

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ
ЗАИМСТВОВАНИЯ

и.о. заведующего кафедрой
канд.техн.наук, доцент

 Г.Н. Шигабаева

«05» сентября 2017 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ
АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОРБЦИИ
КОМПОНЕНТОВ АПАВ НА КЕРНЕ

04.04.01 Химия


Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнила работу
Студентка 2 курса
очной формы обучения



Прокопьева
Дарья
Вадимовна

Научный руководитель
К.х.н., доцент



Третьяков
Николай
Юрьевич

Рецензент
к.х.н., доцент
кафедры неорганической
и физической химии



Нестерова
Наталья
Владимировна

Тюмень 2017

Реферат

С. 63, рис. 36, табл. 13, библи. 74.

Изучен процесс адсорбции сложной многокомпонентной система ПАВ для АСП/СП-защиты на керновом материале Суторминского месторождения методом масс-спектрометрии.

Ключевые слова: изотерма адсорбции, поверхностно-активное вещество, масс-спектрометрия, метод определения концентрации, нефтедобыча, импортозамещение.

Keywords: Adsorption isotherm, surfactant, mass spectrometry, concentration determination methods, oil production, import substitution.

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1. ПАВ и их применение.....	9
1.2. Роль ПАВ в ASP-защитной.....	10
1.3. Адсорбция.....	11
1.3.1. Влияние минералогического состава породы на величину адсорбции 12	
1.3.2. Методы изучения адсорбции.....	13
1.3.3. Изотермы адсорбции.....	14
1.3.4. Модели адсорбции.....	17
1.4. Определение концентрации ПАВ в растворах.....	19
1.4.1. Двухфазное титрование ПАВ.....	20
1.4.2. Фотометрический метод определения ПАВ.....	20
1.4.3. Титрование с использованием ИСЭ.....	20
1.4.4. ИК-спектроскопия в анализе ПАВ.....	21
1.4.5. Использование ЯМР спектров для определения ПАВ.....	21
1.4.6. Хроматографические методы в анализе ПАВ.....	22
1.4.7. Масс-спектрометрия.....	25
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	31
2.1. Реактивы и оборудование.....	31
2.2. Объекты исследования.....	32
2.3. Методика исследования.....	34
2.3. 1. Эксперимент по адсорбции.....	34
2.3. 2. Определение концентрации ПАВ.....	35
2.3. 3. Анализ изотерм адсорбции.....	37
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ.....	38
3.1 Изотермы адсорбции.....	Ошибка! Закладка не определена.
3.1.1 Изотермы Ленгмюра.....	Ошибка! Закладка не определена.
3.1.2 Изотермы Фрейндлиха.....	Ошибка! Закладка не определена.

3.2	Расчетные константы.....	Ошибка! Закладка не определена.
	ВЫВОДЫ.....	39
	СПИСКО ЛИТЕРАТУРЫ.....	41
	ПРИЛОЖЕНИЯ.....	49

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АБС - алкилбензосульфат

АПАВ – анионные поверхностно-активные вещества

ВЭЖХ – высоко-эффективная жидкостная хроматография

ГХ – газовая хроматография

ДМД – диодно-матричный детектор

ИК – инфракрасная область

ИПВ – имитация пластовой воды

КПАВ – катионные поверхностно-активные вещества

ККМ – критическая точка мицеллообразования

КТТ – конечная точка титрования

МС – масс-спектрометрия

НПАВ – неионогенные поверхностно-активные вещества

ОФ ВЭЖХ – обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПНП – повышение нефтеотдачи пласта

ТСХ – тонкослойная хроматография

УФ – ультрафиолетовая область

ЦХП – цетилпиридиния хлорид

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс

ASP – щелочь-ПАВ-полимер (alkaline-surfactant-polymer)

ESI – электроспрей ионизация

IFT – межфазное натяжение (interfacial tension)

TIC – total ions concentration

ВВЕДЕНИЕ

Одной из сфер применения ПАВ в промышленности является включение их в состав вытесняющих агентов для использования в третичных методах ПНП, что позволяет уменьшить остаточную нефтенасыщенность горных пород.

После процесса заводнения остаточная нефть в пласте находится в виде изолированной фазы в форме нефтяных капель (около 70% от исходного содержания нефти в пласте), которые удерживаются в ловушке капиллярными силами. Метод повышения нефтеотдачи, так называемый щелочно-ПАВ-полимерное (ASP) заводнение, показал эффективное уменьшение неподвижной остаточной нефти за счет снижения межфазного натяжения и относительной подвижностью между нефтяной и водной фазами в лабораторных и полевых экспериментах [1].

Для проведения успешного извлечения нефти методом ASP-заводнения, жидкость вытеснения должна соответствовать следующим пунктам:

1. Достигать и поддерживать сверхнизкое межфазное натяжение в течение всего процесса.
2. Улучшать подвижность микроэмульсии и макроскопическую фильтрацию.
3. Должна быть совместима с раствором и пластовой водой, предотвращать осаждение ПАВ в присутствии высокой концентрации двухвалентных катионов.
4. Иметь низкое значение адсорбции ПАВ на поверхности породы.
5. Раствор ПАВ и полимера должны быть совместимы для минимизации осаждения, комплексообразования и удерживания [2,3].

В лаборатории ЦКП ТюмГУ была проведена комплексная работа по договору с ПАО «Газпром нефть» № СТО-048/16Р/3п/00281-16 от 06.10.2016 «Разработка, синтез и тестирование промышленных образцов ПАВ с ЕО/РО производными российского производства для проведения ПАВ-полимерного

заводнения пласта АС11 Западно-Салымского месторождения и ТОП 10 месторождений ПАО «Газпром нефть». Согласно требованиям технического задания состав для ASP-заводнения подбирался, следуя вышеуказанным 5-ти требованиям. В магистерской работе более подробно будет рассмотрен пункт 4.

Для оптимизации ASP-состава (щелочь-ПАВ-полимер) необходимо оценить адсорбцию ПАВ на поверхности породы, так как после закачки и продвижения в пласте количество ПАВ, входящего в ASP-состав, способен сорбироваться на горной породе. Снижение концентрации ПАВ может привести к уменьшению технологической и экономической эффективности.

Существует множество методик, которые позволяют оценить концентрацию ПАВ в растворе. Для большинства методик характерно определение суммарной концентрации ПАВ в растворе, однако этого недостаточно, так как ПАВ имеет сложное строение, и его растворы представляют собой многокомпонентную систему. Большинство ПАВ синтезируют из природного сырья (жиры и масла, нефтяные фракции), в связи с этим товарные формы представляют собой многокомпонентные системы, состоящие из гомологических рядов ПАВ, примесей побочных продуктов и исходных веществ. Таким образом, установление качественного и количественного состава ПАВ, входящих в специальные составы, является трудной аналитической задачей.

Цель работы:

Необходимо провести исследования по адсорбции, чтобы учесть динамику изменения концентрации ПАВ в зависимости от его гомологического состава.

Задачи работы:

1. Подобрать условия ионизации для получения масс-спектров ПАВ.

2. Проведение сорбционных экспериментов в статических условиях с моделированием пластовых параметров.
3. Определения величины адсорбции компонентов АПАВ на поверхности керна, отобранного с разных интервалов Суторминского месторождения.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. ПАВ и их применение

Поверхностно-активные вещества - уникальный класс химических соединений. Они могут радикально изменять поверхностные и межфазные свойства, а также имеют способность к солюбилизации. Именно эти свойства определяют ПАВ как вещества-модификаторы: смачиваемости, детергентности, стабилизации дисперсий (пены и эмульсии) или дестабилизации. ПАВ имеет широкий диапазон направлений их применения, таких как: сельское хозяйство, научные исследования, бытовая химия, пищевой промышленности, добыча, транспорт, подготовка и переработка нефти, газа и газоконденсата.

Молекулы поверхностно-активных веществ обладают дипольным строением. Это значит, что одновременно они содержат полярную группу (голову) и неполярный углеводородный радикал (хвост).

Общепринято подразделять ПАВ на (Рис. 1.):

- Катионные;
- Анионные;
- Неионные;
- Цвиттер-ионные (амфотерными).



Анионактивные	Катионактивные	Неионогенные	Амфотерные
Сульфонаты Сульфаты Карбоксилаты Фосфаты	Четвертичные органические аммониевые соединения, Пиридин, Имидазолин, Пиперидин, Сульфониевые соединения	Алкил-, Алкил-арил-, ацил-, ациламиндо-, ацил-аминполигликоль и полиоловые эфиры Алконоламиды	Аминокарбоксилые кислоты

Рис. 1. Классификация ПАВ по их активной форме [4].

1.2. Роль ПАВ в ASP-заводнении

По подбору ПАВ для ASP системы посвящено много работ [5-10]. Также экспериментально доказано, что метод химического заводнения увеличивает коэффициент нефтеизвлечения на 15-20%

Роль ПАВ заключается в снижении поверхностного натяжения между нефтью и водой, что способствует мобилизации нефти в поровом пространстве горной породы. Для поддержания подвижности нефти значение ИГТ должно быть снижено на 4 порядка до 10^{-3} мН/м. Добавление щелочей и карбоната натрия снижает адсорбцию на поверхности породы [11,12]. Это уменьшает расход дорогостоящих ПАВ.

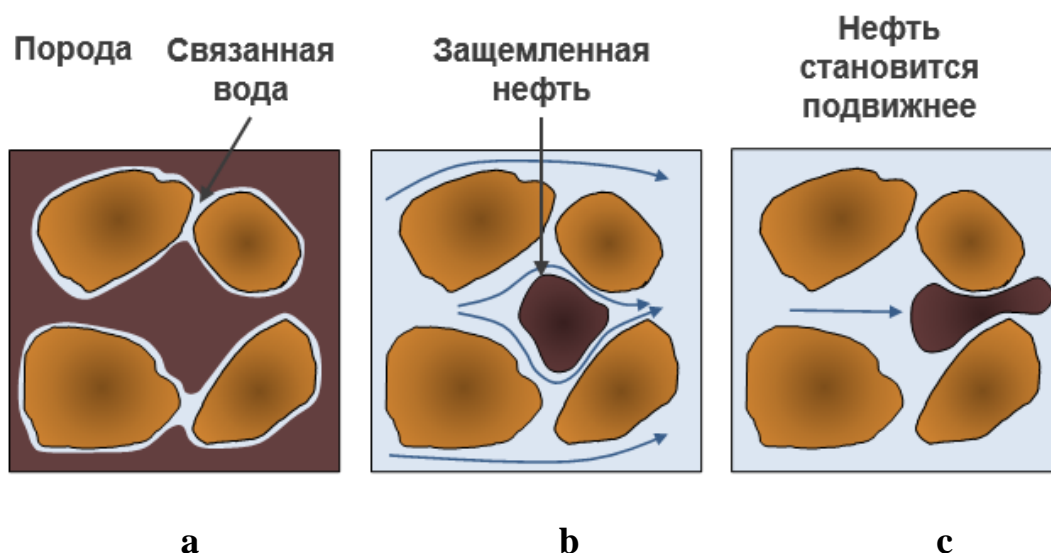


Рис. 2. Иллюстрация механизма действия ПАВ на преодоление капиллярных сил:

- а – нефть в поровом пространстве;
- б – нефть после заводнения;
- в – нефть после ASP-заводнения.

1.3. Адсорбция

Согласно экспериментальным наблюдениям адсорбция ПАВ в общем случае увеличивается с увеличением содержания концентрации соли или ростом концентрации двухвалентных ионов [13]. Высокая ионная сила может увеличивать сорбцию за счет эффекта высаливания ПАВ. Адсорбция ПАВ в общем случае уменьшается с увеличением концентрации соды или роста pH [14].

Большую роль в процессах увеличения нефтеотдачи с использованием ПАВ играет химический состав воды, который влияет на равновесие в системах «ПАВ – раствор» и «минерал – раствор» и, следовательно, на взаимодействие между ПАВ и минеральными частицами в пласте. В системах, содержащих растворимые или умеренно растворимые минералы, такие как карбонаты или гипс, влияние растворимых веществ на адсорбцию ПАВ может быть очень существенным. Если в пласте присутствует гипс, то наблюдается выраженный эффект по поглощению сульфоната из раствора [15].

Повышение эффективности применения ПАВ для увеличения нефтеотдачи пласта может быть достигнуто, в том числе, с помощью экспериментальных исследований в диапазоне параметров, характерных для условий месторождения.

Сложность интерпретации результатов измерения адсорбции в статических условиях связана отчасти также с тем, что на процесс адсорбции влияют температура, соотношение «твердое тело-раствор», pH раствора, заряд поверхности, содержание солей и т.д. Изотерма адсорбции ПАВ может иметь разные формы (S-образная, Ленгмюра, “Somasundaran–Fuerstenau”). Более того, экспериментальные данные по адсорбции могут описываться несколькими изотермами, т.е. необходимо иметь критерий выбора модели [16].

В работе для интерпретации экспериментальных данных были выбраны две модели адсорбции: Ленгмюра и Фрейндлиха.

1.3.1. Влияние минералогического состава породы на величину адсорбции

Одним из определяющих факторов в процессе адсорбции ПАВ являются электростатические силы [17]. Поэтому, электрокинетические свойства поверхности минералов, в том числе заряд поверхности и ζ -потенциал, являются важным параметром при выборе ПАВ для химического ПНП. Адсорбция АПАВ обычно ниже, чем КПАВ на кварцевых минералах [18,19], потому что поверхность породы заряжена отрицательно [20,21] при рН выше 4. Глинистые минералы, такие как каолинит, имеют гетерогенную структуру, поэтому их поверхность заряжена как положительно, так и отрицательно [22], что в результате приводит к адсорбции как АПАВ, так и КПАВ [23]. Однако, адсорбция КПАВ на глинах выше, так как они обладают преимущественно отрицательно заряженной поверхностью в широком диапазоне рН [24]. Заряд поверхности карбонатных минералов, таких как кальцит и доломит, в воде положительный при рН ниже, чем 9 [25,26]. Но заряд поверхности карбонатов может быть изменен на отрицательный в присутствии потенциал-определяющих ионов, таких как CO_3^{2-} и Me^{2+} (Ca^{2+} и Mg^{2+}) [27], с нормальным рН в присутствии карбонат/бикарбонат ионов [28]. Высокая концентрация Me^{2+} дает положительный заряд поверхности, а высокое содержание бикарбонат-ионов - отрицательный заряд [29].

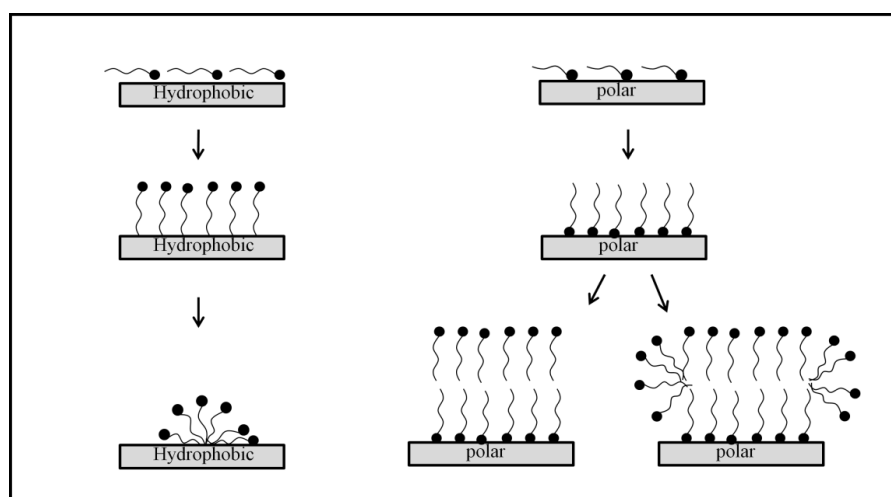


Рис. 3. Схема адсорбции молекул ПАВ на полярной и гидрофобной поверхности

Минералогический состав пласта Суторминского месторождения относится к терригенному типу (Приложение 1). Такие породы имеют в составе песчаник и глинистую составляющую. Поэтому предсказать механизм адсорбции ПАВ на керне представляет трудную задачу.

1.3.2. Методы изучения адсорбции

Большинство существующих методов исследования адсорбции можно разделить на две большие группы: статические и динамические.

Измерения при статических условиях - это когда перенос адсорбтива на поверхность адсорбента обусловлен преимущественно диффузией (соответствующие адсорбционные установки и методы называются статическими). Если перенос адсорбтива из потока производится принудительно, то такой метод называется проточными или динамическим методами измерения адсорбции.

В данной работе измерение адсорбции проводилось статическим методом.

Эксперименты в динамических условиях по адсорбции ПАВ определяются с использованием керна или насыпную модель керна, в который под давлением закачивается ПАВ. Этот метод более сложен и занимает намного больше времени, но он часто используется для оценки сорбции ПАВ, так как является аналогом реального процесса химического заводнения. (В данном случае используется термин «сорбция», так как кроме механизма адсорбции ПАВ на керне может вносить вклад и процессы осаждения, физического удержания, которые довольно сложно вычлениить и рассчитать [30].) Динамический метод исследования подробно рассмотрен в статьях [31-35].

Метод изучения адсорбции в дисперсных системах состоит в большинстве случаев в добавлении ПАВ, выдерживании системы в течении определенного времени, необходимого для достижения равновесия, отделении фазы и в определении концентрации ПАВ в растворе. Уменьшение

концентрации ПАВ позволяет определить адсорбцию (мг/г) по следующему уравнению:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (1)$$

где C и C_0 – равновесная концентрация ПАВ (мг/мл) и начальная концентрация ПАВ (до адсорбции) соответственно; V – объем раствора (мл); m – масса твердых частиц (г) [33].

1.3.3. Изотермы адсорбции

В адсорбционных исследованиях, результаты экспериментов представляются в виде кривой зависимости концентрации ПАВ от величины адсорбции. Иногда эту зависимость представляют на лог-лог графике. Для изотермы адсорбции характерно наличие нескольких областей, связанных со сложным механизмом процесса. Количество областей на изотерме зависит от свойств ПАВ, свойств пористой поверхности, наличие примесей и т.д. Схематически изотерма адсорбции с наличием четырех областей для моноизомерного АПАВ показана на рис. [36].

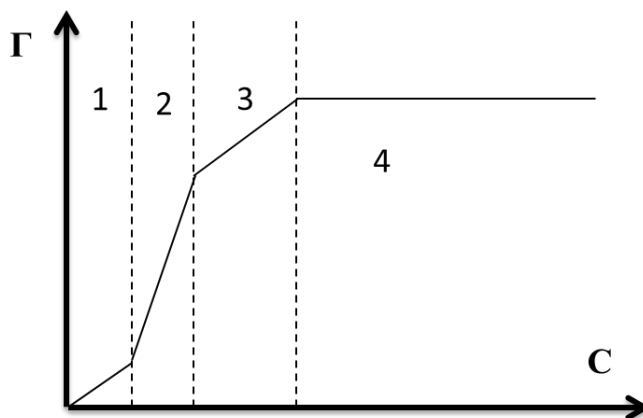


Рис. 4. Схематическая иллюстрация изотермы адсорбции с четырьмя областями

Механизм адсорбции в разных областях все еще обсуждается. Предложены следующие механизмы для разных областей изотермы:

1 - При очень низких концентрациях ПАВ поведение адсорбции соответствует третьему критерию для построения изотермы адсорбции Ленгмюра. Молекулы ПАВ адсорбируются без взаимодействия между адсорбированными молекулами. Движущая сила взаимодействия зависит от поверхности и типа ПАВ. Для НПАВ взаимодействие связано с водородной связью между поверхностью и головной группой. В дополнение к гидрофобному взаимодействию хвоста и поверхности способствует адсорбция. Для ионного ПАВ движущей силой является электростатическое взаимодействие между головными группами и заряженными участками на поверхности.

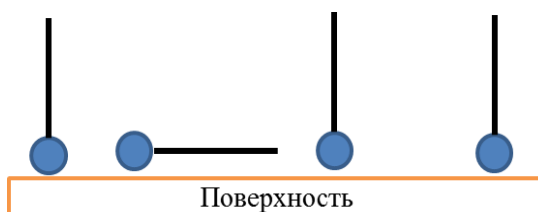


Рис. 5. Схема адсорбционного слоя ПАВ в первой области изотермы

2 - Если в механизме адсорбции в первой области изотермы молекулы ПАВ не взаимодействуют, то вторая область изотермы находится при концентрации, где происходит взаимодействие между молекулами ПАВ. Перегиб между первой и второй областями может упоминаться как концентрация образования полумицелл или критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Это будет концентрация, когда образуется первая на поверхности совокупность ПАВ. Увеличение длины цепи хвоста ПАВ значительно уменьшит ККМ. То же самое происходит, если к системе добавляется электролит, который содержит ионные ПАВ. Предлагаемая теория того, почему вторая область имеет угловой коэффициент больше, чем

первая, это гидрофобное взаимодействие хвостовой части, которое способствует адсорбции.

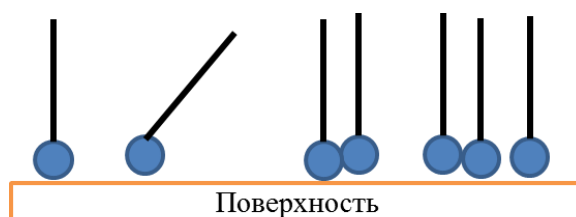


Рис. 6. Схема адсорбционного слоя ПАВ во второй области изотермы

3 - Существует несколько теорий, описывающих механизм адсорбции в третьей области изотермы. Уменьшение коэффициента наклона было описано в работе [35] – это результат заполнения поверхности. Адсорбция в третьей области характерно появлением второго слоя ПАВ, где движущей силой адсорбции является объединение углеводородных радикалов. Другие теории, представленные в работе [34], были основаны на теории образования двойного слоя уже во второй области и продолжение в третьей, но с другой скоростью. Различие в адсорбции было бы вызвано отсутствием энергетически возможных участков на поверхности, поскольку она постепенно насыщается.

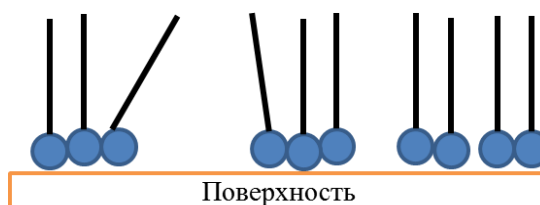


Рис. 7. Схема адсорбционного слоя ПАВ в третьей области изотермы

4 - Четвертая область изотермы - это место, где достигнута ККМ. После ККМ любое добавленное количество ПАВ скорее образует мицеллы, чем адсорбируется на границе раздела фаз. Возникновение этой области также может возникнуть без образования второго слоя. Это функция предельной адсорбции и поэтому зависит от поверхностного заряда и, следовательно, от pH.

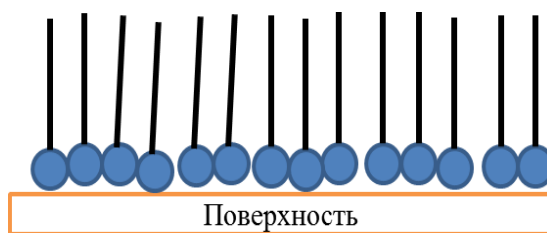


Рис. 8. Схема адсорбционного слоя ПАВ в четвертой области изотермы

1.3.4. Модели адсорбции

Лэнгмюровская изотерма часто используется в качестве теоретической модели для анализа адсорбции на поверхности. Для применения уравнения Ленгмюра при оценке адсорбции ПАВ на поверхности зерна были сделаны следующие предположения:

1. Поверхность однородна;
2. ПАВ могут адсорбироваться только в одном слое;
3. Отсутствует взаимодействие классов ПАВ в смеси;
4. Молекулы ПАВ и растворителя имеют равные площади поверхности поперечного сечения [36].

Первые два предположения считаются вполне разумными, исключение составляет ПАВ, которые могут образовывать двойные слои на твердой поверхности. Однако последние два предположения менее согласованы с теорией адсорбции ПАВ. Классическая изотерма Ленгмюра (1914-1918) построена на теоретическом принципе, что на адсорбенте существует только один адсорбционный слой и процесс описывается формулой:

$$\Gamma = \Gamma_{max} * \frac{K_L * C}{1 + K_L * C} \quad (2)$$

, где Γ – количество адсорбированного вещества на единицу массы адсорбента (г/г); Γ_{max} – предельная адсорбция; K_L – это константа равновесия адсорбции по Ленгмюру ($K_{ад} / K_{дес} = K_L$); C – равновесная концентрация адсорбата в растворе после адсорбции. K_L и Γ_{max} – эмпирические константы.

Для определения численных значений Γ_{\max} и K_L уравнение Ленгмюра можно представить в виде:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{\Gamma_{\max} * K_L} * \frac{1}{C} \quad (3)$$

С помощью этого преобразования уравнение Ленгмюра приобретает линейный вид (Рис. 9), с помощью которого можно определить предельную величину адсорбции Γ_{\max} , соответствующую полному мономолекулярному слою адсорбата на адсорбенте [37,38].

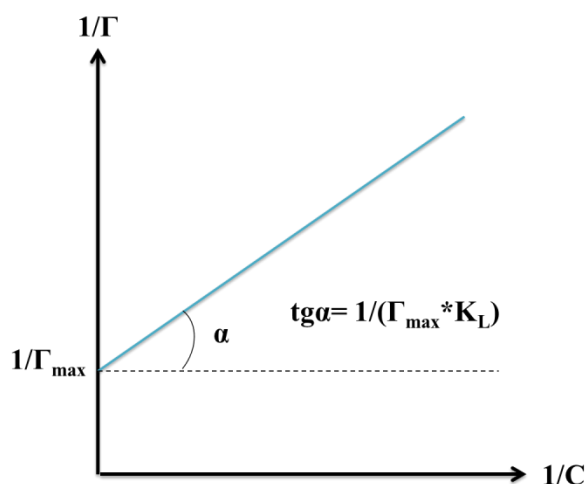


Рис. 9. Линейный вид уравнения адсорбции по модели Ленгмюра.

Неионные системы поверхностно-активных веществ с низкой концентрацией можно рассматривать как следствие из изотермы адсорбции Ленгмюра на заряженных поверхностях. Для более высоких концентраций вероятно образования би-слоев, что не согласуется со вторым предположением модели адсорбции Ленгмюра [39].

Однако эмпирическое уравнение Фрейндлиха описывает изотерму, как правило, лучше. Для изотермы Фрейндлиха адсорбция описывается:

$$\Gamma = K_F * C^{1/n} \quad (4)$$

, где Γ – количество адсорбированного вещества на единицу массы адсорбента (г/г); K_F - константа равновесия адсорбции по Френдлиху; C –

равновесная концентрация адсорбата в растворе после адсорбции; n – показатель степени кривой. K_F и n находят экспериментально.

Для удобства расчета констант уравнение (4) приводят в линейный вид (Рис. 10):

$$\text{Log}\Gamma = \text{Log}K_F + \frac{1}{n}\text{Log}C \quad (5)$$

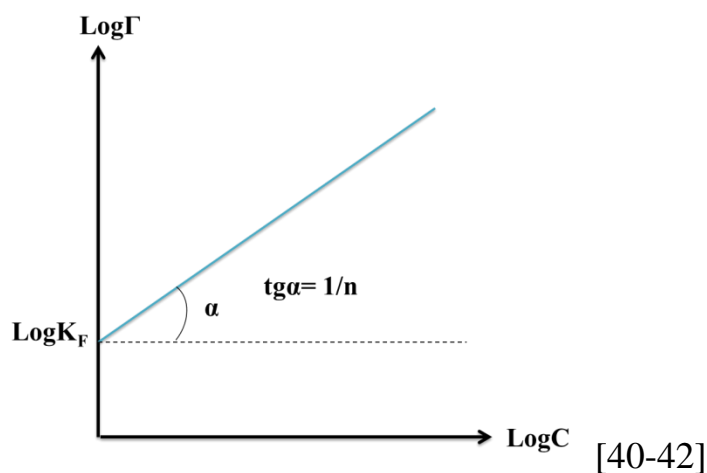


Рис. 10. Линейный вид уравнения адсорбции по модели Фрейндлиха.

1.4. Определение концентрации ПАВ в растворах

Для определения концентрации ПАВ в растворе применяются различные методы.

Большинство основных измерений для анионных и катионных ПАВ основано на определении содержания активного компонента методом двухфазного титрования. Этот метод требует хлорированных растворителей, что приводит к уменьшению точности метода. Также на точность метода влияет конечная точка титрования, которая может у разных химиков-аналитиков иметь разные значения.

Для решения этой проблемы используют фотометрический контроль КТТ или определяют ее с помощью ионоселективных электродов. В промышленности достоверным методом определения ПАВ в растворе стало использование эталонных ИК-спектров, предназначенных для идентификации неизвестных в растворе соединений. Также используются спектры ЯМР.

1.4.1. Двухфазное титрование ПАВ

Для анализа используют водный раствор или водную вытяжку ПАВ. Аликвоту пробы смешивают с серной кислотой, смешанным индикатором, хлороформом и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Данный раствор титруют до расслоения двух фаз, после чего добавляется смешанный индикатор. КТТ определяется по изменению окраски хлороформного слоя от голубовато-зеленого до красно-фиолетового цвета [43-44].

Проблема, которая возникает при использовании метода двухфазного титрования, заключается в трудности определения КТТ, а также при определении ПАВ образуются эмульсии. Кроме этого, в данном методе используется летучий токсичный галоген-содержащий растворитель.

1.4.2. Фотометрический метод определения ПАВ

Метод основан на экстракции хлороформом ионных пар ПАВ с красителем и измерении концентрации ПАВ в полученном экстракте флуориметрическим методом. Дополнительно измеряется оптическая плотность градуировочных и фонового растворов. Экстракция проводится при определённой области рН. При иных значениях производится коррекция рН [45,46].

Осаждение ПАВ с длинной углеводородной цепью при комнатной температуре затрудняет использование фотометрических методов для их анализа. Также недостатком является долгий процесс пробоподготовки.

В диапазоне малых концентраций погрешность, как правило, определяется завышенной интенсивностью флуоресценции фонового раствора из-за недостаточной чистоты делительной воронки. При повышенных концентрациях ПАВ должен быть проведен контроль процесса экстракции.

1.4.3. Титрование с использованием ИСЭ

Проводится двухфазное титрование ПАВ. В качестве титранта для анионных поверхностно-активных веществ используют ЦХП, а для катионных и неионогенных поверхностно-активных веществ - ТФБН. Титрование неионогенных поверхностно-активных веществ проводят в присутствии солей бария. Более подробно по определению ПАВ и подбору к ним электродов можно ознакомиться в работах [47-49].

Осаждение нефти на электродах создает проблемы определения концентрации ПАВ методом потенциометрического титрования. Также как и в флуориметрическом методе определения концентрации ПАВ, процесс пробоподготовки занимает много времени.

1.4.4. ИК-спектроскопия в анализе ПАВ

Выделение поверхностно-активных веществ проводится двукратной экстракцией с хлороформом при оптимальном значении pH. на обнаружение ПАВ методом ИК-спектроскопии не оказывают влияния испарения растворителя, спектры характеризуются высокой воспроизводимостью [50]. Чаще используется спектроскопия ближней и средней области. Каждый класс ПАВ характеризуется своими частотами валентных колебаний для функциональных групп [51-54].

В ближней области перед началом анализа образца требуется тщательная калибровка.

1.4.5. Использование ЯМР спектров для определения ПАВ

Измерение ПМР спектров органических соединений проводится для растворов достаточно высокой концентрации (5-20%). В качестве растворителей могут быть использованы соединения, не имеющие собственных сигналов в исследуемой области и не взаимодействующие с растворенным веществом. Такими растворителями могут быть четыреххлористый углерод и сероуглерод. Но не все соединения достаточно хорошо в них растворимы. Поэтому используются и другие растворители, не

содержащие протонов или имеющие лишь один сигнал в спектре ПМР (D_2O , $CDCl_3$, бензол, циклогексан, хлороформ, диметилсульфоксид, диоксан и др.). Поскольку химические сдвиги измеряются по отношению к эталону, то одновременно со спектром вещества должен быть получен и сигнал эталона.

По соотношению сигналов алифатических и ароматических протонов можно определить относительную длину алкильной цепи. Часто используются спектры с ^{13}C [55]. Метод со спектром ^{31}P используется для определения сложноэфирных фосфорных связей в ПАВ [56].

Мицеллообразование может вызвать уширение пика. Требуется подбор специфичных растворителей. Этот метод не применим для ПАВ с сульфатной группой.

1.4.6. Хроматографические методы в анализе ПАВ

Хроматографией называется метод разделения смесей веществ, основанный на их многократном перераспределении между двумя контактирующими фазами, одна из которых неподвижна, а другая имеет постоянное направление движения. По механизму, лежащему в основе разделения, различают адсорбционную, распределительную, ионообменную и другие виды хроматографии.

Для анализа ПАВ наиболее часто применяют высокоэффективную жидкостную хроматографию, реже ионную, газожидкостную и иммуноаффинную хроматографию [57].

1.8.6.1. Тонкослойная хроматография

Метод основан на разделении смеси подвижной фазой растворителя (элюента) на поверхности тонкого слоя сорбента. Каждый компонент смеси имеет свою скорость перемещения. Положение хроматографических зон на хроматограмме характеризует величина R_f -отношение пути l_i , пройденного центром зоны i -го компонента от линии старта, к пути, пройденному элюентом: $R_f = l_i/l$; $R_f \leq 1$. Величина R_f зависит от коэффициента

рСПределения (адсорбции) и от соотношения объемов подвижной и неподвижной фаз [58].

За всю историю своего развития метод ТСХ занял одно из ведущих мест в качественном и полуколичественном анализе смесей ПАВ. Данный метод отличается несложным аппаратным оформлением, которое может себе позволить любая аналитическая лаборатория. При этом при аккуратном проведении эксперимента получаемые результаты отличаются высокой точностью.

Проблема ТСХ разделения, как и у большинства других аналитических методов, является необходимость калибровки стандартами для определения веществ.

Часто ТСХ применяют на первом этапе анализа для разделения сложных и многокомпонентных смесей органических соединений на отдельные более простые группы, и уж потом проводят более детальное исследование этих групп «более тонкими» методами. Более подробно анализ ПАВ методом ТСХ рассмотрен в работе [59].

1.8.6.2. Газовая хроматография

К числу аналитических методов, наиболее широко используемых для анализа, относится газовая хроматография (ГХ). Исключительное значение метод ГХ имеет при исследовании чрезвычайно малых количеств сорбата (нанограммы и даже пикограммы), когда другие классические статические методы практически непригодны.

Этот метод можно использовать для анализа газообразных, жидких и твёрдых веществ с молекулярной массой меньше 400, которые должны удовлетворять определённым требованиям, главные из которых — летучесть, термостабильность, инертность, лёгкость получения. Этим требованиям в полной мере удовлетворяют, как правило, органические вещества, поэтому газовую хроматографию широко используют как серийный метод анализа органических соединений [60,61].

Следует отметить и существующие ограничения метода газовой хроматографии:

- невозможность разделения и анализа смесей нелетучих соединений;
- осложнения при разделении и анализе термически нестабильных соединений;
- невозможность разделения и анализа соединений, способных к диссоциации в анализируемых растворах (разделение ионов) [62].

1.8.6.3. Высоко-эффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)

По типу используемых сорбентов, механизмам сорбции, протекающим на границе раздела фаз и составу элюента, жидкостную хроматографию можно разделить на несколько вариантов ее реализации:

- Нормально-фазовая,
- Обращенно-фазовая,
- Ионо-обменная,
- Эксклюзионная (ситовая, гель-проникающая).

Данный перечень включает только наиболее распространенные и часто встречающиеся варианты ЖХ, хотя наибольшее количество аналитических задач в хроматографии (до 98 %) решается с использованием первых трех вариантов.

Для решения специальных задач разделения существуют и специфические виды ЖХ, например, лигандообменная и аффинная, которые трудно отнести к какому либо из перечисленных. Однако, их использование весьма ограничено и подробное рассмотрение в рамках данного раздела, видимо - нецелесообразно.

Разделенные макромолекулы регистрируются одним или несколькими детекторами, сигнал которых пропорционален количеству анализируемого вещества. Зафиксированное изменение сигнала во времени представляет

собой хроматограмму — набор хроматографических пиков, разделенных базовой линией.

Наибольшее распространение в ВЭЖХ синтетических полимеров и биополимеров получил УФ-фотометрический детектор, способный измерять изменение интенсивности светового потока на выбранных длинах волн (в диапазоне 190—350 нм для УФ-детекторов и в диапазоне 190—700 нм для УФ/ВИД-детекторов). Многие синтетические полимеры содержат хромофорные группы, что также обеспечивает селективность их определения фотометрами. УФ-детекторы, работающие на переменной длине волны, и детекторы с диодной матрицей имеют то преимущество, что детектирование может проводиться одновременно на нескольких длинах волн.

Очень эффективно сочетание с жидкостным хроматографом квадрупольного масс-спектрометра — одинарного или тройного квадруполья. Системы жидкостный хроматограф (ЖХ)—масс-спектрометр (МС) и ЖХ—МС—МС получили особенно широкое распространение при исследовании белков. При этом в анализе биополимеров и некоторых ионных синтетических полимеров используются методы мягкой ионизации, такие как электрораспыление и лазерная десорбция из матрицы [63-68].

Большинство методик определения АПАВ выполнены методом ВЭЖХ (иногда в обращенно-фазовом варианте). В этих методах применены различные сорбенты; в качестве элюентов наиболее часто используют полярные водно-ацетонитрильные или водно-метанольные смеси. Такие методы считаются не только наиболее высокочувствительными, но и экспрессными, хотя стадия пробоподготовки может быть достаточно длительной и трудоемкой; недостатком можно считать и дорогостоящее оборудование [69].

1.4.7. Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия относится к физико-химическому методу анализа. Сущность метода заключается в переводе молекул образца в ионизированную

форму с последующим разделением. Далее образованные положительные и отрицательные ионы регистрируются.

□ Методом МС определяют молекулярные массы, идентифицируют вещества, устанавливают химическое строение веществ, изучают теплоты испарения и реакций, механизмы химических реакций, измеряют потенциалы ионизации и энергии разрыва химических связей.

Для этого метода характерно:

- Использование небольших навесок (1 мг и меньше).
- Высокая чувствительность, все элементы периодической системы определяют с чувствительностью 10-12 г.
- Универсальность – возможность анализа широкого круга объектов от элементов до сложных белковых молекул.
- Высокая специфичность и селективность.

Недостаток МС - это деструктивный метод анализа, и используемый образец нельзя восстановить для дальнейшего анализа или синтеза.

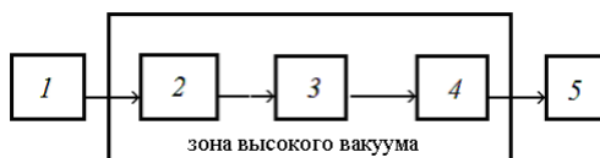


Рис. 11. Блок-схема МС

- 1 – система ввода образца;
- 2 – источник ионизации с ускорителем ионов;
- 3 – масс-анализатор (устройство для разделения ионов);
- 4 – детектор;
- 5 – измерительное или регистрирующее устройство.

Метод включает в себя три отдельных стадии:

1. Ионизация молекулы.
2. Разделение ионов по массам.

3. Детектирование ионов.

Способы ионизации зависят от целей исследования.

Таблица 1.

Классификация способов ионизации в зависимости от целей исследования

Способ ионизации	Аналитическое использование
Электронный удар (электронная ионизация)	Изотопный анализ, молекулярный анализ неорганических ионов
Химическая ионизация	Анализ органических соединений
Электроспрей (электроспыление)	Анализ крупных (до нескольких дальтон) молекул
Лазерное излучение	
Бомбардировка пучком ионов	

В этом разделе будет подробно рассмотрена система МС, которая использовалась для определения концентрации ПАВ.

Способ ионизации - электроспрей ионизация (ESI).

В этом методе ионизация происходит под действием электрического поля высокой напряженности (до 10^8 В/см). Ионизация происходит на эмиттере – вольфрамовой проволоке, покрытой пиролитическим углеродом. Частицы углерода образуют на поверхности проволоки микроскопические острия, они увеличивают локальную напряженность поля и способствуют ионизации. Метод относится к мягким способам ионизации. Количество образующихся фрагментов невелико, спектр достаточно простой и содержит молекулярный пик. Рассмотренные способы ионизации требуют предварительного испарения пробы (~ 500 °С) и применимы для изучения молекул с молекулярными массами менее 1000 Да.

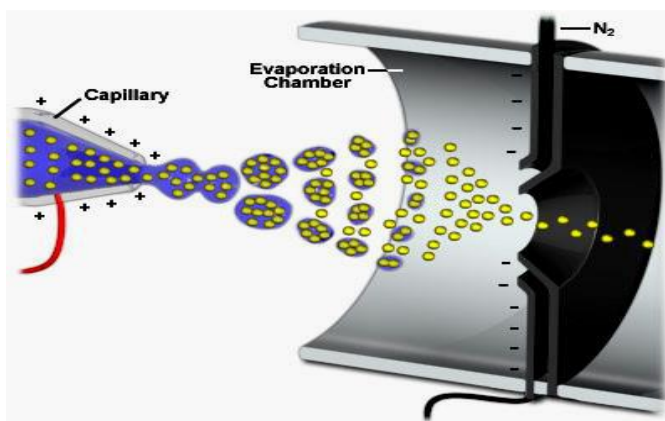


Рис. 12. Иллюстрация принципа ионизации исследуемого вещества методом электроспрея

Следует отметить, что для определенного класса ПАВ следует подбирать индивидуальные условия ионизации. Для более достоверной идентификации часто используется режим мониторинга множественных реакций (MRM) при использовании тандемной-массспектрометрии, что позволяет определять концентрации ПАВ на уровне единиц нг/л.

Разделение ионов по массам - квадрупольный масс-анализатор

Масс –анализатор – устройство для разделения ионов в соответствии с отношением m/z . Существует более 10 типов динамических масс-анализаторов.

Основные типы масс-анализаторов: магнитные, квадрупольные, времяпролетные, «ионная ловушка».

В работе был использован прибор с квадрупольным масс-анализатором.

Ионный пучок направляют в пространство между четырьмя параллельными электродами. Это стержни (0,6 x 15 см) из нержавеющей стали, одна пара по диагонали противоположных стержней заряжена положительно, другая – отрицательно. Одновременно на электроды наложено высокочастотное переменное напряжение.

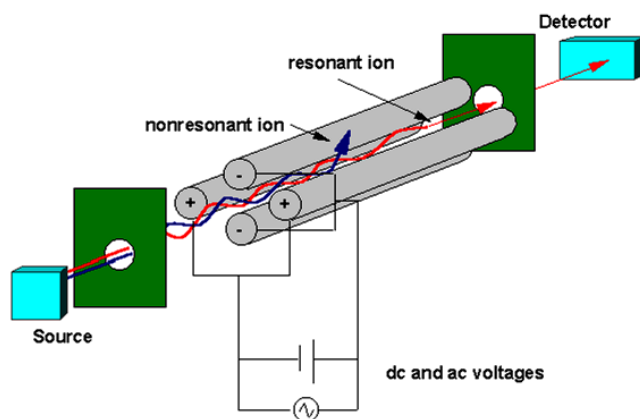


Рис. 13. Иллюстрация квадрупольного разделения ионов

Под действием электрических полей заряженные частицы колеблются и при фиксированном значении частоты и амплитуды переменного поля только ионы с определенным значением m/z проходят через квадруполь. Частицы с другими значениями масс сталкиваются со стержнями и выбывают из потока. При этом происходит своеобразная фильтрация ионов. Чтобы зафиксировать ионы с другим массовым числом, меняют либо частоту, либо амплитуду переменного поля. Так формируется масс-спектр.

Недостаток приборов этого типа - верхний предел пропускания находится между m/z 1000 и 2000. Достоинства - высокая чувствительность, небольшие размеры, невысокая цена, удобство в эксплуатации; время регистрации спектра до 0,1 с, что очень важно в сочетании прибора с хроматографией.

Представление масс-спектров

На графике по оси абсцисс откладывается отношение массы иона к его заряду, m/z , а по оси ординат - интенсивность, характеризующая относительное количество ионов данного вида. Интенсивность выражается в процентах по отношению к полному ионному току (суммарной интенсивности всех ионов в масс-спектре) или по отношению к максимальной интенсивности ионного тока в масс-спектре [70]. Пример масс-спектра этилена представлен на рисунке 14.

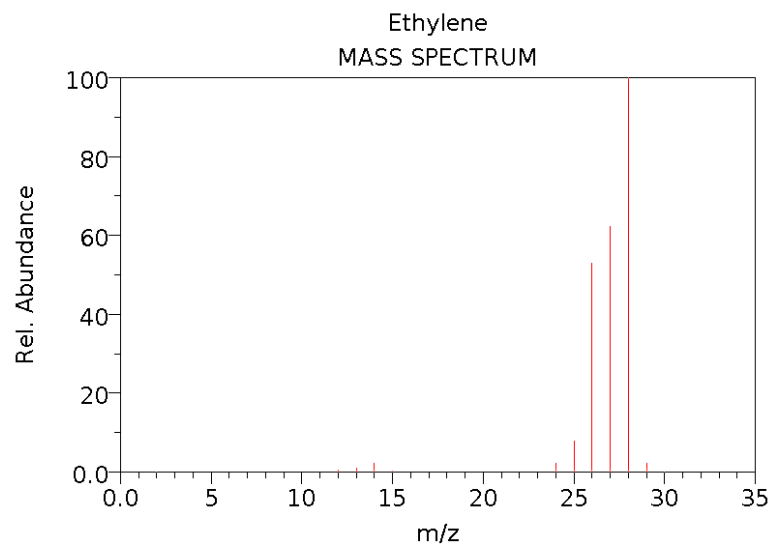


Рис. 14. Масс-спектр этилена

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Реактивы и оборудование

- Масс-спектрометр Applied Biosystems (mds sciex) (API 2000 LC/MS/MS System), обладающий следующими функциями:
- Узел прямого ввода образца (электроспрей)
- Блок ионизации с диапазоном напряжения от -4500 до +5500 кВ
- Блок контроля скорости ввода образца
- Термостат источника ионизации с диапазоном температуры от 100 до 750о С.
- Программное обеспечение Analyst Software 1.4.2, Mass Spectrometry Toolkit v. 3.3
- Мерная посуда (стаканчики, дозаторы, колбы, цилиндры)
- Электронные весы с пределом взвешивания 0,001 г
- Термостат ШС-80-01СПУ
- Ступка и пестик для измельчения керна
- Сита с диаметром ячеек 0.1, 0.2, 0.3 мкм
- Метанол (MeOH) ос.ч.;
- Деионизированная вода
- Модель пластовой воды:

Таблица. 2

Состав модели пластовой воды сеноманского комплекса.

Соли	С, мг/л	Mr, г/моль	Ионы	С _{ионов} , мг/л	
NaCl	15702	58,5	Na ⁺	6185	9529
KCl	119	74,5	K ⁺	62	57
MgCl ₂ *6H ₂ O	135	203	Mg ²⁺	16	47
CaCl ₂ *2H ₂ O	118	147	Ca ²⁺	32.1	57
NaHCO ₃	41	84	HCO ₃ ⁻	30	
			Cl ⁻		9689

Общая минерализация 35 г/л.

- Пористый сорбент – керн нескольких месторождений:

Таблица. 3

Характеристика твердой фазы

Месторождение	№ скважины	Интервал отбора, м	Фракция, мкм
Суторминское	1133	2658,00- 2667,00	100
			200
Суторминское	417	2528,00- 2535,00	100
			200

В качестве твердого тела использовался керн Суторминского месторождения ПАО «Газпром нефть», отобранного с разных интервалов. Адсорбция изучалась на дезинтегрированной породе фракций: 1 – 100 мкм, 2 – 200 мкм.

2.2. Объекты исследования

- Сульфонол ТУ 2481-10607510508-2005 (АПАВ) – со-ПАВ

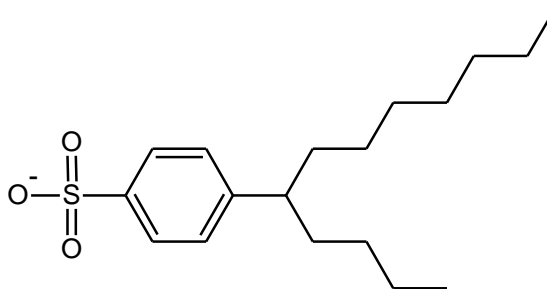


Рис. 15. Структурная формула алкилбензосульфоната (АБС)

- Стенор (аналог ENORDET)
 - R-P15E25 – НПАВ, содержащий 25 этокси- групп
- R- углеводородный радикал с различной длиной цепи.

Таблица. 4

Описание систем смесей ПАВ в растворах

№ системы	Фракция керна, мкм	Состав системы
1	100	АБС + Стенор (1:1) + НПАВ 0,1 %
2	200	АБС + Стенор (1:1) + НПАВ 0,1 %
3	100	АБС + Стенор (1:1)
4	200	АБС + Стенор (1:1)

Точки концентраций растворов систем ПАВ для построения изотерм адсорбции: 0.02, 0.04, 0.09, 0.18, 0.35 % масс..

Исследуемые ПАВ представляют собой конкурентно способные аналоги импортных образцов ПАВ, так как образуют стабильные микроэмульсионные системы в условиях месторождений Западной-Сибири компании ПАО «Газпром нефть».

Добавка НПАВ в системе с АПАВ проявляет нетипичные для этого класса ПАВ свойства. Наличие оксиэтилированных групп в НПАВ ведет к возникновению синергетических эффектов в присутствии АПАВ в растворах с высокой минерализацией. Обладая высокой гибкостью гидрофобной части молекулы НПАВ, они способны связывать в растворах различные катионы. Комплекс катиона с гидрофобной частью ПАВ образует ассоциированное КПАВ, способное к электростатическому взаимодействию с АПАВ – донором катионов [71].

Поли-оксиэтилированные эфиры, а также их диметилловые эфиры, способны, подобно краун-эфирам, комплексовать катионы металлов и аммония.

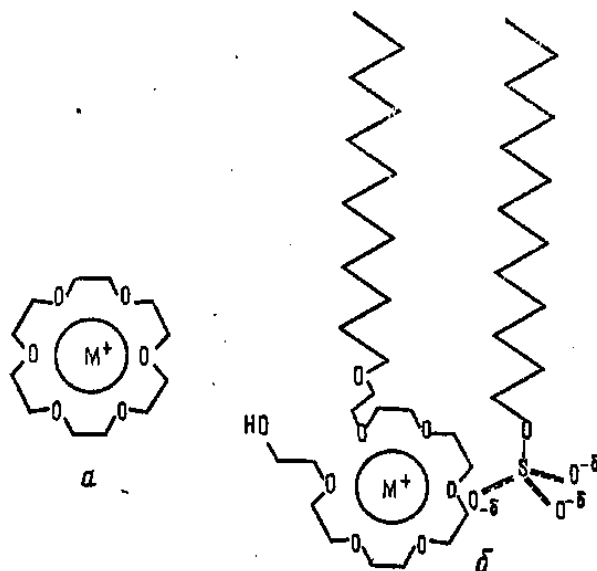


Рис. 16. Краун-18-6 (а), захвативший катион, и ионная пара, содержащая аналогичный ему элемент, образованная молекулами НПАВ и АПАВ (б).

Смеси НПАВ и АПАВ имеют низкие ККМ, чем у каждого компонента. Они образуют мелкие мицеллы, так как добавка НПАВ способствует стабилизации ламеллярных (пластинчатых) структур [72].

В исследуемой системе ловушкой для катионов высокоминерализованного раствора служит НПАВ R-25P15E5, содержащий 25 этокси-групп, не давая АБС образовывать комплексы и осаждаться из раствора. Тем самым добавка ПАВ снижает помутнение раствора и увеличивает растворимость системы Стенор + Сульфол.

2.3. Методика исследования

2.3. 1. Эксперимент по адсорбции

В работе определялась адсорбция ПАВ в статических условиях при температуре пласта 83°C .

Соотношение фаз твердое тело-раствор, а также количество параллельных измерений было вобрано согласно рекомендации в работе [73].

2.3. 2. Определение концентрации ПАВ

Концентрация ПАВ в работе определялась двумя методами:

I. ОФ-ВЭЖХ с ДМД методом определялась концентрация Сульфанола без добавок, так как в его структуре содержится УФ-маркер, который позволяет детектировать молекулу ПАВ при длине волны 280 нм.

Ранее этот метод был использован в бакалаврской работе по определению сложных эфиров этоксилированных спиртов нонилфенола. Работа выполнялась в рамках договора MOS/14/0030 от 14.07.2014. Методика определения концентрации ПАВ методом ОФ ВЭЖХ была успешно апробирована.

II. МС с квадрупольным детектором – определялась сложная многокомпонентная система смеси АПАВ с НПАВ. Масс-спектр имеет большой набор пиков, для которых достаточно сложно провести математическую обработку (Рис. 17.). Поэтому в работе для определения общей концентрации ПАВ рассчитывалась общая площадь пиков ионов (TIC) (Рис. 18.).

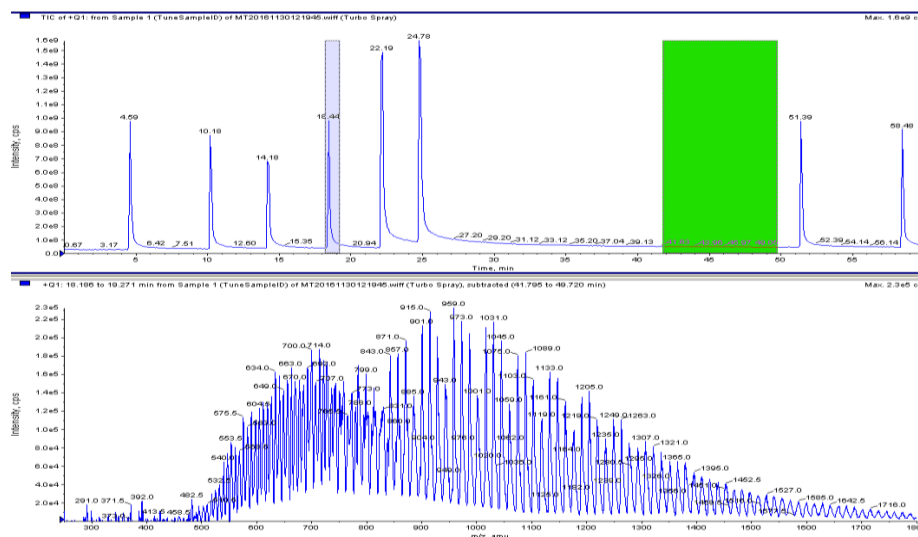


Рис. 17. Масс-спектр Стенора (нижний график) и TIC (верхний график).

Зеленая область – фоновые ионы.

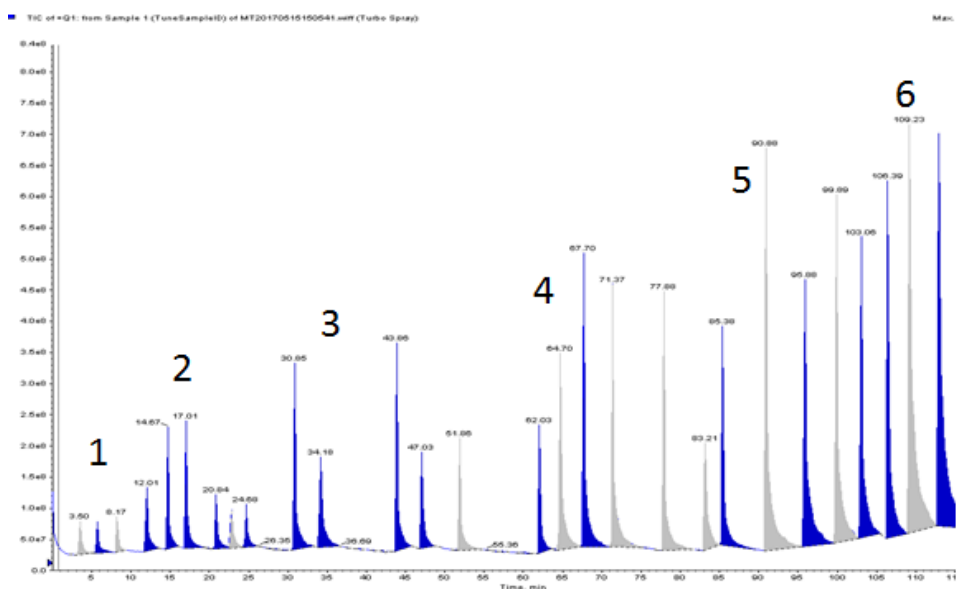


Рис. 18. ТИС системы Стенор+ АБС (1:1) +НПАВ 0,01% с общей концентрацией ПАВ: 1- С(НПАВ) 0,01%; 2 – С(ПАВ) = 0,02 %; 3 - С(ПАВ) = 0,04 %; 4 - С(ПАВ) = 0,08%; 5 - С(ПАВ) = 0,16%; 6 - С(ПАВ) = 0,35%.

На результаты количественного анализа компонентов ПАВ, в пробах природной системы, может оказать различие в ионном составе водной фазы, что сказывается на матричном эффекте в процессе ионизации методом электроспрей. Устранить данное явление возможно путем доведения ионной силы водного раствора ПАВ до определенной фиксированной величины, либо удаления мешающих ионов, например, методом ТФЭ с последующим удалением катионов при процедуре промывки картриджа деионизированной водой.

Для параметров ионизации была протестирована эталонная система смесового ПАВ с известной структурой производства компании Shell марки ENORDET с концентрацией 0,7% на дистиллированной воде. Далее в систему вносилась добавка различных солей (NaCl, CaCl₂), некоторые системы были подкислены до pH=3 с помощью добавки HCl, а также исследовалась система на модели пластовой воды.

Условия ионизации компонентов ENORDET в источнике электроспрей: напряжение на капилляре (отрицательная ионизация): – 4500 В, температура фена 550 °С, давление газа 30 psi, сканирование в диапазоне масс 220—750 m/z.

Анализ масс-спектров растворов свидетельствует о том, что присутствие посторонних катионов в момент ионизации сопровождается матричным эффектом, что приводит к снижению интенсивности основных ионов (спектр на деионизированной воде). В случае добавок соли кальция, создание в растворе кислой среды приводит к увеличению высот ионов. Причем этот вклад проявляется сильнее для компонентов ENORDET с короткоцепочечными хвостами. Анализ растворов на модели пластовой воды и NaCl сопровождается снижением интенсивности ионов компонентов ENORDET как для короткоцепочечными, так и длинноцепочечными хвостами. Более подробно о результатах исследования можно ознакомиться в Приложение 2.

Для ионизации исследуемого вещества использовались следующие параметры: напряжение на капилляре (отрицательная ионизация) минус 4500 В; сканирование в диапазоне масс 300-1800; частота сканирования 3 сек; объем ввода пробы 5 мкл; давление газа 30 psi; температура фена 550 °С.

2.3. 3. Анализ изотерм адсорбции

Изотермы адсорбции рассчитывались в соответствии с уравнением (1) и анализировались по моделям Фрейндлиха (линейное уравнение (5)) и Ленгмюра (линейное уравнение (3)).

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

ВЫВОДЫ

В работе проведено исследования адсорбционных процессов сложной многокомпонентной смеси ПАВ, которая рассматривается как технология для ASP-заводнения. Этот третичный метод извлечения остаточной нефти позволяет увеличить КИН на 8-25%, тем самым снижает капитальные и операционные затраты до 3,5 млрд. руб. и увеличивает значение чистого дисконтированного дохода на 2,5 млрд. руб. [74]. Поэтому очень важно на стадии лабораторного подбора состава жидкости вытеснения учесть все риски и негативные процессы, один из таких – адсорбция ПАВ на поверхности породы.

По результатам работы были сделаны следующие выводы:

1. Методом масс-спектрометрии были определены величины и константы адсорбции на поверхности керна, отобранного с разных интервалов, по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха 4-ех систем ПАВ. Этот метод был апробирован на эталонной системе с известной структурой смесового ПАВ производства компании Shell марки ENORDET.
2. Ввиду попластовой неоднородности минералогического состава коллектора, одна и та же система ПАВ имела разные кривые изотермы адсорбций.
3. Все составы удовлетворяют требованию - значение максимальной адсорбции не должно превышать 5 мг/г.
4. Растворы с добавками НПАВ позволяют убрать помутнение растворов – увеличивается стабильность высокоминерализованных растворов во времени при пластовой температуре 83°C.
5. Изотермы адсорбции систем без добавок НПАВ имеют классический вид с насыщением поверхности адсорбента.
6. НПАВ позволяет снизить значение равновесной константы адсорбции (процессы адсорбции и десорбции стремятся к равновесию). Снижается влияние величины удельной поверхности адсорбента.

7. При введении добавки НПАВ в систему на кривых изотерм адсорбции увеличивается количество перегибов, а значение адсорбции не выходит на постоянное значение. Это может свидетельствовать о наличии сложного механизма процесса адсорбции – образование полислоев адсорбата на адсорбенте, образование мицелл между поли-этокси группами хвостовой части ПАВ с поливалентными ионами в растворе.

8. Минералогический состав породы слабо влияет на адсорбция системы АБС+Стенор.

Метод может быть применим для входного контроля товарных форм синтезированных ПАВ, так как позволяет определить компоненты в растворе не только количественно, но и качественно.

Также метод может определять механизм воздействия ПАВ на капиллярную нефть в течение процесса СП-заводнения, анализируя масс-спектры отобранных проб нефтеэмульсионного фронта с добывающих скважин. Тем самым подтверждается качественный подбор ПАВ в системе СП.

СПИСКО ЛИТЕРАТУРЫ

1. M.A. Bataweel, H.A. Nasr-El-Din. 2012. ASP vs. SP Flooding in High Salinity/Hardness and Temperature in Sandstone Cores. Paper SPE 155679 presented at the SPE EOR Conference at Oil & Gas West ASia in Muscat, Oman, 16-18 April
2. Flaaten, A.K., Nguyen, Q.P., Pope, G.A., and Zhang, J. 2008. A System Laboratory Approach to Low-Cost, High-Performance Chemical Flooding. Paper SPE 113469 presented at the SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium. Tulsa, Oklahoma, 19-23 April.
3. Hirasaki, G.J. 2008. Recent Advances in Surfactant EOR. Paper SPE 115386 presented at the Annual Technical Conference and Exhibition. Denver, Colorado, 21-24 September.
4. J.-L. Salager. Surfactants - types and uses. Teaching aid in surfactant science & engineering. Merida-Venezuela. Version # 2. 2002. p. -49.
5. S. Iglauer., M. Sarmadivaleh, Ch. Geng, M. Lebedev. In-situ Residual Oil Saturation And Cluster Size Distribution In Sandstones After Surfactant and Polymer Flooding Imaged With X-ray Micro-computed Tomography. IPTC 17312, 2014.
6. M.A. Buije, R.M. Prelicz, J.R. Barnes, C. Cosmo. Application of Internal Olefin Sulfonates and Other Surfactants to EOR. Part 2^ The Design and Execution of an ASP Field Test. SPE 129769, 2010.
7. B. Bazin, F. Douarche and R. Tabary, P. Moreau and M. Morvan. An Advanced Methodology for Surfactant Based Pilot Design. SPE 144312, 2011.
8. M. Shahid, M. Shaharudin, S. Jalan, R. Masoudi, M.B. Othman. Chemical EOR^ Challenges for Full Field Simulation. SPE 165247, 2013.
9. Xi Wu, M. Hang, B.H. Zahrani. Effect of Surfactant-Polymer Interaction on the Interfacial Properties for Chemical EOR. SPE 172706, 2015.
10. Dang, C.T.Q., Chen, Z.J., Nguyen, N.T.B., et al. 2011. Development of isotherm polymer/surfactant adsorption models in chemical flooding. Paper SPE-

147872-MS presented at the SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Jakarta, Indonesia, 20-22 September.

11. Прокопьева Д.В. Изучение сорбции водного раствора ПАВ на поверхности керна методом ОФ ВЭЖХ. ВКР бак. хим. Наук. ТюмГУ ИнХим. 2015. С. 40-45.

12. R.C. Nelson, J.B. Lawson, D.R. Thigpen, G.L. Stegemeier. Cosurfactant-Enhanced Alkaline Flooding, SPE 12672 (1984).

13. Lv, W., Bazin, B., Ma, D., et al. 2011. Static and dynamic adsorption of anionic and amphoteric surfactants with and without the presence of alkali. Journal of Petroleum Science and Engineering. 77 (2) : 209-218.

14. Zhang, R., Somasundaran, P. 2006. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. Advances in colloid and interface science. 123: 213-229.

15. Foo, K.Y. and Hameed, B.H. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal. 156 (1): 2-10.

16. Zhang, R. and Somasundaran, P. 2006. Advances in adsorption of surfactant and their mixtures at solid/solution interfaces. Advances in Colloid and Interface Science, 123, 213-229.

17. Thibaut, S., Misselyn-Baudin, A., Grandjean, J., Broze, G. and Jerome, R. 2000. Adsorption of an Aqueous Mixture of Surfactant on Silica. Langmuir, 16(24), 9192-9198.

18. Ma, K., Cui, L., Dong Y., Wang, T., Da, C., Hirasaki, G. and Biswal, S. 2013. Adsorption of cationic and anionic surfactants on natural and synthetic carbonate materials. J Colloid Interface Sci, 408, 164-172.

19. Kosmulski, M. 2003. A literature survey of the differences between the reported isoelectric points and their discussion. Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 222(1-3), 113-118.

20. Mannhardt, K, Schramm, L. and Novosad, J. 1993. Effect of Rock Type and Brine Composition on Adsorption of Two Foam-Forming Surfactants. SPE Advanced Technology Series, 1(1), 212-218.

21. Tombacz, E. and Szekers, M. 2006. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in coparison with montmorillonite. *Applied Clay Science*, 34(1-4), 105-124.
22. Sanchez-Martin, M., Dorado, M, del Hoyo, C. and Rodriguez-Cruz, M. 2008. Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays. *Journal of Hazardous Materials*, 150(1), 115-123.
23. Alkan, M., Demirbas, O. and Dogan, M. 2005. Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 83(1-3), 51-59.
24. Somasundaran, P. and Agar, G. 1967. The zero point of charge of calcite. *Journal of Colloid and Interface Sceince*, 24(4), 433-440.
25. Pokrovsky, O., Schott, J. and Thomas, F. 1999. Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19-20), 3133-3143.
26. Heberling, F., Trainor, T., Lutzenkirchen, J., Eng, P., Denecke, M and Bosbach, D. 2011. Structure and reactivity of the calcite-water interface. *Journal of Colloid and Interface Sceince*, 342(2), 843-857.
27. Hirasaki, G.J. and Zhang, D.L., 2004. Surface chemistry of oil recovery from fractured, oil-wet, carbonate formations. *SPE.*, 9(2), 151-162.
28. Foxall, T., Peterson, G., Rendall, H. and Smith, A. 1979. Charge determination at calcium salt/aqueous solution interface. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 75, 1034-1039.
29. Somasundaran P. and Zhang L. 2006. Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes. *Journal of petroleum science and engineering*. №52 (1): 198-212.
30. New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential. S. Iglauer et al.. *JPSE* №71. 2010. p. 23–29.

31. J.R. Hou, Z.C. Liu, M.Z. Dong, X.A. Yue, J.Z. Yang. Effect of Viscosity of Alkaline-Surfactant-Polymer (ASP) Solution on Enhanced Oil Recovery in Heterogeneous Reservoirs. JCPT Nov. 2006, Vol. 45, No. 11
32. James J., Bernd L., Nasser A. Status of polymer-flooding technology. JCPT March 2015
33. L. W., Bazin B., Ma D., Liu Q., Han D., Wu K. Static and dynamic adsorption of anionic and amphoteric surfactant and without the presence of alkali. JPSE 2011, 77. p. 209-218.
34. Salari, Z., Ahmadi, M.A., Kharrat, R. & Abbaszadeh, S.A. (2011). Experimental studies of cationic surfactant adsorption onto carbonate rocks. 5(12), (pp 808-813).
35. Schramm, L.L., Surfactants: Fundamentals and Application in the Petroleum Industry. 2000: p. 129-179.
36. Krister Holmberg, B.J., Bengt Kronberg and Bjorn Lindman, Surfactants and Polymers in Aqueous Solution 2002(second edition): p. 363.
37. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., «Химия», - С.137
38. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. - С. 129
39. Fu Yin Song and M.R. Islam, 1994. South Dakota School of Mines & Technology “A New Mathematical Model and Experimental Validation of Multicomponent Adsorption”, SPEIDOE 27838.
40. Mannhardt, K. and J.J. Novosad, 1988. “Modeling adsorption of Foam-Forming surfactant,” Revue del’Institut Francais du Petrol., 43(5): 659-671.
41. Novosad, J., B.B. Maini and A. Huang, 1986. “Retention of Foam-Forming Surfactant at Elevated Temperature, “JCPT, pp: 42-46.
42. Thomas, W.J., 1998. Barry Crittenden “Adsorption Technology and Design”, Elsevier Science & Technology Books.

43. ГОСТ Р 51022-97. Товары бытовой химии. Методы определения анионного поверхностно-активного вещества
44. Хмиленко Ф.А., Коробова И.В., Тфзаренко С.В. Спектрофотометрическое определение ПАА в водном растворе с использованием катионных красителей. Ж. Ан. Хим., 59. с. 124-128.
45. ПНДФ 14.1:2:4.39-95. Изд. 20.03.2006. с.-18
46. ПНД Ф 14.1:2:4.158-2000 (взамен 14.1:2:4.27-95). Изд. 28.05.2004. с.-23
47. Я. Р. Базель, И. П. Антал, В. М. Лавра, Ж. А. Кормош. Методы определения анионных поверхностно активных веществ. Ж. Ан. Хим. Том 69, № 3, с. 228–253.
48. Потенциометрическое титрование ПАВ и фармацевтических веществ – обзор. Application Bulletin 268/3 е. 10 с.
49. Михалева О.В. Новые направления практического применения потенциометрических ПАВ-сенсоров. : диссертация к. х. н.Саратов, 2008.- 213 с.
50. А.Я. Ягофарова , К.Т. Муканова , А.А. Наурызова , Н.Б. Молдагулова , Ж.К. Масалимов, Е.М. Раманкулов. Определение оптимальных условий выделения поверхностно-активных веществ для обнаружения их методом инфракрасной Фурье–спектроскопии. Биотехнология. Теория и практика. № 2. 2012, с. 97-100.
51. Качественная классификация ПАВ (Поверхностно активные вещества) по ИК спектрам поглощения. ASTM D 2357.
52. Д.П. Савицкий, К.В. Макарова, А.С. Макаров. Поверхностно-активные свойства водного раствора лигносульфоната натрия. Хим. раст. сырья. 2012, №12, с. 41-45.
53. А.А. Еленский, Б.Н. Тарасевий, Г.П. Ямольская. Определение фазового состояния бинарных смесей ТВИН-80 – вода методом ИК-спектроскопии. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006, Т. 47, №6, с. 383-386.

54. М.В. Потешенова, Н.М. Задымова, Е.В. Григорьева. Свойства прямых микроэмульсий в трехкомпонентной системе ТВИН-80 – толуол – вода. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.2004, Т. 45, №3, с. 195-203.
55. Glonek, T., ³¹P NMR phospholipid analysis of anionic-enriched lecithins. Am. Oil Chem. Soc., 1998, 75, 569-573.
56. L. Yao, S. Jung. ³¹P NMR Phospholipid Profiling of Soybean Emulsion Recovered from Aqueous Extraction. J. Agric. Food Chem. 2010, 58, p. 4866–4872.
57. Я. Р. Базель, И. П. Антал, В. М. Лавра, Ж. А. Кормош. Методы определения анионных поверхностно-активных веществ. Жур. ан. хим., 2014, том 69, № 3, с. 245-246.
58. Кирхнер Ю., Тонкослойная хроматография, пер. с англ., М., 1981.
59. Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа. Методическое пособие для специального курса. – М.: Хим. фак. МГУ им. М.В. Ломоносова, 2007 – 124с.
60. Основы аналитической химии. / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. Под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Высш. шк., 2000.
61. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля: В 2-х частях, ч. II: Пер. с англ. — М.: Мир, 1991. — 375 с.
62. Хроматография: курс лекций; В ч. Ч. 1. Газовая хроматография/ В.А. Винарски. – Мн.: БГУ, 2002 – 192 с.
63. Сапрыкин Л.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография: Монография/ Под. ред. В.В. Блотова. – Х.: Оригинал, 2007. – 228с.
64. Высокоэффективные хроматографические процессы: В 2 т. /Б.А. Руденко, Г.И. Руденко; Отв. ред. Б.К. Зуев. Т.2: Процессы с конденсированными подвижными фазами.- М.: Наука,20032003. - 287 с.
65. Е. Брун. Жидкостная хроматография полимеров: настоящее и будущее. Рос, хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2003, т. XLVII, № 1. с.90-101.

66. Determination of Surfactants in Environmental Samples. Part III. Non-Ionic Compounds. E. Olkowska, M. Ruman, A. Kowalska, Ż. Polkowska. *Ecological Chem. and Engineering S.* Volume 20, Issue 3, p. 449–46.
67. P. A. Lara-Martina, E. González-Mazo, B. J. Brownawell. Multi-residue method for the analysis of synthetic surfactants and their degradation metabolites in aquatic systems by liquid chromatography–time-of-flight-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1218 (2011) 4799–4807.
68. E.B. Kujawinski, M.C. Kido Soule, D.L. Valentine, A.K. Boysen, K.Longnecker, M.C. Redmond. Fate of Dispersants Associated with the Deepwater Horizon Oil Spill. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 1298–1306
69. Прокопьева Д.В. Сбор. реф. раб. дипломантов конкурса «Региональный конкурс студенческих научных работ-2015». Тюм.: ТюмГНГУ. 2015. С. 110-113.
70. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А.Т. Лебедев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с., ил. – (Методы в химии).
71. Sagitani H., Friberg S.E. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1983 v.56, №1, p. 31.
72. М. И. Плетнев. О природе взаимодействия в растворе смесей неионногенных и анионногенных поверхностно-активных веществ. ВНИ и проектный институт поверхностно-активных веществ, Шебекино. 25.11.1985. – с. 184-187.
73. Я.Е.Волокитин, И.Н.Кольцов, М.Я.Евсеева, О.А.Нуриева, И.Ш.Ахатов, Л.А.Ковалева, Р.Р.Зиннатуллин, М.В.Мавлетов, Ф.Х.Кудашева. Исследование адсорбционных процессов при СП-заводнении для условий Западно-Салымского месторождения. SPE-171223-RU, 2014.
74. Презентация технического проекта «ПАВ-полимерное заводнение пласта БС-10 ДД до 2042 г.» ООО «Газпромнефть НТЦ», 18.08.2016.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

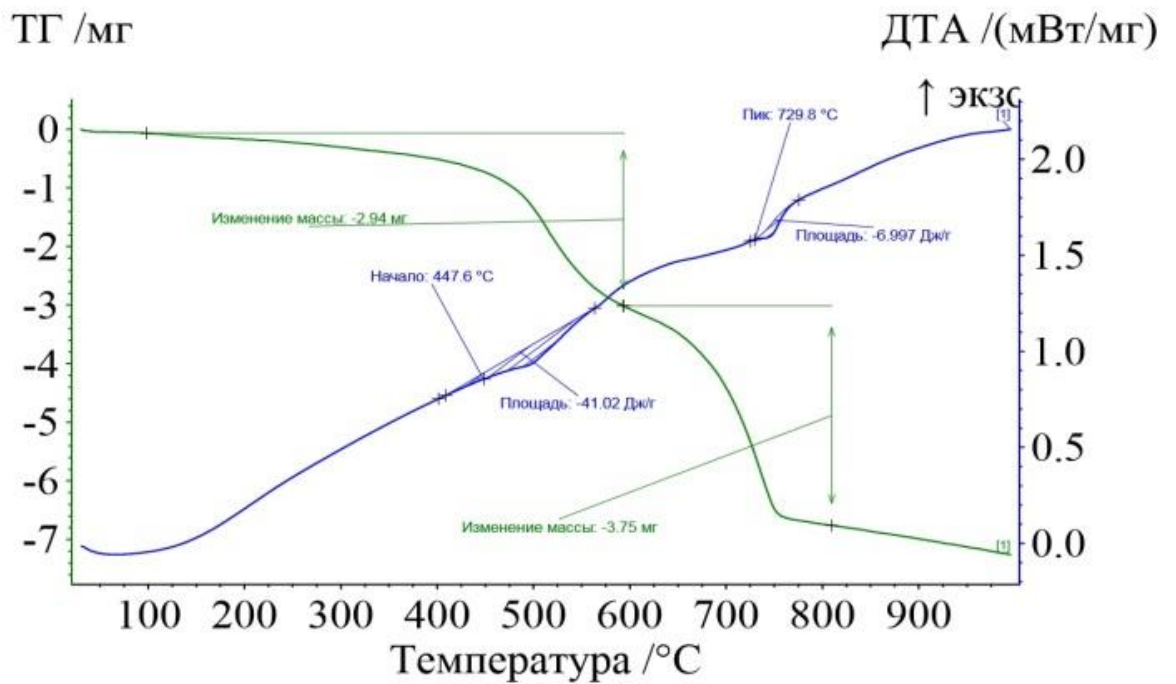


Рис.1. ДТА/ТГ. Месторождение: Суторминское, интервал отбора 2658.00-2667.00 м скв. №1133

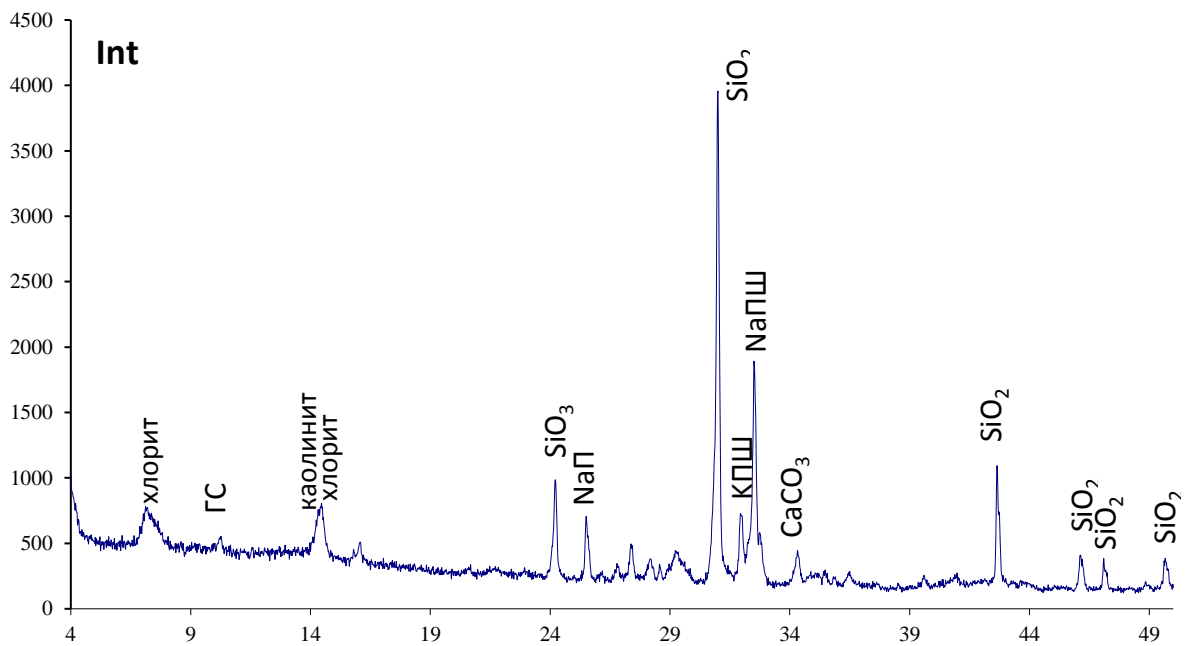


Рис. 2. Дифрактограмма образца керна. Месторождение: Суторминское, интервал отбора 2658.00-2667.00 м скв. №1133

Состав образца керна с Суторминского месторождения, интервал отбора
2658.00-2667.00 м скв. №1133

Соединение	%
Глинистая составляющая	15
КПШ	6
NaПШ	22
SiO ₂	55
CaCO ₃	2

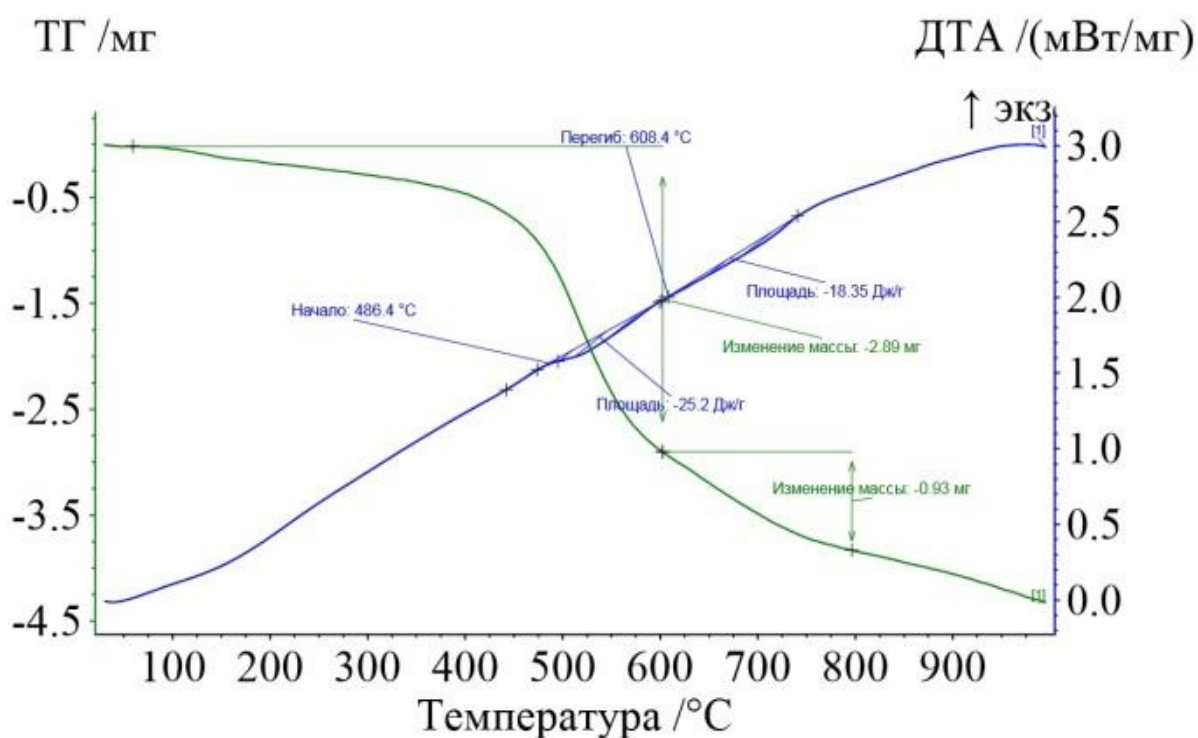


Рис.3. ДТА/ТГ. Месторождение: Суторминское, интервал отбора
2528.00-2535.00мм скв. №417

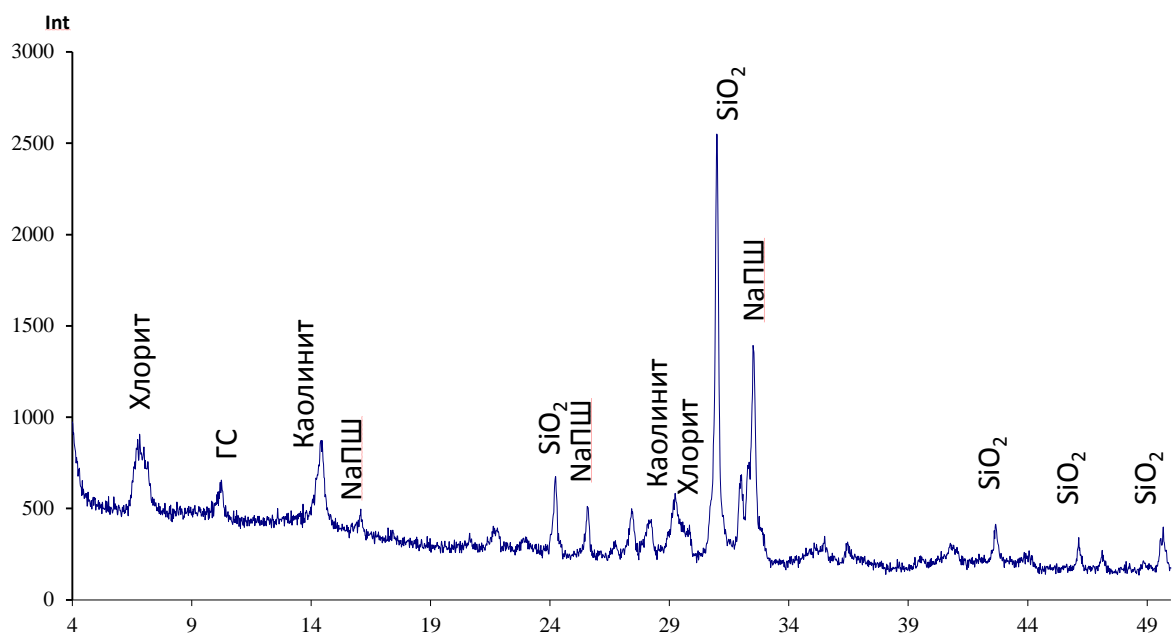


Рис. 3. Дифрактограмма образца керна. Месторождение: Суторминское, интервал отбора 2528.00-2535.00мм скв. №417

Таблица 2

Состав образца керна с Суторминского месторождения, интервал отбора 2528.00-2535.00мм скв. №417

Соединение	%
Глинистая составляющая	29
КПШ	6
NaПШ	23
SiO ₂	43

Приложение 2

В состав товарных ПАВ производства Shell марки ENORDET: внутренние олефинсульфонаты (ВОС) и гидроксилкансульфонаты (ГАС). Методом ВЭЖХ/МС установлен состав IOS 15-18: ВОС/ГАС составляет 18/81, для IOS 20-24 состав приближается к 50/50 (47/51). Фильтрация ионов по типу ПАВ, классам соединений в составе ПАВ, отдельным компонентам позволяет получить более подробную информацию о процессах ионизации в источнике электроспрей (рисунки 1-5).

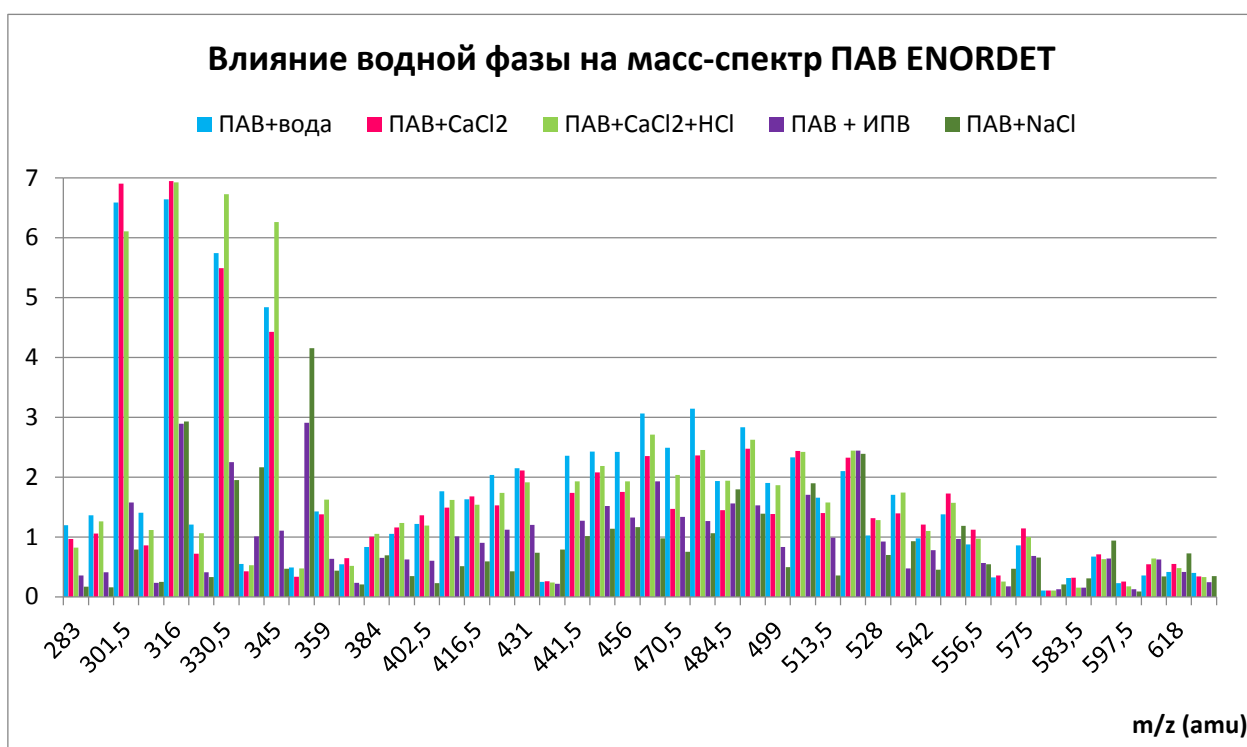


Рис. 1. – Фрагмент масс-спектров водного раствора ENORDET в дистиллированной воде (синий цвет), водном растворе хлорида кальция (красный цвет), кислом водном растворе хлорида кальция (светло-зеленый цвет), водном растворе воды ИПВ (фиолетовый цвет) и водном растворе хлорида натрия (темно-зеленый цвет)

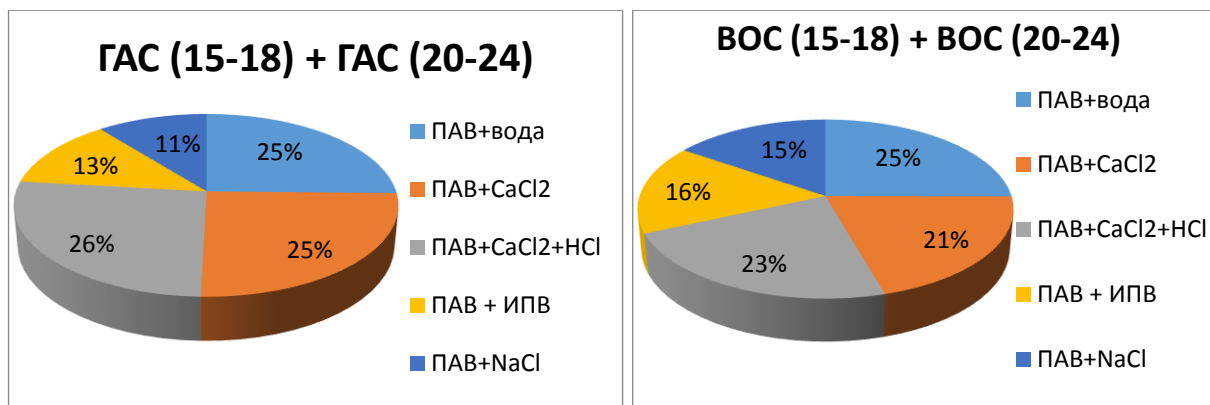


Рис. 2. – Гистограмма рСРеделения ионов по классам в составе ПАВ: ENORDET– ВОС - правая гистограмма и ГАС - левая гистограмма в дистиллированной воде (синий цвет), водном растворе хлорида кальция (красный цвет), кислотом водном растворе хлорида кальция (светло-зеленый цвет), водном растворе ИПВ (фиолетовый цвет) и водном растворе хлорида натрия (темно-зеленый цвет)

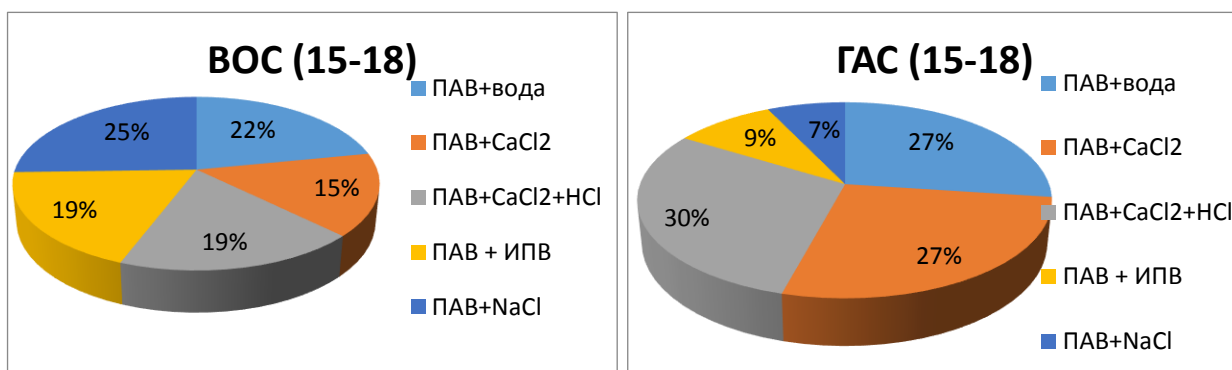


Рис. 3. – Гистограмма рСРеделения ионов по классам в составе ПАВ: ENORDET – ВОС (15-18) - левая гистограмма и ГАС (15-18) - нижняя гистограмма в дистиллированной воде (синий цвет), водном растворе хлорида кальция (красный цвет), кислотом водном растворе хлорида кальция (светло-зеленый цвет), водном растворе ИПВ (фиолетовый цвет) и водном растворе хлорида натрия (темно-зеленый цвет)

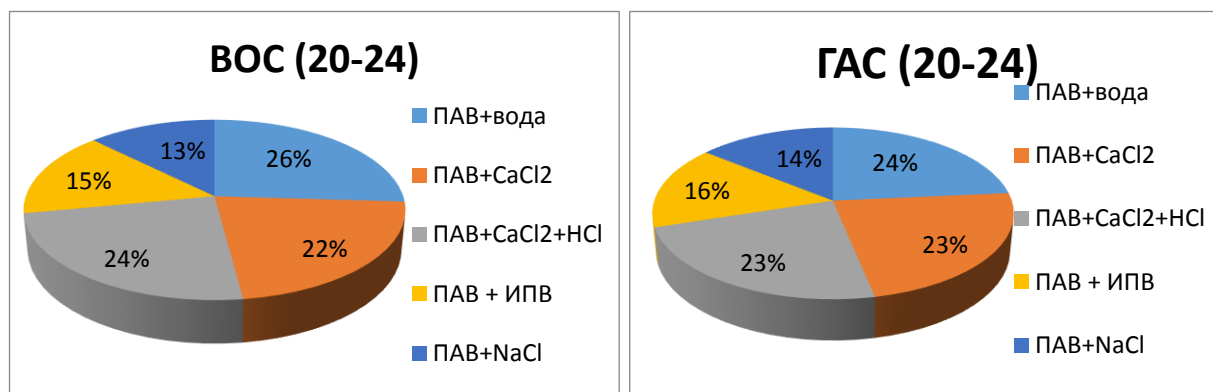


Рис. 4. – Гистограмма рСРеделения ионов по классам в составе ПАВ: ENORDET – ВОС (20-24) - левая гистограмма и ГАС (20-24) – правая гистограмма

в дистиллированной воде (синий цвет), водном растворе хлорида кальция (красный цвет), кислотном водном растворе хлорида кальция (светло-зеленый цвет), водном растворе ИПВ (фиолетовый цвет) и водном растворе хлорида натрия (темно-зеленый цвет)

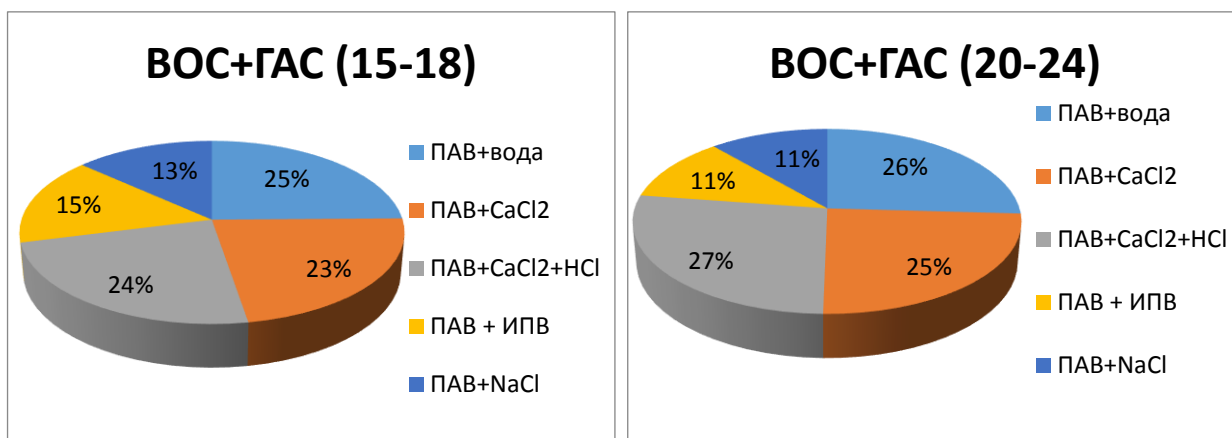


Рис. 5. – Гистограмма рСПределения ионов по сумме всех ионов в составе ПАВ: ENORDET ВОС+ГАС (15-18) – левая гистограмма и ВОС+ГАС (20-24) – правая гистограмма в дистиллированной воде (синий цвет), водном растворе хлорида кальция (красный цвет), кислотном водном растворе хлорида кальция (светло-зеленый цвет), водном растворе ИПВ (фиолетовый цвет) и водном растворе хлорида натрия (темно-зеленый цвет)

Практически во всех алгоритмах вычленения доли компонентов или классов в составе ПАВ только растворы на основе (ПАВ+ИПВ), (ПАВ+NaCl) показывают долю ионов в диапазоне 10-15% (в случае адекватности ионизации растворов № 1-5 доля должна быть 20%), что завышает долю ионов растворов ПАВ № 1-3 (ПАВ+вода, ПАВ+CaCl₂, ПАВ+CaCl₂+HCl) до 25%.

Таким образом, ионный состав водных растворов ПАВ класса внутренних олефинсульфонатов при высокой концентрации ионов натрия (ПАВ+ИПВ), (ПАВ+NaCl) меняет механизм ионизации в источнике электроспрей масс-спектрометра.

Таблица 1

Описание систем смесей ПАВ в растворах

№ системы	Состав системы
1	АБС + ГС-R-P15E10 (1:1) + НПАВ 0,1 %
2	АБС + ГС-R-P15E15 (1:1) + НПАВ 0,1 %
3	АБС + ГС-R-P15E10 (1:1)
4	АБС + ГС-R-P15E15 (1:1)

Таблица 2

Расчет изотерм адсорбции Стенор ГС25P15E10 на керне

Суторминского месторождения скв. №1133 интервал 2658,00-2667,00 м

1/C	1/Г-3	1/Г-1	lgC	lgГ-3	lgГ-1
45,71	1,6	1,6	-1,7	-0,20	-0,21
22,86	1,4	0,8	-1,4	-0,15	0,11
11,43	1,1	0,7	-1,1	-0,05	0,18
5,71	0,6	0,5	-0,8	0,23	0,29
2,86	0,5	0,4	-0,5	0,33	0,42

Таблица 3

Расчет изотерм адсорбции Стенор ГС25P15E15 на керне

Суторминского месторождения скв. №1133 интервал 2658,00-2667,00 м

1/C	1/Г-4	1/Г-2	lgC	lgГ-4	lgГ-2
45,71	1,5	1,8	-1,7	-0,19	-0,25
22,86	1,2	0,8	-1,4	-0,08	0,11
11,43	0,7	0,5	-1,1	0,18	0,27
5,71	0,6	0,5	-0,8	0,19	0,32
2,86	0,6	0,4	-0,5	0,19	0,43

Таблица 4

Расчет изотерм адсорбции Стенор ГС25P15E10 на керне

Суторминского месторождения скв. №417 интервал 2528,00-2535,00 м

1/C	1/Г-3	1/Г-1	lgC	lgГ-3	lgГ-1
45,71	1,7	2,4	-1,7	-0,23	-0,39
22,86	1,1	0,9	-1,4	-0,03	0,06
11,43	0,8	0,7	-1,1	0,09	0,14
5,71	0,7	0,5	-0,8	0,16	0,26
2,86	0,7	0,5	-0,5	0,17	0,31

Таблица 5

Расчет изотерм адсорбции Стенор ГС25Р15Е15 на керне

Суторминского месторождения скв. №417 интервал 2528,00-2535,00 м

1/C	1/Г-4	1/Г-2	lgC	lgГ-4	lgГ-2
45,71	1,6	3,3	-1,7	-0,21	-0,52
22,86	1,1	1,0	-1,4	-0,02	0,00
11,43	0,8	1,0	-1,1	0,07	0,01
5,71	0,7	0,8	-0,8	0,14	0,11
2,86	0,6	0,5	-0,5	0,20	0,32