. R. Vagapov, D. A. Kuryashov, N. Yu. Bashkirceva, Herald of Technological University, **18**, 20, 53-56 (2015).
9. A. V. Shibaev, O. A. Karabel'skaya, Priroda, **2**, 1134, 9-17 (2010).
10. W. Chen, H. Yan, Y. Xiaowu, L. Zhigang, C. Feng, L. Peizhi, W. Jiangtao, L. Meng, Petroleum Chemistry, **62**, 6, 847-858 (2022). DOI: 10.31857/S0028242122060077.
11. А. А. М. Расулов, А. А. Ал'мунтасер, Р. Р. Мингазов, Н.Ю. Башкирцева, Л.Ш. Сибгатуллина, Herald of Technological University, **18**, 9, 85-88 (2015).
12. А. Л. Квятковский, В. С. Молчанов, О. Е. Филиппова, Polymer Science, Series A, **61**, 2, 180-192 (2019). DOI: 10.1134/S2308112019020081.
13. ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия.
14. С. А. Козлов, Д. А. Фролов, Е. П. Кузьмина, А. С. Кириллов, В. В. Коновалов, П. В. Склоев, Н. И. Алексеева, Нефтепромысловое дело, **5**, 605, 64-69 (2019). DOI: 10.30713/0207-2351-2019-5(605)-64-69.
15. Д. А. Меркулов, Комплексоны и ПАВ в средствах бытовой химии. Удмуртский университет, Ижевск, 2013. 111 с.
16. B. Wang, L. Liu, C. Zheng, H. Lu, Journal of Dispersion Science and Technology, **39**, 4, 539-547 (2017). DOI: 10.1080/01932691.2017.1334212.
17. J. Chen, X. Tan, B. Fang, B. Liu, H. Gao, K. Li, L. Yu, K. Xu, Y. Lu, X. Qiu, Journal of Surfactants and Detergents, **25**, 5, 601-612 (2022). DOI: 10.1002/jsde.12606.
18. J. Hao, H. Hoffmann, K. Horbaschek, Langmuir, **17**, 14, 4151-4160 (2001). DOI: 10.1021/la0017779.
19. Д. А. Курышов, Н. Ю. Башкирцева, И. Н. Дияров, Вестник Казанского технологического университета, **4**, 260-267 (2009).
20. В. С. Молчанов, О. Е. Филиппова, Коллоидный журнал, **71**, 2, 249-255 (2009).
21. Д. А. Курышов. Дисс. PhD (chemical sci.), Казан. гос. технол. ун-т, Казань, 2009. 146 с.
22. J. A. Shashkina, O. E. Philippova, Y. D. Zaroslov [et al.], Langmuir, **21**, 4, 1524-1530 (2005). DOI: 10.1021/la0482756.
23. E. E. Hasanov, R.A. Rahimov, G.A. Ahmadova, S.A. Muradova, A.V. Gurbanov, Journal of Molecular Liquids, **411**, 125766 (2024). DOI: 10.1016/j.molliq.2024.125766.
24. R. Mao, M.-T. Lee, A. Vishnyakov, A.V. Neimark, The Journal of Physical Chemistry B, **119**, 35, 11673-11683 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b05630.
25. A. Vishnyakov, M. T. Lee, A. V. Neimark, The journal of physical chemistry letters, **4**, 5, 797-802 (2013). DOI: 10.1021/jz400066k.

References

1. L. P. Semihina, E. A. Karelin, A. M. Pashnina, L.A. Pimneva, O.V. Andreev, D.V. Smihin, SOCAR Proceedings, **2**, 91-104 (2020). DOI: 10.5510/OGP20200200435.
2. K. I. Babickaya, I. V. Car'kov, V. V. Kononov, Neftpromyslovoe delo, **8**, 31-34 (201).
3. R. R. Fazulzyanov, A. A. Elpidinskij, A. A. Grechuhina, Herald of Technological University, **10**, 14, 169-172 (2011).
4. I. I. Muhamatdinov, I. N. Galimullin, Neftepromyslovoe delo, **2**, 33-37 (2017).
5. A. I. Shipilov, E. V. Krutihin, O. Sh. Gogolishvili, Neftpromyslovoe delo, **5**, 605, 17-23 (2019). DOI: 10.30713/0207-2351-2019-5(605)-17-23.
6. M. A. Silin – д-р хим. наук, проф., зав. каф. технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, silin.m@gubkin.ru; Л. А. Магадова – д-р тех. наук, доцент, профессор той же кафедры, magadova.l@gubkin.ru; П. К. Крисанова – канд. тех. наук, доцент той же кафедры, krisanova.p@gubkin.ru; М. М. Мухин – канд. тех. наук, доцент той же кафедры, mmm.himeko@gmail.com; А. А. Филатов – ассистент той же кафедры, filatov.a@gubkin.ru; С. А. Митюрёв – магистрант, НИУ «Высшая школа экономики», savelymzh@gmail.com.

© М. А. Силин – д-р хим. наук, проф., зав. каф. технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, silin.m@gubkin.ru; Л. А. Магадова – д-р тех. наук, доцент, профессор той же кафедры, magadova.l@gubkin.ru; П. К. Крисанова – канд. тех. наук, доцент той же кафедры, krisanova.p@gubkin.ru; М. М. Мухин – канд. тех. наук, доцент той же кафедры, mmm.himeko@gmail.com; А. А. Филатов – ассистент той же кафедры, filatov.a@gubkin.ru; С. А. Митюрёв – магистрант, НИУ «Высшая школа экономики», savelymzh@gmail.com.

© M. A. Silin – doctor of sciences (chemical sci.), head of the department of technology of chemicals for oil and gas Industry, National University of Oil and Gas «Gubkin University», silin.m@gubkin.ru; L. A. Magadova – doctor of sciences (chemical sci.), professor of the same department, magadova.l@gubkin.ru; P. K. Krisanova – PhD (technical sci.), associate professor of the same department, krisanova.p@gubkin.ru; M. M. Muhin – PhD (technical sci.), associate professor of the same department, mmm.himeko@gmail.com; A. A. Filatov – assistant of the same department, filatov.a@gubkin.ru; S. A. Mityurev – master-student, HSE University, savelymzh@gmail.com.

Дата поступления рукописи в редакцию – 28.08.25.

Дата принятия рукописи в печать – 25.12.25.