


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
Заведующий кафедрой
(канд.тех.наук, доцент)
 Г.Н. Шигабаева
28 июня 2018 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(магистерская диссертация)

**ВОЗМОЖНОСТИ ТАНДЕМНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В
ИССЛЕДОВАНИИ АДСОРБЦИИ ПАВ НА КЕРНЕ**
Магистерская программа «04.04.01 Химия: Химия нефти и экологическая
безопасность»

Выполнил работу
Студент 2 курса
очной формы обучения



Кикирева
Екатерина
Валерьевна

Научный руководитель
канд. хим. наук, доцент



Третьяков
Николай
Юрьевич

Рецензент
канд. хим. наук, доцент кафедры
общей и специальной химии
строительный институт ФГБОУ
ВО «ТИУ»



Нестерова
Елена
Леонидовна

г.Тюмень, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	8
1.1 Методы повышения нефтеотдачи.....	8
1.2 Общие сведения о ПАВ.....	12
Классификация ПАВ.....	14
1.3 Применение ПАВ для увеличения нефтеотдачи пластов.....	15
1.4. Общие сведения о керне.....	17
1.5. Адсорбция.....	20
Методы изучения адсорбции.....	22
Изотермы адсорбции.....	23
1.6 Методы для определения концентрации ПАВ в растворах.....	27
Хроматографические методы.....	27
Масс-спектрометрия.....	27
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	32
2.1. Реактивы и оборудование.....	32
2.2. Объекты исследования.....	34
Глицедилсульфонаты.....	34
Композиция из ПАВ 1 и ПАВ 2.....	35
2.3 Методика исследования.....	35
Эксперимент по адсорбции.....	35
Определение концентрации ПАВ.....	35
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	36
Исследование характера адсорбции композиции ПАВ (ПАВ 1 и ПАВ 2 в соотношении 6:4) на керне Западно-Салымского месторождения.....	36
Оптимизация расположения сопла.....	38
Измерение адсорбции ПАВ 3, ПАВ 4, ПВ 5 на керне Западно-Салымского месторождения.....	40
Калибровочные зависимости.....	40
Модель Темкина.....	42
Линейная модель.....	43
Изотермы Ленгмюра.....	44
Заключение.....	49
ВЫВОДЫ.....	50
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	51

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АПАВ – анионные поверхностно-активные вещества

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ГЛБ – гидрофильно–липофильный баланс

ГС – глицерилсульфонат

ГХ – газовая хроматография

ИПВ – имитация пластовой воды

КПАВ – катионные поверхностно-активные вещества

ККМ – критическая точка мицеллообразования

МС – масс-спектрометрия

НПАВ – неионогенные поверхностно-активные вещества

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПНП – повышение нефтеотдачи пласта

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

ЕО – этилен-оксид группа

ЕOR – методы увеличения нефтеотдачи (enhanced oil recovery)

ESI – электроспрей ионизация

IFT – межфазное натяжение (interfacial tension)

LC – жидкостной хроматограф

РО – пропилен-оксид группа

SP – ПАВ-полимер (surfactant-polymer)

TIC – total ions concentration

Реферат

с. 55, рис. 30, табл. 6, библи. 51.

Целью работы – исследование адсорбции ПАВ (комбинации ПАВ) на керновом материале в статических условиях современными методами анализа (ВЭЖХ/МС/МС).

Задачами данной работы являются:

1. Подбор композиции ПАВ для использования при третичных методах добычи нефти на определенном месторождении.
2. Исследовать ПАВ оптимизированного состава.
3. Исследование адсорбции ПАВ, входящих в оптимизированные композиции в статических условиях на дезинтегрированном, нефтенасыщенном и отмытом керне.
4. Обобщение результатов.

Изучен процесс адсорбции ПАВ для СП-заводнения на керновом материале месторождения методом масс-спектрометрии.

Проанализированы современные источники литературы по данной тематике. В работе приводится описание современных методов повышения нефтеотдачи, а также методы, позволяющие определить применимость реагентов для проведения третичных методов ПНП.

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

ВВЕДЕНИЕ

Синтетические поверхностно-активные вещества, являются одними из применяемых органических соединений в мире. Они состоят из заряженной

или незаряженной лиофильной полярной главной группы («головы») и лиофобного неполярного углеводородного хвоста. Благодаря этому они растворимы в полярных и неполярных жидких средах, способны собираться в мицеллы, адсорбируются на поверхности раздела фаз и снижают поверхностное натяжение жидкости. Поверхностно-активные вещества имеют огромный спектр сфер применения: производство бытовой химии, красок, также применяются в тонком химическом синтезе, текстильной промышленности, производстве пестицидов, и многих других продуктов.

ПАВ имеет множество сфер применения в промышленности, главной из которых является включение их в состав вытесняющих агентов для использования в третичных методах повышения нефтеотдачи пласта (ПНП), что позволяет уменьшить остаточную нефтенасыщенность горных пород [1].

Проекты химического заводнения по извлечению остаточной нефти были, в целом, малоэффективными из-за потери химических веществ путем адсорбции на пластовых породах, осадках и результирующих изменений в смачиваемости пород. Изменения адсорбции и смачивания определяются главным образом химической структурой и сочетанием поверхностноактивных веществ, поверхностными свойствами породы, составом нефти и пластовых флюидов, характером добавленных полимеров и условиями раствора, такими как соленость, pH и температура. Минералогический состав пластовых пород играет важную роль в определении взаимодействий между минералами коллектора и добавленными реагентами (поверхностно-активные вещества/полимеры), и их влиянием на поверхностно-жидкостные поверхностные свойства, такие как поверхностный заряд и смачиваемость. Некоторые из минералов пласта могут быть малорастворимыми, вызывая осаждение и изменения в смачиваемости, а также резкое сокращение содержания поверхностно-активных веществ или полимеров.

Влияние поверхностно-активных веществ на смачиваемость зависит не только от того, сколько адсорбируется, но и от того, как они адсорбируются. Поверхность, смоченную водой, которая выгодна для перемещения нефти, можно получить, повлияв на ориентацию адсорбированных слоев [2]. Новые поверхностно-активные вещества, способные выдерживать суровые условия (экстремальные значения рН, температуры или наличие неорганических веществ) и способные благоприятно взаимодействовать с неорганическими веществами и полимерами, являются перспективными для повышения нефтеотдачи. Во многих случаях смесь поверхностно-активных веществ работает намного лучше, чем отдельные поверхностно-активные вещества, благодаря синергетическим эффектам и способности снижать осаждение.

Кроме того, для регулирования адсорбции и смачиваемости применяются добавки неорганических веществ, таких как силикаты, фосфаты и карбонаты, а также полимеры [3].

Целью работы является исследовать адсорбцию ПАВ (комбинации ПАВ) на керновом материале в статических условиях современными методами анализа (ВЭЖХ/МС/МС).

Задачи:

1. Подбор композиции ПАВ для использования при третичных методах добычи нефти на определенном месторождении.
2. Исследовать ПАВ оптимизированного состава.
3. Исследование адсорбции ПАВ, входящих в оптимизированные композиции в статических условиях на дезинтегрированном, нефтенасыщенном и отмытом керне.
4. Обобщение результатов.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Большое количество нефти по-прежнему остается в породе после традиционной добычи нефти. Был предложен ряд методов для извлечения остаточной нефти. Заводнение поверхностно-активными веществами является одним из многообещающих процессов извлечения нефти, считающимися наиболее перспективными, но неэкономичными из-за потери химических веществ путем адсорбции на пластовых породах и осаждении и в результате изменения смачиваемости пород. Кроме того, растворимые минералы, которые встречаются во многих водоемах, могут вызвать дальнейшие изменения во взаимодействии поверхностно-активных веществ с породами и их смачиваемости. Адсорбция и смачиваемость также зависят от присутствия других неорганических, органических или полимерных добавок.

1.1 Методы повышения нефтеотдачи.

Процесс добычи нефти можно разделить на три этапа. При первичной добыче нефти применяется естественное давление, присутствующее в нефтяном коллекторе. Производство часто ограничивается примерно 10-20% исходного запаса нефти. Вторичная добыча нефти использует такие методы, как заводнение и впрыск несмешиваемого газа для извлечения нефти. Этот метод увеличивает добычу нефти до 20-30% от исходного запаса, что означает, что огромная часть исходной нефти все еще задерживается в порах в коллекторе из-за высокого капиллярного давления из воды [4].

Химические EOR исторически не применялись для значительного восстановления нефтей в мире. Тем не менее, поверхностно-активные вещества все чаще используются как средство стимуляции скважины или для улучшения смачивания в EOR проектах для карбонатов. Это наряду с ценой нефти является важной причиной для ученых продолжать исследования поверхностно-активных веществ в EOR.

Среди химических методов EOR, заводнение поверхностно-активными веществами повышает коэффициент мобильности нефти за счет уменьшения межфазного натяжения между нефтью и водой. Это возможно благодаря адсорбции поверхностно-активных веществ на пласте коллектора. Заводнение поверхностно-активными веществами было опробовано на несколько обычных нефтяных коллекторах во всем мире с несколькими успехами (например, поле Йейтс в Техасе и Коттонвуд в Вайоминге, но они в значительной степени оказались неэффективными из-за стоимости поверхностно-активных веществ и их потерь в пористой среде, а также из-за проблем с адсорбцией на пласте [5].

Методы первичной и вторичной добычи обычно восстанавливают примерно одну треть исходной нефти из-за высоких капиллярных сил, которые улавливают масло в пористых средах.

Капиллярные силы являются результатом межфазного натяжения между масляными и водными фазами, которые противостоят приложенным вязким силам, таким как закачка воды. Более ранние испытания по повышению нефтеотдачи привели к вытеснению этой нефти за счет снижения нефтяного показателя межфазного поверхностного натяжения.

Третичные методы повышения нефтеотдачи пластов разделяются на три основные группы: тепловые, газовые и физико-химические, каждая из которых характеризуется конкретным механизмом вытеснения нефти. Благодаря третичным методам можно извлечь дополнительные 5-30% исходных запасов нефти [6].



Рис. 1. Третичные методы повышения нефтеотдачи пластов.

Многие варианты этих методов были опробованы, и наиболее успешным было сочетание ПАВ и полимера.

Идеализированное поперечное сечение типичного мицеллярного полимерного заводнения для большинства ПАВ обычно связано с высоким уровнем алонизации и образованием высоких уровней или микроэмульсий.

Крайне важно подбирать ПАВ, которые не имеют этих проблем.

Когда выбирается хороший ПАВ, его моделирование проводится только с несколькими хорошо продуманными экспериментами для обеспечения наиболее важных параметров процесса.

Остальные проблемы - это правильная характеристика коллектора и оптимизация. При выборе ПАВ (без учета модификации смачиваемости) предпочтительными являются анионные ПАВ, поскольку они имеют низкую адсорбцию при нейтральном или высоком рН как на песчаниках, так и на карбонатах. Они также могут быть адаптированы к широкому спектру условий, и они широко доступны по низким ценам [7].

Выбор ПАВ является важным процессом, который влияет на успех этого усовершенствованного процесса извлечения нефти. Перед внедрением этого процесса необходимо провести обширные лабораторные исследования, чтобы гарантировать, что выбранный ПАВ подходит для интересующего коллектора.

Кроме того, необходимо проверить и определить такие параметры, как оптимальная концентрация, поведение ПАВ в пластовых условиях.

Некоторые из экспериментов, которые могут быть использованы при выборе ПАВ, включают в себя: испытание солубилизации нефти, влияние электролита, тест плотности микроэмульсий используемых при выборе ПАВ, испытание на плотность ионов, испытание на вязкость ПАВ и микроэмульсии, испытание на вязкость, идентификацию оптимальных составов, содержащих ПАВ.

Некоторые из ключевых критериев выбора ПАВ: высокая солубилизация, благоприятное изменение смачиваемости, низкая или отсутствие адсорбции на горной породе, разветвленность, необходимая для образования мицелл с низкой вязкостью и микроэмульсий, и минимальная склонность к образованию жидких кристаллов, гелей и микроэмульсий.

Выбор того или иного способа воздействия на пласт особенно актуален, при резком росте обводненности добывающих скважин (при этом остаточная нефтенасыщенность пласта достаточно высока) [8]. Одним из способов решения задачи снижения обводненности и повышения нефтеотдачи добывающих скважин является подбор полимера для проведения заводнения скважины.

На данный момент одним из важных направлений в сфере развития технологий является применение методов для повышения нефтеотдачи пластов, а также повышение интенсивности добычи нефти. Данные методы позволяют существенно увеличить извлекаемые запасы и добычу нефти, вовлечь в промышленную разработку запасы высоковязкой нефти, запасы в низкопроницаемых коллекторах и сложноизвлекаемые запасы на поздних стадиях разработки месторождений [9].

Преимуществами данных методов являются использование существующей инфраструктуры, а также увеличение инвестиций и создание рабочих мест для местной экономики. Кроме того, они позволяют рационально подходить к уже разведанным и разрабатываемым месторождениям и минимизировать воздействие на окружающую среду.

Основными недостатками ПАВ заводнения, которые замедляют внедрение данного метода являются:

- нежелательная адсорбция компонентов ПАВ на поверхности породы;
- разбавление оторочки ПАВ с пластовой водой;
- проблема утилизации;
- высокая стоимость реагентов;
- образование трудноразделимых, стойких эмульсий.

1.2 Общие сведения о ПАВ

Термин ПАВ находит свое происхождение от термина «поверхностноактивный агент». Поверхностно-активные вещества (ПАВ) - органические соединения, содержащие в себе гидрофобную группу (хвост) и гидрофильную группу (голова), поэтому они растворяются, как и в воде, так и в растворителях, являющиеся органическими веществами. ПАВы в частности уменьшают натяжение между фазами (вода и нефть), адсорбируясь на их поверхности раздела, также они могут влиять на смачиваемость горных пород путем адсорбции на границе раздела жидкость-твердое тело.

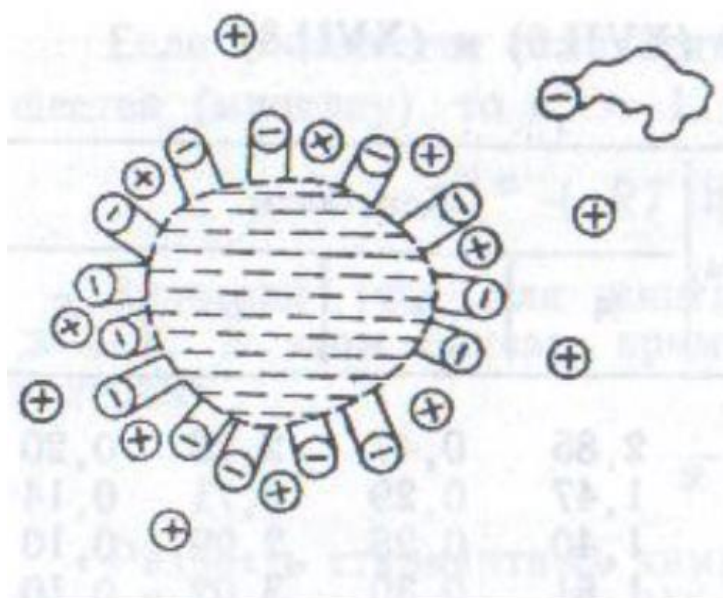
Поверхностно-активные вещества являются несимметричными органическими соединениями, молекулы которых содержат один или несколько лиофобных участков, так называемых «хвостов» и одну или несколько лиофильных групп («голова»). Поэтому ПАВ содержит

нерастворимую в воде (или маслорастворимую) часть и водорастворимую часть. Поверхностно-активные вещества диффундируют в воде и адсорбируются на границах раздела фаз. Водонерастворимая лиофобная группа может распространяться из объемной водной фазы в воздух или в масляную фазу, тогда как водорастворимая головная группа остается в водной фазе [10].

Лиофильная часть ($-\text{COO}^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{SO}_3^-$ и др.) обладает дипольным моментом, интенсивным молекулярно-силовым полем, а также имеет способности к гидратации, т.е. передает молекуле гидрофильные свойства.

Углеводородный радикал имеет дипольный момент, равный нулю и проявляет гидрофобные свойства. Также он может проявлять схожие свойства близким по полярности фазам - углеводородам и к другим слаборастворимым в воде органическим соединениям.

Таким образом, молекулы типичных ПАВ, сочетают в себе полярные и неполярные свойства, т.е. проявляют свойство амфифильности (имеют схожие свойства воды и масел) [11].



\ominus — поверхностно-активный анион; \oplus — противоион (катион)

Рис. 2. Схема ионной мицеллы в водном растворе.

Поверхностно-активные вещества могут адсорбироваться на почвах или отложениях в виде одного мономерного слоя при низких концентрациях водного раствора поверхностно-активного вещества. Если концентрация поверхностно-активного вещества возрастает, адсорбированные молекулы поверхностно-активных веществ имеют тенденцию к агрегации и образованию мицеллоподобных структур. В зависимости от количества слоев, агрегированного поверхностно-активным веществом, мицеллы называются адсорбированными мицеллами при одном слое и полумицеллами для двух и более слоев [12].

Гаудин и Фуерстененау (1955) показали, что когда мицеллярные структуры составляют совокупность на твердой поверхности, скорость адсорбции может быстро увеличиться до тех пор, пока поверхность не будет полностью покрыта бислоями поверхностно-активного вещества. Они использовали концепция критической концентрации мицеллообразования (ККМ), чтобы объяснить это явление [13]. Согласно их определению, агрегация поверхностно-активного вещества происходит в концентрациях ниже, чем ККМ.

Кинетика адсорбции и равновесие поверхностно-активных веществ зависит от природы или свойств поверхностно-активных веществ, а также свойств твердой и жидкой фаз. Вейман и Скамехорн независимо изучали адсорбцию разбавленного раствора алкилбензолсульфоната натрия (SDBS) в виде поверхностно-активного вещества на различных глинистых минералах (например, каолинита). Они пришли к выводу, что изотермы адсорбции соответствуют уравнению Ленгмюра, и их можно объяснить с помощью диаграммы.

Более того, ряд исследователей (например, Мидер и Трогус) исследовали адсорбцию алкилбензолсульфоната натрия на основе биогаза, каолина и песка. Они указали, что изотерма Ленгмюра не соответствует описанию равновесной адсорбции этих конкретных материалов. Исходя из их экспериментальных результатов, можно наблюдать максимальную величину адсорбции, за которым иногда следует минимальная степень [14].

Поверхностно-активные вещества находят применение в качестве веществ – модификаторов. Также ПАВ широко применяется в сельском хозяйстве, научных исследованиях, бытовой химии, пищевой промышленности, добыче. Их используют при подготовке и переработке нефти, газа и газоконденсата.

Классификация ПАВ

Поверхностно-активные вещества можно разделить на несколько групп основываясь на ионной природе головной группы, а именно анионные, катионные, неионогенные и амфотерные. Неионогенные поверхностноактивные вещества обычно энергонезависимы и экологически чистые и считаются подходящей альтернативой для традиционных растворителей из-за их способности к отделению органических соединений от твердых образцов. Неионогенные поверхностно-активные вещества обладают эффективной солюбилизацией в отношении нерастворимых в воде или умеренно растворимых органических соединений [15]. Это свойство делает неионные поверхностно-активные вещества подходящими кандидатами для разделения полярных и неполярных соединений из разных твердых материалов, например, отделение ароматических углеводородов от твердой фазы.

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

Рис. 3. Классификация ПАВ по химической природе

Согласно другой классификации ПАВ подразделяют на группы, исходя из их растворимости в воде и маслах. В данном случае выделяют 3 класса поверхностно-активных веществ:

- водорастворимые (поверхностную активность проявляют на границе раздела вода - воздух);
- водо-маслорастворимые;
- маслорастворимые (меняют поверхностное натяжение на границе раздела масло - воздух) [16].

1.3 Применение ПАВ для увеличения нефтеотдачи пластов

Существует большое многообразие причин снижения проницаемости пластов в зонах проникновения технологических жидкостей. К таковым относятся [17]:

- набухание глинистых материалов, которые содержатся в пласте;
- образование эмульсий в процессе вытеснения пластовых флюидов;
- образование порового давления из-за повышения поверхностного натяжения на границе раздела фаз "фильтрат – пластовый флюид";

- в процессе закачки происходит химическое взаимодействие пластовой жидкости с закачиваемыми растворами.

Для снижения негативного влияния закачиваемых композиций на коллекторные свойства породы в состав с неионогенными и анионными поверхностно-активными веществами вводят катионные ПАВ. Требования, применимые к поверхностно-активным веществам, которые используются при обработке [18]:

- иметь хорошую растворимость в пластовых водах;
- уменьшать межфазное натяжение на границе раздела фаз «раствор-нефть»;
- не адсорбироваться на поверхности породы;
- не способствовать набуханию;
- приводить к гидрофобизации внутри поровой поверхности коллектора;
- не образовывать высоковязкую эмульсию в призабойной зоне, либо снижать устойчивость уже образующихся эмульсий;
- не влиять на свойства других технологических;
- химически не взаимодействовать с пластовыми флюидами и минералами породы, не образовывать осадков;
- быть по возможности экологичными и не иметь токсических свойств.

Из приведенных требований видно, что найти синтетический ПАВ, удовлетворяющий всем требованиям одновременно непросто. Поэтому подбирают ПАВ, удовлетворяющее наиболее значимым требованиям [19].

Роль поверхностно-активных веществ заключается в снижении поверхностного натяжения на границе нефть-вода, благодаря чему нефть становится более подвижной в поровом пространстве породы. Для поддержания подвижности нефти межфазное натяжение должно достигать значений 10^{-3} - 10^{-4} мН/м. Добавление в композицию щелочей и карбоната натрия способствует снижению адсорбции ПАВ на породе, что в свою очередь, уменьшает их расход [20].

1.4. Общие сведения о керне

Карбонатные породы составляют около 20% земной коры и содержат более 40% общепризнанных в мире резервов нефти, а также более 20% мировой тяжелой нефти, сверхтяжелое масло и битум. Более 40% современной мировой добычи нефти происходит из естественно разрушенных карбонатные резервуары (NFCRs), преимущественно зрелых и стремительно сокращающихся гигантских нефтяных месторождений на Ближнем Востоке.

Первичные и вторичные методы добычи нефти приводят к коэффициентам извлечения нефти (КИН), обычно, не более 0,45, 1-5.

Из-за этого более 50% нефти, первоначально находящейся в коллекторе горной породы, относят к остаточной нефти из-за затрудненной подвижности и барьеров капиллярного давления. Следовательно, реализация технологий третичных методов добычи нефти неизбежна для извлечения этих огромных нефтяных ресурсов.

Керн представляет собой образец горной породы, добытый из коллектора. Выглядит как узкий цилиндрический столбик прочного монолита. В геологическом смысле, керн – часть горной породы, которая поднята на поверхность при помощи колонковых долот или же керноотборника. Керн

является источником информации о геологическом строении породы, ее свойствах и наличии или отсутствии нефти [21].

При проведении буровых работ, керн отбирается цилиндрической стальной трубкой (по-другому – колонковая). Специальными грунтоотборниками образец породы отбирается со стенки скважины. Частота отбора образцов зависит от цели исследования. Отбор керна является недешевой и времязатратной процедурой. Для получения достоверных данных необходимо отобрать по 4-5 образцов каждого метра керна столба. Наличие 2-3 образцов приводит к неверным данным о пласте, т.к. пласт содержит в себе множество пропластков с абсолютно различными свойствами. Также для получения верных данных о породе желательно сохранять изначальную структуру керна. Когда керн извлекают из буровых инструментов, эти трубки, которые заполненные керном, разрезают на отрезки для удобства использования, средней метровой длины.

При поднятии из скважины керна материала проводят, в первую очередь его визуальное описание для получения информации о породе. Данная процедура является одной из самых важных операция для дальнейшей работы с данным месторождением.

Чтобы получить данные о содержании карбонатов в породе, применяют соляную кислоту. Для получения информации о наличии нефтепродуктов, используют бензин. Различают два вида макроскопического описания:

- детальное;
- срочное [22].

Срочное, или первичное макроскопическое описание керна материала проводится сразу после извлечения образца из колонковой трубы. При первичном описании определяют последовательность залегания различных пород в данном образце, состав пород, наличие или отсутствие

трещин, насыщенность и т.д. Особо важным является определение глубины залегания пород, чтобы получить информацию о продуктивности пласта.

Одними из главных характеристик, определяемых при проведении процедуры первичного описания образца, являются плотность керна и его степень цементации. Различают три типа пород по степени цементации: слабоцементированные, крепкоцементированные и плотные породы. Помимо того, проводится подробное описание изучаемого материала (запах, наличие капель нефти, цвет), а также обязательно описываются признаки газо-/нефтенасыщенности.

Далее проводится более детальное описание образца. При проведении данного исследования, отрезки керна разрезаются на две равные части вдоль оси. 100%-ный выход керна позволяет утверждать, что можно изучать горную породу, пересеченную буровой скважиной, а также определять запасы полезных ископаемых. На данном этапе выделяют следующие признаки:

- составные минеральные части породы, наличие вкраплений примесей;
- текстура исследуемой породы, ее плотность;
- наличие органических остатков живых организмов;
- строение породы;
- цвет (в сухом/влажном состоянии);
- особенности минерального состава;
- условия залегания;
- трещины и их описание (происхождение, если это известно);
- наличие углеводородов (жидкие, газообразные, битум).

Общее название породы образуется из двух или нескольких понятий: литологический тип породы и ее структурные характеристики – размер кристаллических или обломочных зерен [23].

Структура так называемых горных пород является одним из важных признаков осадочных пород. Помимо размера частиц, из которых состоит осадочная порода, при описании структуры пород указывают форму зерен, их степень окатанности - крупнообломочные породы, для остальных - наличие вкраплений. На практике чаще всего попадаются породы со смешанным составом. Строение таких образцов определяют по присутствию классов размерности обломков. [24].

Для полного описания состава породы макроскопического описания недостаточно. Детально исследуют породу на этапе микроскопических и химических исследований.

Обломки крупнообломочных пород обладают разнообразной структурой. Они содержат в себе обломки осадочных пород, метаморфических, угля, кварца и т.д. Песчаные породы обычно состоят из кварца, полевых шпатов и обломков пород разного состава.

Цемент имеет в своем составе следующие составляющие: глинистые (каолинит, слюды, хлорит), железистые (лимонит, гематит), кремнистые, карбонатные (сидерит, доломит, кальцит), иногда встречается пирит, глауконит, фосфатные минералы [25].

1.5. Адсорбция

С ростом спроса на энергию во всем мире и уменьшением количества обычной нефти методы повышения нефтеотдачи (EOR) привлекают значительное внимание, особенно в последние годы. Химический EOR (ASP, SP) представляет собой способ, в котором щелочи, поверхностно-активные вещества и полимеры используются для снижения межфазного натяжения, изменяют смачиваемость чтобы увеличить количество нефти, извлеченной из ранее заполненного водой коллектора [26]. Несмотря на значительный потенциальный рост производства нефти с использованием методов SP или

ASP, все еще существуют некоторые проблемы, которые затрудняют применение химического EOR.

Одной из основных проблем, с которыми сталкиваются процессы EOR, является адсорбция поверхностно-активных веществ на пластовой породе, что увеличивает стоимость процессов EOR с участием поверхностно-активных веществ. Другими словами, высокая адсорбция поверхностно-активного вещества может сделать химические процессы EOR экономически невыполнимыми [27].

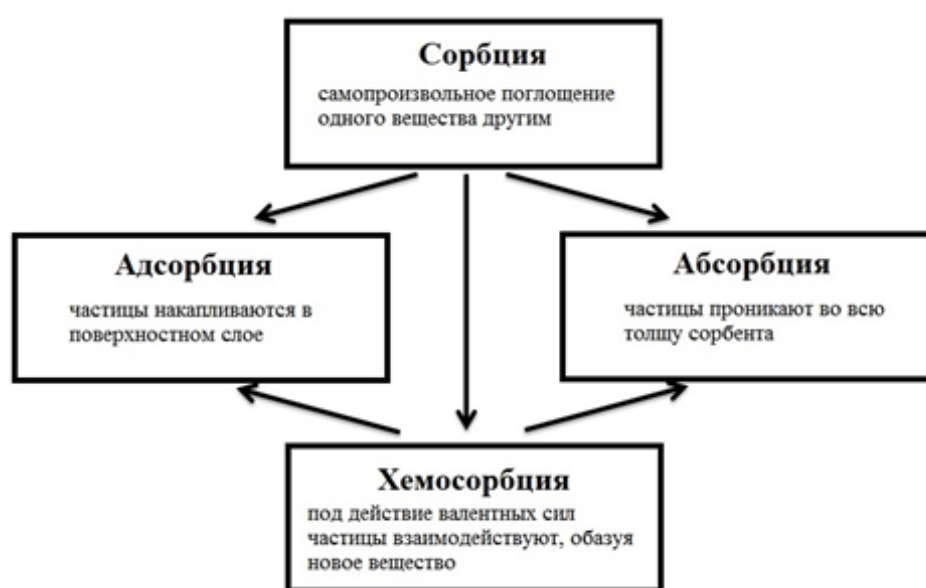


Рис. 4. Классификация сорбций

Адсорбция ПАВ на пористых средах (удерживание мелких частиц в порах породы) представляют собой потерю ценного ПАВ, которая может определять возможность использования данного метода [28], при этом создается пленка адсорбата на поверхности адсорбента. Процесс адсорбции следует различать с процессами поглощения, при которых частицы адсорбата полностью растворяются в адсорбенте [29]. Адсорбцию считают поверхностным явлением.

Факторы, влияющие на скорость адсорбции поверхностно-активного вещества включают в себя заряд на поверхности породы, поверхность жидкости и структура поверхностно-активного вещества.

Адсорбция различных коммерческих поверхностно-активных веществ подробно описывается в открытой литературе. Адсорбция поверхностноактивных веществ в пористых системах обычно проходит через ряд сложных явлений (например, массообмен и реакции). Адсорбция поверхностноактивного вещества определяется как явление, при котором перенос молекул поверхностно-активных веществ из объемной фазы на границу раздела твердое/жидкость. Этот процесс можно объяснить тем, что поверхность является энергетически предпочтительнее для поверхностно-активных веществ по сравнению с объемной фазой [30].

Методы изучения адсорбции

Большинство из существующих методов исследования адсорбции можно разделить на статические и динамические методы.

В первом случае, при периодических испытаниях на равноудаление, указанная масса измельченной породы смешивается с известным объемом раствора ПАВ (при известной концентрации) в герметичном контейнере. Образцы жидкостей отбираются с одинаковыми интервалами времени и анализируются до тех пор, пока система не придёт в равновесие. Баланс материала используется для расчета адсорбции.

Во втором случае используется метод динамического основного заводнения. Раствор ПАВ вводится в керн, пока удерживание не достигнет максимального и постоянного значения.

Адсорбция ПАВа на пористых средах зависит от: типа ПАВа, концентрации и веса; температуры; смачиваемости; наличие остаточной масляной фазы и скорости потока раствора.

В настоящей работе для измерения адсорбции применяли статический метод.

При проведении экспериментов по определению адсорбции ПАВ в динамических условиях в керн (насыпную модель керна) под давлением закачивается исследуемая композиция поверхностно-активных веществ. Этот метод наиболее сложен и занимает больше времени, чем статический, но он наиболее часто применяется для оценки адсорбции ПАВ из-за своей приближенности к реальным условиям проведения химического заводнения. Динамический метод исследования был подробно рассмотрен в статьях [31, 32, 33, 34, 35].

При изучении адсорбции ПАВ выдерживают в системе в течении времени, которое достаточно для достижения равновесия, отделения фаз и дальнейшего определения количественного содержания ПАВ в растворе. Уменьшая концентрацию ПАВ можно определить адсорбцию (мг/г) по следующему уравнению:

$$\Gamma = \frac{(C^0 - C)V}{m} \quad (1)$$

где Γ - величина адсорбции ПАВ на поверхности горной породы (мг/г керна);

C – концентрация ПАВ в водном растворе после уравнивания породой (мг/мл);

C_0 – концентрация ПАВ в исходном растворе до уравнивания породой; V – общий объем раствора ПАВ (мл); m – общая масса измельченной породы (г) [36].

Изотермы адсорбции

Важнейшим аспектом в заводнении ПАВами является адсорбция ПАВ, поскольку она помогает определить возможность проведения проекта заводнения ПАВ. Адсорбция или удержание ПАВ рассматривается в любом случае, когда ПАВ контактируют с твердой поверхностью. Многие ПАВ адсорбируются на горных породах из-за электростатических взаимодействий между заряженными участками на твердой поверхности ПАВ. Механизм регистрации адсорбции ПАВ обычно обсуждается в терминах изотермы четырех областей, как показано на рисунке 5.

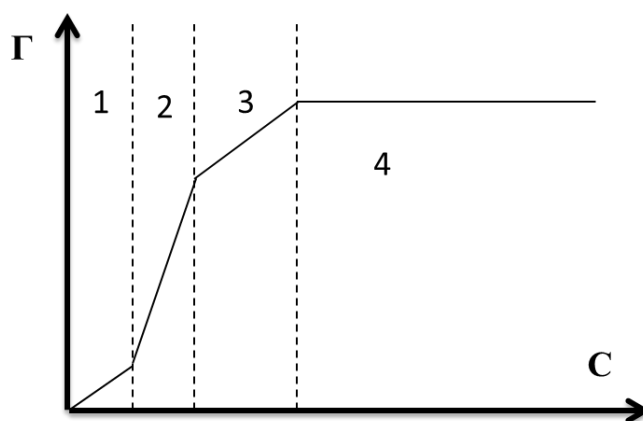


Рис. 5. Схематическая иллюстрация изотермы адсорбции с четырьмя областями

При низких концентрациях ПАВ, обозначенных как область 1, адсорбционное поведение можно описать как линейное с наклоном. В этой области адсорбция обусловлена электростатическим притяжением между заряженным ионом ПАВ и электрическим двойным слоем твердого тела.

В области 2 механизм доминирующей адсорбции представляет собой ассоциацию адсорбированных ПАВ на границе раздела твердой и жидкой фаз. В области 3 наблюдается снижение наклона по сравнению с областью 2. Это происходит из-за ионов ПАВ, заполнившим все участки поверхности на конце области 2, причем дальнейшая адсорбция связана с ассоциацией между углеводородными цепями первого и второго слоев в области 3. Кроме того, это

также объясняется изменением в поверхностном заряде за счет адсорбированных ионов ПАВ.

Область 4 с точкой ККМ (критическая концентрация мицеллообразования) или вблизи нее и характеризуется небольшими значениями адсорбции ПАВ или отсутствием ее увеличения [34].

Техническая осуществимость адсорбции ПАВ уже установлена, однако экономическая целесообразность зависит от сложных факторов, таких как цены на нефть, потребление ПАВ и их стоимость. Как правило, стоимость ПАВ является одним из самых дорогих предметов в стоимости проекта химического заводнения. Эти затраты включают как первоначальные инвестиции в покупку ПАВ, так и стоимость замены ПАВ, которое было потеряно в результате адсорбции. Часто обнаруживается, что количество адсорбированного ПАВ составляет большую часть стоимости ПАВ. Поскольку эти ПАВ синтезируются из нефти, их стоимость будет расти, по крайней мере, так же быстро, как и стоимость нефти [37].

Доход от нефти, добываемой при сорбции ПАВ, должен, по крайней мере, оплачивать стоимость: ПАВ, дополнительных инженерных услуг, оборудования и эксплуатационных расходов в течение нескольких лет заводнения, чтобы обеспечить разумный возврат инвестиций. Понимание и контроль количества, адсорбированного ПАВ непосредственно влияет на экономику.

Предполагая полностью однородную поверхность для адсорбции, модель изотермы Ленгмюра используется для прогнозирования равновесной степени адсорбции (Γ), получается как

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

где Γ_{max} (мг/г) и K_L (л/мг) представляют собой адсорбцию в модели Ленгмюра и константу адсорбционного равновесия, соответственно.

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

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

Для построения изотермы Ленгмюра, строится график $1/\Gamma$ от $1/C$, который должен быть линейным. Тангенс угла наклона равен $1/(\Gamma_{\max} \cdot K_L)$, а пересечение с осью Y равно $1/\Gamma_{\max}$. Для построения изотермы Ленгмюра, строится график $1/\Gamma$ от $1/C$, который должен быть линейным. Тангенс угла наклона равен $1/(\Gamma_{\max} \cdot K_L)$, а пересечение с осью Y равно $1/\Gamma_{\max}$ [38].

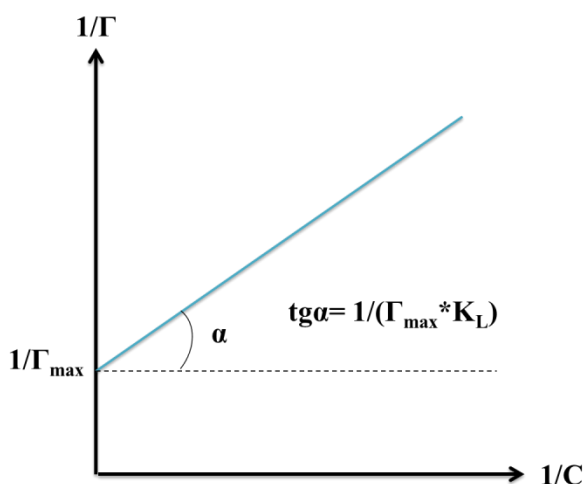


Рис. 6. Линейный вид уравнения адсорбции по модели Ленгмюра.

Для изотермы Фрейндлиха адсорбция описывается:

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

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 [39].

Для удобства расчета констант уравнение адсорбции для изотермы Фрейндлиха приводят в линейный вид (Рис. 7):

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

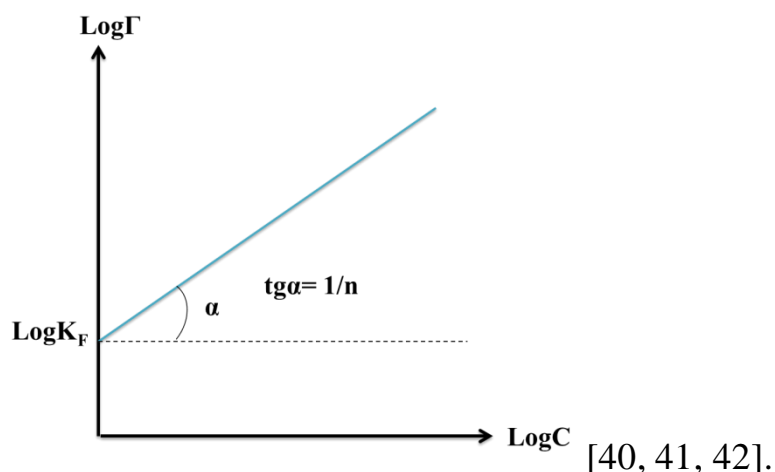


Рис. 7. Линейный вид уравнения адсорбции по модели Фрейндлиха.

1.6 Методы для определения концентрации ПАВ в растворах

Концентрацию ПАВ в растворе можно определить с помощью нескольких различных методов. Ниже рассмотрены наиболее применимые из них.

Хроматографические методы

Хроматографией метод, основанный на разделении смеси веществ, дальнейшем их многократном перераспределении между двумя контактирующими фазами (одна фаза является неподвижной, другая – движется в одном направлении). Различают несколько типов хроматографии, в зависимости от механизма разделения веществ:

- распределительная;
- ионообменная и др.

В наше время наиболее часто используемые виды хроматографии это ВЭЖХ (высокоэффективная жидкостная хроматография), иногда ионная, газожидкостная. [43].

Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия – вид физико-химического метода анализа. При данном методе молекулы образца переводятся в ионизированную форму и в дальнейшем разделяются. Полученные ионы (положительного / отрицательного заряда) регистрируются прибором.

С помощью данного метода возможно определить молекулярную массу и провести идентификацию вещества. Также можно определить его химическое строение, механизм протекающих реакций, энергию разрыва связи.

Отличительными чертами данного метода являются:

- возможность экономии образца за счет малого необходимого его количества для анализа (1 мкг или меньше);
- метод является высокочувствительным (10-12 г для каждого элемента периодической системы);
- метод является достаточно универсальным и широк в применении;
- при использовании данного метода наблюдается большая селективность [44].

Недостатком является то, что после проведения анализа образца, его невозможно восстановить до исходного состояния из-за разрушения в процессе исследования.



Рис. 8. Блок-схема масс-спектрометра

1 – система ввода образца;

2 – источник ионизации с ускорителем ионов;

3 – масс-анализатор (устройство для разделения ионов);

4 – детектор;

5 – измерительное или регистрирующее устройство.

В методе можно выделить 3 основные стадии:

Переведение молекулы в ион → дальнейшее разделение полученных ионов по их массам → регистрация ионов.

В зависимости от цели исследования подбирают оптимальный способ ионизации.

Таблица 1

Различные способы ионизации по целям исследования

Способ ионизации	Цель применения
Электронный удар (электронная ионизация)	Изотопный анализ, молекулярный анализ неорганических ионов
Химическая ионизация	Анализ органических соединений
<u>Электроспрей (электрораспыление)</u>	Анализ крупных (до нескольких дальтон) молекул
Лазерное излучение	
Бомбардировка пучком ионов	

Далее будет подробно рассмотрена система МС, применяемая для определения концентрации ПАВ.

Способ ионизации – ионизационный электроспрей (ESI).

Ионизационный электроспрей - это ионный источник атмосферного давления, в котором предварительно сформированные в растворе ионы выбрасываются в газовую фазу с применением тепла или без него. В этом случае, квазимолекулярные ионы могут быть получены из очень малоустойчивого и высокомолекулярного соединения без термического разложения.

Ионизационный электроспрей - это метод, с помощью которого жидкий образец закачивается жидкостным хроматографом (LC) или шприцом через зонд распылителя, который поддерживает высокое напряжение и распыляется

в ионный источник, создавая аэрозоль с высоко заряженными каплями. Как только внутри ионного источника капли испаряются, ионы входят в газовую фазу под влиянием низкоэнергетического процесса, называемого ионным испарением. Использование ортогонального нагретого газа помогает прочной системе ионизационного электроспрея принимать более высокие скорости потока с повышением чувствительности. Ионизационный электроспрей будет создавать потоки от 5 до 1000 мкл/мин. Композиции растворителей на 100% органические, такие как ацетонитрил, без расщепления. Это позволяет использовать 1 мм, 2 мм и 4.6 мм аналитические колонки с разделением или без него [45].

Нагревательный зонд направляет струю нагретого сухого газа (до 500°С) в аэрозоль производимого распылителем. Газ распыляется через отверстие под углом приблизительно 45° относительно пластины. Спрей, выходящий из Ионизационный электроспрей направлен под углом около 45° от противоположного направления (или 135°). Вытекающий поток Ионизационный электроспрей и нагретый сухой газ пересекаются под углом приблизительно 90° рядом с отверстием. Это взаимодействие помогает сфокусировать поток Ионизационный электроспрей и увеличить скорость испарения капель, что приводит к увеличению ионного сигнала.

Ионизационный электроспрей идеально подходит для количественного анализа LC/MS/MS. Увеличение чувствительности, достигаемое с помощью этой технологии, зависит как от расхода, так и от анализируемого вещества.

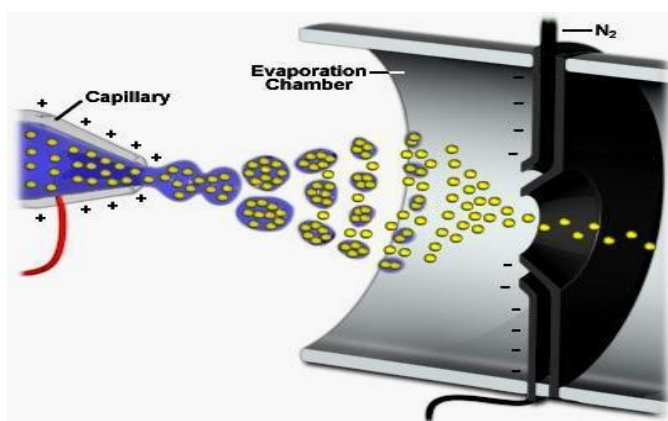


Рис. 9. Принцип ионизации исследуемого вещества методом электроспрей

Корпус источника ионов плотно состыкован с поверхностью прибора, чтобы предотвратить попадание растворителя или образца в лабораторию. Любая жидкость или пар, входящие в источник, безопасно переносятся в приемник отходов и вытяжной шкаф с помощью выхлопного насоса.

Корпус источника включает в себя два механизма движения (которые регулируют положение распылителя), два окна, позволяющие пользователю просматривать положение и состояние распылителя, линия переноса трубчатой трубки, заземленный соединитель/разветвитель, две защелки, используемые для блокировки источника на месте и встроенные соединители напряжения/газа. Разъем для напряжения, нагревателя и газов подготавливается автоматически после того, как источник заблокирован от окружающей среды [46].

Для каждого класса ПАВ необходимы свои, индивидуальные условия ионизации.

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.

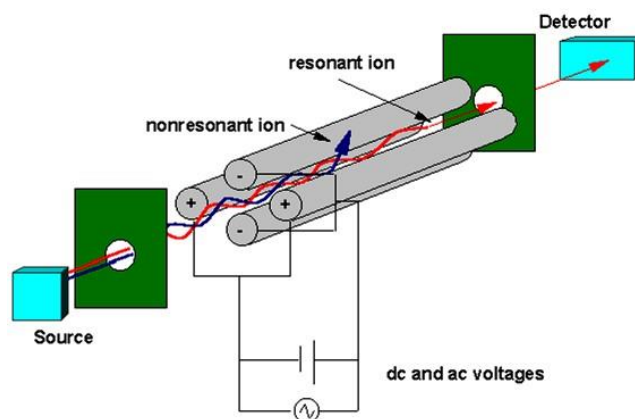


Рис. 10. Иллюстрация квадрупольного разделения ионов

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 [47]. 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 [48]. Пример масс-спектра этилена представлен на рисунке 11

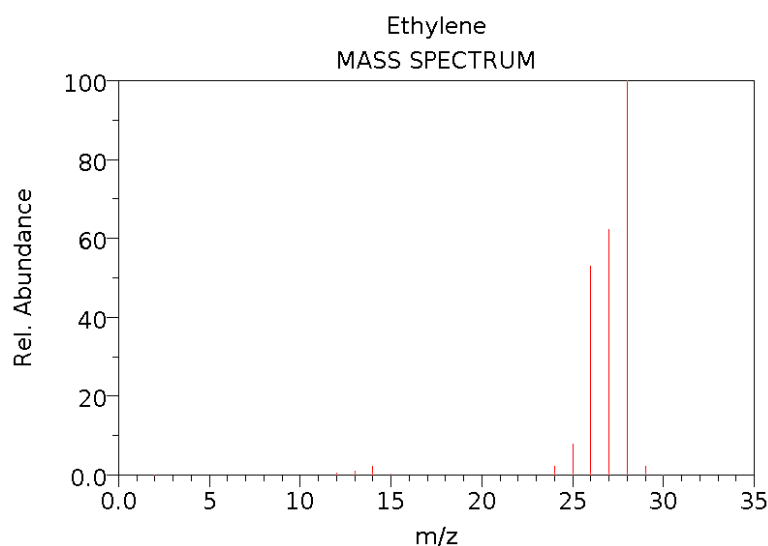


Рис. 11. Масс-спектр этилена

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 750°C.
- Программное обеспечение Analyst Software 1.4.2, Mass Spectrometry Toolkit v. 3.3
- Химическая посуда (стаканчики, дозаторы, виалы, колбы, банки)
- Электронные весы с пределом взвешивания 0,001 г
- Термостат ШС-80-01СПУ
- Ступка и пестик для измельчения зерна
- Сито с диаметром ячеек 0,1; 0,2 мм
- Деионизированная вода

- Модель пластовой воды: Таблица 2 Состав модели пластовой воды (ИПВ)

Соли	С, мг/л
NaCl	15430
KCl	27
MgCl ₂ *6H ₂ O	390
CaCl ₂	800
NaHCO ₃	840

Общая минерализация 17,4 г/л (17387 ppm).

- Пористый сорбент – керн месторождения: Таблица 3

Характеристика керна

Месторождение	№ скважины	Интервал отбора, м	Фракция, мкм
Западно-Салымское	1123	2766,30- 2796,69	100-200

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

2.2. Объекты исследования

Глицедилсульфонаты

Данные ПАВы относятся к анионным алкилалкоксилированным ПАВ, структура которых «расширена» за счет включения цепочек из РО

(оксипропильных) и ЕО (оксиэтильных) групп: R*-O-

(CH₂CH(CH₃)O)_m(CH₂CH₂O)_n-XY⁻M⁺, где R* -

алифатический углеводородный радикал, Y⁻ -

сульфонатная, карбоксилатная или фосфатная группа,

X – промежуточная группа, M⁺

- катион.

Преимуществами данного типа ПАВ являются:

Введение РО групп в структуру молекул ПАВ способствует увеличению липофильности и степени разветвленности липофильной части молекулы.

Введение ЕО групп увеличивает эффективную площадь полярных групп и способствует ослаблению влияния солености на плотность упаковки ионогенных полярных групп.

Добавление РО и ЕО групп увеличивает толерантность ПАВ к двухвалентным катионам [49].

Точки концентраций растворов систем ПАВ (исследовались ПАВ 3, ПАВ 4, ПАВ 5) для построения изотерм адсорбции: 0,04375; 0,0875; 0,175; 0,35; 0,7% 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».

Композиция из ПАВ 1 и ПАВ 2

Для определения величин статической адсорбции композиции ПАВ (ПАВ 1 и ПАВ 2 в соотношении 6:4) были приготовлены водные растворы с концентрацией: 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.24 % масс.

2.3 Методика исследования

Эксперимент по адсорбции

В работе по определялению адсорбции ПАВ класса глицидилсульфонатов, эксперимент проводился в статических условиях при температуре пласта 87°C.

В работе с композицией ПАВ 1-ПАВ 2 адсорбция также определялась в статических условиях при температуре пласта 87 °С.

Соотношение фаз твердое тело-раствор, а также количество параллельных измерений было выбрано исходя из рекомендаций в работе [50].

Определение концентрации ПАВ

Концентрация ПАВ в работе определялась следующим методом:

1. МС с квадрупольным детектором – определялся непосредственно сам АПАВ в минерализованной воде до и после адсорбции. Масс-спектр имеет большой набор пиков, для которых достаточно сложно провести математическую обработку, для определения индивидуальной концентрации до и после сорбции. Поэтому в работе для определения общей концентрации ПАВ рассчитывалась общая площадь пиков ионов (TIC).

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 [51]. 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.

В ходе проведения работы по определению концентрации ПАВ 3, ПАВ 4, ПАВ 5 в минерализованной воде возникла проблема, связанная с тем, что сопло масс-спектрометра было расположено не на необходимом уровне. Потребовалась оптимизация для получения достоверных данных в последующем эксперименте.

Параметры ионизации

Параметр	Значение
Напряжение на капилляре	Negative, – 4500 В
Температура фена	250 °С
Давление газа	30 psi
Диапазон масс	800-1750 m/z

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Глава изъята автором

ВЫВОДЫ

По итогам данной работы можно сделать следующие выводы:

- ❖ Впервые исследованы образцы ПАВ класса алкил-алкоксиглицедилсульфонатов методом масс-спектрометрии. Оптимизированы условия ионизации данного класса ПАВ в источнике электроспрей. Построены градуировочные зависимости в диапазоне концентраций ПАВ в технологических растворах при ПАВ-полимерном вытеснение нефти.

- ❖ В стационарных условиях исследована адсорбция ПАВ класса алкил-алкокси-глицедилсульфонатов на образцах дезентегрированного керна ЗСМ. Построены изотермы адсорбции ПАВ.

- ❖ Экспериментальные данные по адсорбции были обработаны с применением моделей Ленгмюра, Темкина и линейной изотермы. Определены константы этих уравнений. Показано, что линейная модель и модель Ленгмюра адекватно описывает равновесные данные адсорбции новых образцов ПАВ, отличающихся длиной оксиэтильной части молекул ПАВ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Juan M. Traverso-Soto, Eduardo Gonzalez-Mazo and Pablo A. Lara-Martin (2012) Analysis of Surfactants in Enviromental Samples by Chromatographic Techniques. Chromatography – The Most Versatile Method of Chemical Analysis. Chapter 7: 187-216.
2. M.A. Ahmadi, S. Zendeboudi, A. Shafiei, L. James. Nonionic Surfactant for Enhanced Oil Recovery from Carbonates: Adsorption Kinetics and Equilibrium. I&EC Research, № 51 (29), 2012, p. 9894–9905.
3. 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.
4. New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential. S. Iglauer et al. JPSE №71. 2010. p. 23–29.
5. Leja, J. Surface Chemistry of Froth Flotation; Plenum: New York, 1982; Vol. 1.(50) Stumm, W. Aquatic Chemistry; Wiley: New York, 1970; Vol. 2 Chapter 3.
6. Hov I.K. Investigation of Adsorption of Surfactants onto Illite and Relations to Enhanced Oil Recovery Methods. 2014.
7. Pelizzetti, E.; Pramauro, E. Analytical Applications of Organized Molecular Assemblies. Anal. Chim. Acta 1985, 169, 1–29.
8. Worldwide EOR Survey, Oil Gas J. 1996, Vol. 94(16), pp 45–61.
9. Я.В.Идогова, Э.Ф.Дашкина, А.В.Ващенко, К.Ю.Прочухан, Ю.А.Прочухан. Влияние молекулярной массы и заряда полиакриламида на динамическую вязкость при пластовых температурах. Технологии добычи и использования углеводородов. №3(2)2014
10. Yang, H. D.; Wadleigh, E. E. Dilute Surfactant EOR Design Improvement for Massive, Fractured Carbonate Applications. SPE 59009, SPE International Petroleum Conference and Exhibition, Villahermosa, Mexico, 1–3 February 2000.

11. Seethepalli, A.; Adibhatla, B.; Mohanty, K. K. Physiochemical Interactions during Surfactant Flooding of Carbonate Reservoirs. *SPE J.* 2004, 9 (4), 411–418.
12. Yeom, I. T.; Ghosh, M. M.; Cox, C. D.; Robinson, K. G. Micellar Solubilization of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Coal Tar-Contaminated Soils. *Soils Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 3015–3021.
13. Xie, X.; Weiss, W. W.; Tong, Z.; Morrow, N. R. Improved Oil Recovery from Carbonate Reservoirs by Chemical Stimulation. *SPE J.* 2005, 10 (3), 276–285.
14. В.Н. Вережников, И.И. Гермашева, М.Ю. Крысин «Коллоидная химия поверхностно- активных веществ», 2015г.
15. Bezerra, M. A.; Arruda, M. A. Z.; Ferreira, S. L. C. Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation and Pre-Concentration for Metal Determination Using Spectra-Analytical Techniques: A Review. *Appl. Spectrosc. Rev.* 2005, 40, 269–299.
16. Prevot, A. B.; Gulmini, M.; Zelano, V.; Pramauro, E. Microwave-Assisted Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Marine Sediments Using Nonionic Surfactant Solutions. *Anal. Chem.* 2001, 73, 3790–3795.
17. Измухамбетов Б.С. Повреждение продуктивных пластов процессе проводки скважины, методы предупреждения и устранения / Б.С. Измухамбетов, Ф.А. Акзамов, Т.О. Акбулатов, Р.М. Сакаев. -Уфа, УГНТУ. – 2004. – С. 57.
18. Петров Н.А. Катионные ПАВ – эффективные ингибиторы в технологических процессах нефтегазовой промышленности / Н.А. Петров, Б.С. Измухамбетов, Ф.А. Акзамов, Н.А. Ногаев. – СПб. – М.: Недра. –2004. – С. 408.
19. Дергач С.Р. Использование ПАВ для интенсификации нефтедобычи при первичном и вторичном вскрытии пластов / С.Р. Дергач, Г.И. Берестова, Т.А.

- Мотылева. – Вестник МГТУ. – Т. 13. - № 4/1. – 2010. – С. 784 - 792.
20. R.C. Nelson, J.B. Lawson, D.R. Thigpen, G.L. Stegemeier. Cosurfactant Enhanced Alkaline Flooding, SPE 12672 (1984).
21. Латыпова О.Н. Геология начинается с керна // Нефтегазовая вертикаль. – 2013. - № 12. – С. 30 – 32.
22. Жданов М.А. Нефтепромысловая геология и подсчет запасов нефти и газа. – М.: Недра, 1981 – С. 30 – 35.
23. Ежова А.В. Геологическая интерпретация геофизических данных: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – С. 113.
24. Алексеев В.П. Литология: Учеб. пособие. – Екатеринбург: Изд-во УГГА, 2001. – С. 249
25. Недоливко Н.М. Исследование керна нефтегазовых скважин. Практикум для выполнения учебно – научных работ. – Томск: Из-во ТПУ, 2008. – С. 158.
26. Special Report: EOR/Heavy Oil Survey: 2010 worldwide EOR survey. Oil Gas J., 2010, Vol. 108(14).
27. H Shamsi Jazeyi, GJ Hirasaki, and R Verduzco. “Sacrificial Agent for Reducing Adsorption of Anionic Surfactants,” SPE Gulf Coast Student Paper Contest, April 6, 2013, University of Texas, Austin, Austin, Texas.
28. Д. А. Фридрихсберг «Курс коллоидной химии», 2010г
29. Glossary. The Brownfields and Land Revitalization Technology Support Center. Retrieved 2009-12-21.
30. Memidex (WordNet) Dictionary/Thesaurus. Retrieved 2010-11-02.
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. M.A. Ahmadi, S. Zendejboudi, A. Shafiei, L. James. Nonionic Surfactant for Enhanced Oil Recovery from Carbonates: Adsorption Kinetics and Equilibrium. *I&EC Research*, № 51(29), 2012, p. 9894–9905.
37. Thomas, M. M.; Clouse, J. A.; Longo, J. M. Adsorption of Organic Compounds on Carbonate Minerals: 1- Model Compounds and their Influence on Mineral Wettability. *Chem. Geol.* 1993a, 109 (1–4), 201–213.
38. Chen, H. L.; Lucas, L. R.; Nogaret, L. A. D.; Yang, H. D.; Kenyon, D. E. Laboratory Monitoring of Surfactant Imbibition with Computerized Tomography. *SPE Reservoir Eval. Eng.* 2001, 4 (1), 16–25.
39. Hinze, W. L.; Singh, H. N.; Fu, Z.; Williams, R. W.; Kippenberger, D. J.; Morris, M. D.; Sadek, F. S. *Chemical Analysis of Polycyclic Aromatic Compounds*; Wiley: New York, 1989; p 151.
40. Novosad, J., B.B. Maini and A. Huang, 1986. “Retention of Foam-Forming Surfactant at Elevated Temperature, “*JCPT*, pp: 42-46.
41. Mannhardt, K. and J.J. Novosad, 1988. “Modeling adsorption of Foam-Forming surfactant,” *Revue del’Institut Francais du Petrol.*, 43(5): 659-671.
42. Thomas, W.J., 1998. Barry Crittenden “*Adsorption Technology and Design*”, Elsevier Science & Technology Books.

43. 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. 245-24
44. Manrique, E. J.; Muci, V. E.; Gurfinkel, M. E. EOR Field Experiences in Carbonate Reservoirs in the United States. SP Reservoir Eval. Eng. 2007, 10, 667–686.
45. Кикирева Е.В. Определение концентрации ПАВ в пластовой воде методом масс-спектрометрии с применением твердофазной экстракции. ВКР бак. хим. Наук. ТюмГУ ИнХим. 2016. 63 с.
46. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А.Т. Лебедев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с., ил. – (Методы в химии).
47. L. Yao, S. Jung. ³¹P NMR Phospholipid Profiling of Soybean Emulsion Recovered from Aqueous Extraction. J. Agric. Food Chem. 2010, 58, p. 4866–4872.
48. E.V. 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
49. Novosad, J., B.B. Maini and A. Huang, 1986. “Retention of Foam-Forming Surfactant at Elevated Temperature, “JCPT, pp: 42-46.
50. 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 ЗападноСалымского месторождения. SPE-171223-RU, 2014.
51. Thomas, M. M.; Clouse, J. A.; Longo, J. M. Adsorption of Organic Compounds on Carbonate Minerals. 3. Influence on Dissolution Rates. Chem. Geol. 1993b, 109 (1–4), 227–237.