

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

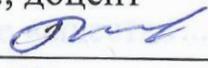
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ

Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Заведующий кафедрой

к.т.н., доцент


Г. Н. Шигабаева


2022 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

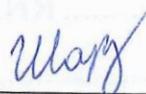
магистерская диссертация

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ АДСОРБЦИИ ПАВ
НА ПОРОДАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА**

04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнил работу
студент 2 курса
очной формы обучения



Шарапов
Ринат
Фаритович

Научный руководитель
к.х.н., доцент



Томчук
Наталия
Николаевна

Рецензент
Директор
ООО «СИБКОР»



Федорцов
Владимир
Викторович

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	6
1.1 Поверхностно-активные вещества.....	6
1.1.1 Характеристика поверхностно – активных веществ.....	6
1.1.2 Классификация ПАВ.....	7
1.1.3 Методы определения массовой концентрации ПАВ.....	9
1.1.4 Природные поверхностно – активные вещества.....	11
1.1.5 Применение ПАВ.....	12
1.2 Характеристика пород-коллекторов нефти и газа.....	15
1.2.1 Минералогия резервуаров из песчаника.....	15
1.2.2 Общие сведения о керне.....	17
Адсорбция ПАВ.....	17
1.3.1 Теория адсорбции.....	17
1.3.2 Характеристика адсорбции.....	24
1.3.3. Особенности адсорбции поверхностно-активных веществ.....	25
1.3.4 Адсорбция ПАВ на поверхности горных пород.....	27
1.3.5 Влияние состава пластовых вод на адсорбцию.....	31
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	33
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	34
ВЫВОДЫ.....	35
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	36

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

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

IFT – межфазное натяжение (interfacial tension)

TIC – total ions concentration

АБС - алкилбензосульфонат

АПАВ – анионные поверхностно-активные вещества

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

КПАВ – катионные поверхностно-активные вещества

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПНП – повышение нефтеотдачи пласта

УФ – ультрафиолетовая область

ВВЕДЕНИЕ

Нефтедобычу на современном витке развития невозможно представить без применения химических методов нефтеотдачи. Внедрение методов повышения нефтеотдачи в нефтяных пластах является одним из фундаментальных решений для растущего рынка сырой нефти во всем мире.

Основная проблема, стоящая перед существующими нефтяными резервуарами, заключается в том, что основное количество резервуаров находится на исходном этапе добычи и больше не может удовлетворять спрос на нефть в мире. Кроме того, традиционные процессы увеличения нефтеотдачи, такие как закачка газа, термические и микробиологические методы, сталкиваются с трудностями, включая ранний прорыв и значительные затраты, это приводит к тому, что большие запасы нефти остаются под землей. Решение этой проблемы заключается в применении соответствующих методов повышения нефтеотдачи, которые включают закачку различных растворов, основанных на нашем понимании управляющих механизмов и взаимодействий между закачиваемыми и находящимися в коллекторе жидкостями, и пористыми средами для увеличения нефтеотдачи пластов.

В настоящее время наиболее применяемым методом увеличения нефтеотдачи является закачка в пласт поверхностно-активных веществ. Инъекция химических веществ, таких как поверхностно-активные вещества, полимеры, щелочи и т.д. Наличие таких добавок в сочетании с закачиваемыми жидкостями приводит к дальнейшему уменьшению межфазного натяжения нефть-вода и угла контакта капель нефти на поверхности горных пород.

Цель работы – изучить параметры адсорбции ПАВ на модельных сорбентах для оценки эффективности их применения на коллекторах различного минералогического состава.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Определить величины статической адсорбции АПАВ

2. Провести фильтрационные тесты по вытеснению АПАВ из насыпных моделей пласта

3. Измерить массовые концентрации АПАВ в фильтрате тестов

4. Определить величины динамической адсорбции АПАВ

4. Изучить динамику выноса АПАВ из насыпных моделей

6. Оценить характер влияния минералогического состава сорбента на параметры адсорбции

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Поверхностно-активные вещества

1.1.1 Характеристика поверхностно – активных веществ

Поверхностно-активные вещества обладают характерным амфипатическим молекулярная структура, состоящая из лиофильных и лиофобная группа. Этот двойной характер поверхностно-активного вещества вызывает уменьшение поверхностного натяжения и ориентации молекула на поверхности со своей гидрофильной группой в водной фазе, а гидрофобная группа удалена от него.

Изменение характера поверхности с помощью поверхностно-активное вещество: естественные поверхности отрицательный заряд и когда он должен быть преобразован в положительный заряд, следует использовать катионное поверхностно-активное вещество.

Поскольку катионное поверхностно-активное вещество отрицательно поглощает заряженной поверхности, а затем уменьшение заряда на возникают поверхности. Аналогично, для получения катионного поверхности в анионный заряд, анионное поверхностно-активное вещество следует использовать, который уменьшает заряд на поверхности и делает ее отрицательно заряженной.

Однако, неионогенное поверхностно-активное вещество обладает как гидрофобными, так и гидрофильные группы; Таким образом, его направление зависит от характера поверхности и обычно не изменяет заряд поверхности достаточно.

Амфотерные поверхностно-активные вещества имеют как положительные, так и отрицательные заряды, поэтому он имеет способность адсорбироваться как положительно, так и отрицательно заряженные поверхности без изменения заряда поверхности. Влияние растворителя на молекулу ПАВ: Различные растворители влияют на химическую структуру молекула поверхностно-активного вещества по-разному.

Когда вода (водный) используется в качестве растворителя, ионная группа может действовать как лиофильная группа; однако в неполярном растворителе,

таким как гептаны, ионная группа может работать как лиофобная группа. Эффект изменения характера гидрофобности группа поверхностно-активных веществ: химические, а также физические свойства поверхностно-активных веществ изменяются с изменением характера гидрофобной группы, которые следует: Ветвление или ненасыщенность: добавление и увеличение ненасыщенности или разветвления в гидрофобная группа может (I) увеличивать термическую нестабильность, (II) снизить биоразлагаемость, (III) принести окисление, (IV) повысить растворимость поверхностно-активного вещества в водный раствор и органический растворитель и (v) уменьшить температура плавления поверхностно-активного вещества.

Длина гидрофобной группы: увеличение длина гидрофобной группы может (I) уменьшать количество воды растворимость, (II) обеспечить плотную упаковку поверхностно-активного вещества, (III) усиливают тенденцию к мицеллообразованию и (IV) усиливают чувствительность к сурфактантам. Ароматическая группа: наличие ароматических группа может (I) усиливать адсорбцию поверхностно-активного вещества (II) уменьшить его биоразлагаемость и (III) привести к потере упаковка ПАВ.

Когда молекулы ПАВ имеют два алкильных цепи и фосфолипиды, затем они образуют везикулы. Везикулы, состоящие из ионогенного сурфактанта, используются в качестве мембранные модели.

Следовательно, структура ПАВ придают ему важные свойства, которые делают это один из самых важных и универсальных химических последние области промышленности. Разнообразие структуры поверхностно-активного вещества и изменяет свои свойства при условии обеспечивают ему широкое применение в различных области нашей повседневной жизни к современной науке.

1.1.2 Классификация ПАВ

Существует много видов поверхностно-активных веществ, и они классифицируются по назначению, свойствам и химической структуре. Классификация поверхностно-активных веществ зависит от диссоциации воды и

структуры гидрофильной группы. В зависимости от растворимости в воде поверхностно-активные вещества можно разделить на ионные поверхностно-активные вещества и неионные поверхностно-активные вещества. Ионные поверхностно-активные вещества можно разделить на анионные поверхностно-активные вещества, катионные поверхностно-активные вещества и амфотерные поверхностно-активные вещества. Особые свойства или поверхностно-активное вещество нового типа - это специальное поверхностно-активное вещество.

Анионные поверхностно-активные вещества

Анионные поверхностно-активные вещества растворяются в воде с образованием отрицательно заряженной поверхностно-активной группы, водный раствор которой является нейтральным или щелочным. Гидрофильные группы в зависимости от типа анионных поверхностно-активных веществ можно разделить на пять пептидных конденсатов: карбоновая кислота, сульфатная соль, сульфонат, фосфатный эфир и соль жирной кислоты. Анионные поверхностно-активные вещества являются самой ранней разработкой, самым крупным производством и самыми крупными разновидностями различных типов поверхностно-активных веществ. Они могут широко использоваться в качестве моющих средств, пенообразователей, эмульгаторов, антистатиков, диспергаторов и стабилизаторов, в бытовых и химических аспектах жизни.

Катионные поверхностно-активные вещества

Катионные поверхностно-активные вещества растворяются в воде с образованием положительных ионов поверхностной активности. Они обладают хорошей поверхностной активностью в кислой среде и, вероятно, выпадают в осадок и теряют активность в щелочной среде. Катионные поверхностно-активные вещества классифицируются на катионные поверхностно-активные вещества с открытой цепью, катионные поверхностно-активные вещества с гетероциклической группой и катионные поверхностно-активные вещества со связанными промежуточными соединениями в соответствии со структурой цепи.

Катионные поверхностно-активные вещества широко используются для стерилизации, ржавчина, коррозия, разрушение, коррозия и флотация минералов.

Амфотерные поверхностно-активные вещества

Амфотерные ПАВ, которые взаимодействуют как с положительными, так и с отрицательными ионами, можно разделить на имидазолин, бетаин, лецитин и аминокислотный тип в зависимости от типа аниона. Токсичность амфотерных поверхностно-активных веществ очень низкая. Он мягок для кожи и обладает хорошей способностью к биологическому разложению. Амфотерные поверхностно-активные вещества находят широкое применение в средствах индивидуальной защиты, таких как шампунь, гель для душа, косметика и т.д., а также могут быть использованы в промышленных смягчителях и антистатиках.

Неионные поверхностно-активные вещества

Неионные поверхностно-активные вещества не ионизируют ни одну форму ионов в водном растворе, а ряд кислородсодержащих групп образуют гидрофильные, достигая растворения за счет водородной связи с водой. Большинство неионных поверхностно-активных веществ находятся в жидкой и суспензионной форме, их растворимость в воде уменьшается с повышением температуры. Неионные поверхностно-активные вещества обладают физико-химическими свойствами, отличными от ионных поверхностно-активных веществ, из-за их структурных особенностей. Гидрофильные группы делятся на четыре категории, такие как полиэтиленгликоль, многоатомный спирт, полиэфир и гликозидный. [Бурдынь, с.52].

1.1.3 Методы определения массовой концентрации ПАВ

Поверхностно-активные вещества имеют много преимуществ и применений, но в то же время они наносят большой вред здоровью и окружающей среде.

Важным является анализ ПАВ еще на стадии производства, в особенности если в составе могут содержаться различные компоненты, негативно

воздействующие и на потребителя, и на объекты окружающей среды [Мубаракова, Будников, с. 17]

Поэтому с целью контроля поверхностно-активных веществ важно иметь эффективные аналитические инструменты для мониторинга различных семейств поверхностно-активных веществ.

Хроматографические методы наилучшим образом подходят для идентификации и определения ПАВ.

Согласно литературным данным, многие методы уже были исследованы для этих амфифильных молекул, включая газовую хроматографию (ГХ), капиллярный электрофорез (КЭ), тонкослойную хроматографию (ТСХ), жидкостную хроматографию (ЖХ), масс-спектрометрию (МС) [Dufour, Thiébaud, Ligiero, Loriau, Vial, с. 16].

В таблице (1) представлены предпочтительные методы анализа поверхностно-активных веществ в соответствии с их природой

Таблица 1 – Преимущества и недостатки доступных методов анализа ПАВ

Аналитические методы	Анионные	Катионные	Неионогенные
ГХ	-	-	++
КЭ	++	++	-
МС	++	++	+
ЖХ	++	++	++
ТСХ	+	+	++

(-) разделение и обнаружение невозможно

(+) разделение возможно, но обнаружение затруднено

(++) возможно разделение и обнаружение

Анализ поверхностно-активных веществ с помощью ГХ затруднен по двум причинам. Во-первых, когда неионогенные алкоксилированные поверхностно-активные вещества имеют высокую долю этокси (ЭО) или/и пропокси (ПО) групп, их летучесть низкая. Во-вторых, ионные ПАВ (анионные и катионные) нелетучи. Чтобы восполнить этот пробел, перед их анализом необходимо

включить процедуру дериватизации. однако этот метод имеет и некоторые преимущества: есть возможность достижения полного разделения гомологов и изомеров многих пав на гх-колонках. предпочтительным для однозначной идентификации аналита является сочетание газовой хроматографии с масс-спектрометрий (гх/мс). в данном случае идентификацию проводят путем измерения масс и отображения конкретных структурных фрагментов после их ионизации и разрыва. на сегодняшний день хромато-масс-спектрометрия является интенсивно развивающимся методом анализа различных органических соединений. [Wulf, Wienand, Wirtz, Kling, Gäb, Schmitz, c.17].

(МС) также считается важным методом качественного и количественного анализа ПАВ. Поскольку МС позволяет исследовать образцы разными способами, это интересный инструмент для структурного понимания. Очевидно, что заряженные соединения легче анализировать, чем нейтральные, поскольку для их обнаружения требуется меньше энергии. Для качественной оценки простые образцы можно исследовать методом прямого вливания.

1.1.4 Природные поверхностно – активные вещества

Поверхностно-активные вещества, выбранные для затопления пласта, в первую очередь зависят от характеристик различных резервуаров, например, потерь на адсорбцию поверхностно-активных веществ, свойств раствора в резервуарах, температуры и компоненты сырой нефти. И основными требованиями к использованию поверхностно-активных веществ в процессе вытеснения являются их пригодность для формирования сверхнизкого межфазного натяжения с сырой нефтью, меньшие потери адсорбции на поверхности горных пород, более высокая солеустойчивость и термическая стабильность, экологически чистые синтетические маршруты, а сырье является достаточно недорогим.

Анионные поверхностно-активные вещества, такие как сульфонат нефти, карбоксилат нефти, сульфонат алкилбензола и сульфонат лигнина, являются типичными поверхностно-активными веществами, используемыми в повышении нефтеотдачи пласта. Сульфонаты являются одним из наиболее

применяемых поверхностно-активных веществ для вытеснения нефти в лабораторных и полевых исследованиях. Они серьезно подвержены воздействию катионов металлов (таких как Ca^{2+} , Mg^{2+}) в рассоле. Осадки образуются, когда содержание дорогостоящих катионов металлов превысит 500 мг/л, это будет сильно влиять на поверхностную/межфазную активность систем вытеснения нефти. Кроме того, сырьевой источник нефтяных сульфонатов нестабилен, что приводит к большим различиям в характеристиках производимых нефтяных сульфонатов, и делает неопределенной возможность снижения соотношения нефть/вода. Несмотря на то, что существует множество сырьевых материалов для карбоксилата нефти, эффект уменьшения расхода нефти/воды для карбоксилата нефти не является превосходным при использовании в одиночку, и он обычно используется в сочетании с сульфонатными поверхностно-активными веществами для достижения высокой эффективности вытеснения. Что касается алкилбензолсульфоната, то в Китае были проведены некоторые соответствующие исследования по его применению в нефтеотдаче пласта, и доказано, что они обладают характеристиками эффективного снижения расхода нефти/воды. Однако структура алкилбензолсульфоната относительно постоянна, а затраты относительно слишком высоки, что ограничивает применение таких поверхностно-активных веществ в нефтеотдаче пласта [Алмаев, с.32].

1.1.5 Применение ПАВ

Поверхностно-активное вещество является одним из важной части средства личной гигиены, стиральный порошок, масло восстановительные отрасли, пищевая промышленность, сельское хозяйство и нанотехнологии и т.д. Существуют различные виды поверхностно-активные вещества, но в основном катионные, анионные и неионогенные используется в различных приложениях.

Моющее средство – эффективное чистящее средство потому что он состоит из одного или нескольких поверхностно-активных веществ с другие химические вещества. Где роль поверхностно-активного вещества-функция удаления грязи с одежды, кожи и предметы домашнего обихода, особенно кухни и ваннные комнаты. Он разрушает границу между маслом и воды и таким образом

удерживает грязь, масло во взвешенном состоянии. Но таким образом, это позволяет их удаление. ПАВ способны для выполнения этого действия, потому что они содержат как гидрофильные и гидрофобные группы. Из древних времен, мыло было приготовлено с омылением глицеридов масел и жиров с NaOH или KOH и побочный продукт получают в виде глицерина. Мыло лучше моющее средство, но имеют чувствительность к кислому pH и жесткой воде.

Для того, чтобы поверхностно-активное вещество действовало, как хорошее моющее средство, должно обладать хорошим смачивающим агентом, хорошим солюбилизующим агентом и иметь возможность удалять масло из промывочной жидкости.

Добавки, используемые в моющих средствах, являются структурообразователями, отбеливателями, средствами против повторного осаждения и т.д. поверхностно-активное вещество. Их добавляют в моющие средства, потому что они практически не может работать в одиночку.

Алкилбензолсульфонат используется с некоторыми больше поверхностно-активных веществ в стиральных порошках и порошках такие как Surf, Daz, Airel и т. д.. Алкилсульфаты – это используется в моющих средствах, особенно жидких, содержит алкилсульфатов, а также используется в зубной пасте. Сульфаты алкилового эфира используются в шампунях; душ гели, жидкости для мытья посуды и т. д., потому что они более мягкие к коже, чем алкилсульфаты. Моноалкил четвертичный поверхностно-активные вещества используются в качестве смягчителей ткани. Эстеркваты придают моющим средствам их свойства по смягчению ткани.

Неионогенные поверхностно-активные вещества не реагируют с примеси жесткой воды (Ca и Mg). Это полезнее заменить органическую грязь и масло в по сравнению с анионным. Используются неионогенные поверхностно-активные вещества в моющих средствах для тканей, в эмульсии полимеризации, агрохимической рецептуры и в различные промышленные процессы. Амфотерные поверхностно-активные вещества очень мягкие, поэтому используются в шампунях, косметике и обладают свойствами баланса pH

Для масла используются различные поверхностно-активные вещества. процесс восстановления. Некоторые важные классы поверхностно-активные вещества, которые используются в лабораторных масштабах. дано, как показано ниже.

Анионогенные поверхностно-активные вещества являются наиболее распространенными. используется поверхностно-активное вещество для добычи нефти. Карбоксилаты, сульфаты и сульфонаты представляют собой три класса анионных поверхностно-активных веществ. используется в процессе добычи нефти. Сульфонатные поверхностно-активные вещества такие как сульфонаты петролей, внутренние олефиновые сульфонаты, синтетические сульфонаты и алкоксисульфонаты. наиболее распространенное поверхностно-активное вещество. Сульфатные поверхностно-активные вещества, которые были использованы для процесса добычи нефти являются спиртпропoxисульфаты, алкилэфирсульфаты, поверхностно-активное вещество тристирилфенолалкоксисульфат и додецилалкилсульфаты. Карбоксилатное поверхностно-активное вещество обладает стабильностью при высоких температурах как в щелочных, так и в кислый pH. Этиленкарбоксилаты имеют хорошую соль толерантность, термическая стабильность и высокая растворимость в воде.

Растворимость неионогенных поверхностно-активных веществ был затронут рядом факторов, таких как водород связи и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Они не ионизировать в воде. Однако у них хорошая переносимость. для высокой солености. Некоторые примеры неионогенных ПАВ – полиоксиэтиленстеариловый эфир, нонилфенол, моностеарат пропиленгликоля, спирт этоксистеарат и др.

Цвиттерионные ПАВ обладают способностью переносят высокую температуру. У них очень низкая ККМ ценность. Таким образом, они полезны при жестком водоеме.условие. Некоторые важные амфотерные поверхностно-активные вещества представляют собой гидроксилсульфонат, алкилдиметилпропановый сультаин и лауриламидопропилбетаин.

Поскольку процесс восстановления нефти был выполнен в резервуаре из песчаника, где присутствуют катионные поверхностно-активные вещества. бесполезны из-за их высокой адсорбции, поэтому они наименее оценены для применения в нефтедобыче. Они используются в комбинированной форме с анионными поверхностно-активные вещества. Некоторые распространенные катионные поверхностно-активные вещества, используемые в добыче нефти - хлорид цетилпиридиния и хлориды додецилтриметиламмония.

При производстве пищевых продуктов поверхностно-активные вещества используются для солюбилизации масла, эмульгирования ликера, экстракция холестерина. Неионогенные поверхностно-активные вещества имеют наиболее распространенный тип поверхностно-активного вещества, используемый в пищевых продуктах промышленности в качестве пищевого эмульгатора. Поверхностно-активное вещество с низкой массой обладают высокой мобильностью на интерфейсе и полезны в уменьшение межфазного натяжения. Так, они часто покрывают только что созданную поверхность раздела нефть-вода процесс эмульгирования. Лецитин, моноглицериды и типичными примерами являются гликолипиды. ПАВ с высоким, масса охватывает белковую и полисахаридную группы противоположный заряд.

1.2 Характеристика пород-коллекторов нефти и газа

1.2.1 Минералогия резервуаров из песчаника

Песчаник является самым распространенным минеральным образованием. Он относится к природному материалу, который состоит из зерен кварца. Зерна соединены между собой с помощью других минералов. Песчаник относится к группе псаммитовых пород, размер обломочных зерен которых колеблется от 2 до 0,05 мм.

Песчаники широко распространены и являются важными кремнисто-пластичными осадочными породами. Они обычно состоят из трех основных компонентов каркаса: кварца, полевого шпата и других фрагментов литосферных пород. Поровое пространство между зернами каркаса может быть

пустым или частично заполнено глинистой матрицей, минеральными цементами и жидкостями, такими как газ, сырая нефть и пластовая вода [Демченко, с.9].

Терригенные коллекторы содержат большое количество зерен кварца (60-70 %). Несмотря на то, что минералы кварца доминируют в составе песчаника, их химическая реакционная способность незначительна из-за больших размеров зерен, дающих низкую площадь поверхности, а также низкую катионообменную способность и низкий поверхностный заряд.

Полевые шпаты являются вторыми по распространенности минералами каркаса и обычно составляют 10-15% минералов песчаника. Химический состав полевых шпатов выражается конечными элементами в тройной системе: микроклин (К-полевой шпат), альбит (Na-полевой шпат) и анортит (Ca-полевой шпат).

Композиции между Na-полевым шпатом и К-полевым шпатом называются щелочными полевыми шпатами, а композиции между Na-полевым шпатом и Ca-полевым шпатом называются плагиоклазовыми полевыми шпатами.

Минералы глины/слюды, такие как каолинит, иллит, хлорит и монтмориллонит, также могут входить в состав песчаника (3-25 %). Глины имеют слоистую структуру, здесь каждый слой состоит из комбинации четырехгранных и восьмигранных листов.

Глины являются химически уникальными минералами. Поверхность глинистого минерала несет чистый отрицательный заряд из-за замещения ионов в структуре минеральной решетки. Положительно заряженные ионы или молекулы в поровых жидкостях могут уравнивать отрицательные заряды путем адсорбции на поверхности глины. Некоторые ионы обладают более сильным сродством к адсорбции, это называется селективностью катионов.

Благодаря своей слоистой структуре глины вносят свой вклад в большую часть реакционноспособных поверхностей пласта песчаника и, следовательно, играют важную роль в смачиваемости горных пород.

1.2.2 Общие сведения о керне

Карбонатные породы составляют около 20% земной коры и содержат более 40% общепризнанных мировых запасов нефти, а также более 20% мировых запасов тяжелой нефти, сверхтяжелой нефти и битума. Более 40% сегодняшней мировой добычи нефти приходится на естественно деградированные карбонатные коллекторы (NFCRS), преимущественно зрелые и быстро сокращающиеся гигантские нефтяные месторождения на Ближнем Востоке.

Первичный и вторичный методы добычи нефти приводят к коэффициентам извлечения нефти (КИН), обычно не превышающим 0,45,1-5.

Из-за этого более 50% нефти, первоначально находящейся в пласте породы, классифицируется как остаточная нефть из-за затрудненной подвижности и барьеров капиллярного давления. Следовательно, внедрение технологий третичных методов добычи нефти неизбежно для добычи этих огромных нефтяных ресурсов.

Керн — это образец породы, извлеченный из пласта. Он выглядит как узкая цилиндрическая колонна из цельного монолита. В геологическом смысле керн — это часть породы, которая поднимается на поверхность с помощью коронок или керноуловителя. Керн является источником информации о геологическом строении породы, ее свойствах и наличии или отсутствии нефти.

Адсорбция ПАВ

1.3.1 Теория адсорбции

Адсорбция — это самопроизвольный процесс, связанный со снижением поверхностного натяжения, в результате которого происходит самопроизвольное перераспределение компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой. В многокомпонентной системе компонент, снижающий межфазное (поверхностное) натяжение, в однокомпонентной системе сильнее проходит через поверхностный слой, изменяется его структура (утолщение, уплотнение), что называется автоадсорбцией.

Адсорбция происходит в результате уменьшения поверхностной энергии, а также может быть результатом химического взаимодействия компонента с поверхностью вещества (хемосорбция).

Он протекает на границе раздела фаз. Вещество, на котором происходит адсорбция (более плотная фаза), называется адсорбентом. Он может быть твердым или жидким. Вещество, которое перераспределяется и находится в жидкой или газообразной фазе, называется адсорбатом. Адсорбат сорбируется на поверхности адсорбента. Обратный процесс перехода вещества из поверхностного слоя в объемную фазу называется десорбцией.

В зависимости от агрегатного состояния различают:

- 1) адсорбция газов на поверхности твердого тела;
- 2) адсорбция растворенных веществ на границах твердое тело–жидкость и жидкость–жидкость;
- 3) адсорбция на границе раздела жидкий раствор–газ.

С термодинамической точки зрения адсорбция представляет собой спонтанный процесс выравнивания химических потенциалов веществ в объеме и межфазном (поверхностном) слое. В то же время поверхностная энергия и энергия Гиббса стремятся к минимуму.

Во время адсорбции молекулы адсорбата взаимодействуют с активными центрами адсорбента. Согласно физико-химической классификации, различают:

- 1) физическая или молекулярная адсорбция;
- 2) химическая адсорбция (хемосорбция), когда происходит химическое присоединение атомов, молекул;
- 3) ионный обмен.

Во время физической адсорбции адсорбент и адсорбат взаимодействуют благодаря силам притяжения Ван-дер-Ваальса и водородным связям. Чем больше атомов содержится в молекуле адсорбата, тем больше энергии она будет притягивать к адсорбенту. Дисперсионное взаимодействие наблюдается между неполярными молекулами из-за флуктуаций электронной плотности. При

взаимодействии полярных и неполярных молекул проявляется эффект индукции (действие сил Дебая).

В отличие от химической адсорбции, физическая адсорбция обратима. Процесс обратной адсорбции называется десорбцией, т.е. в процессе устанавливается равновесие. Чем выше концентрация адсорбата, тем больше адсорбция. Чем выше температура, тем меньше физическая адсорбция, поскольку десорбция сопровождается поглощением тепла.

Ионообменная сорбция из растворов наблюдается на поверхностях с выраженным двойным электрическим слоем. Подвижные противоионы электрического слоя могут быть заменены на другие ионы того же знака в растворе.

Для количественного описания адсорбции применяют две величины:

1) число молей или граммов на единицу поверхности или единицу массы адсорбента, ее принято обозначать буквой A .

$$[A] = \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^2} \right] = \left[\frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right],$$

2) избыток вещества в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объемной фазе, отнесенное также к единице площади или массы адсорбента. Эту величину называют гиббсовской адсорбцией, которая обозначается буквой Γ .

$$[\Gamma] = \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^2} \right] = \left[\frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right].$$

В ходе процесса в системе устанавливается равновесие типа адсорбция – десорбция. Количество адсорбированного вещества в поверхностном слое зависит от концентрации или парциального давления компонента в объеме и от температуры.

Основными параметрами, определяющими процесс адсорбции, является давление (P), концентрация (C) и температура (T)

$$A = f(C, T) = f'(P, T),$$

где C , P – равновесные концентрация и парциальное давление адсорбата. Зависимость величины адсорбции от C или P при $T = \text{const}$ называется изотермой адсорбции:

$$A = f(C) = f'(P).$$

При $C = \text{const}$ – изопикна адсорбции, при $P = \text{const}$ – изобара адсорбции:

$$A = f(C) = f'(P).$$

Зависимость C или P от T при постоянной величине адсорбции называется изостерой адсорбции:

$$\begin{aligned} C &= f_A(T); \\ P &= f_A(T) \end{aligned}$$

Так как проще поддерживать постоянной температуру, поэтому чаще всего адсорбцию описывают изотермой адсорбции.

На рис. 1.2 представлен вид изотерм при физической адсорбции при различных температурах процесса ($T_1 < T_2 < T_3$).

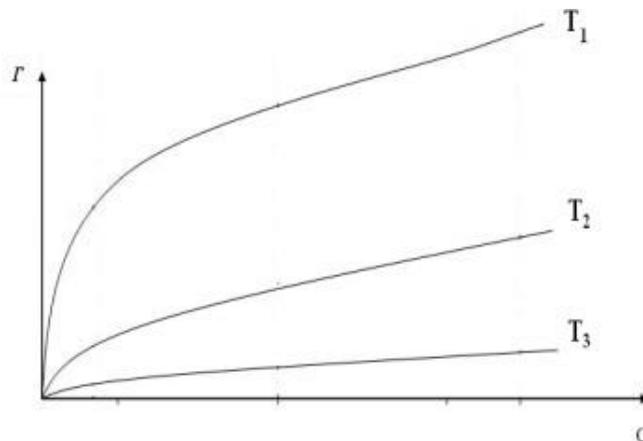


Рис. 1.2. Изотермы физической адсорбции при различных температурах:

$$T_1 < T_2 < T_3$$

Мономолекулярная адсорбция. Теория мономолекулярной адсорбции
Ленгмюра.

Фундаментальным вкладом в учение об адсорбции явилась теории Ленгмюра. Эта теория учитывает ограниченность адсорбционного объема и поверхности адсорбента.

Суть ее можно изложить, приняв следующие допущения:

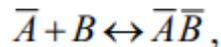
Адсорбция является *локализованной* (происходит на адсорбционных центрах).

2) Адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а на активных центрах, которыми являются выступы либо впадины на поверхности адсорбента. Активные центры считаются независимыми (т.е. один активный центр не влияет на адсорбционную способность других), и тождественными.

3) Каждый активный центр способен взаимодействовать только с одной молекулой адсорбата; в результате на поверхности может образоваться только один слой адсорбированных молекул.

4) Процесс адсорбции находится в динамическом равновесии с процессом десорбции.

Предположим, что при адсорбции происходит квазихимическая реакция между компонентом и адсорбционным центром поверхности:



где \bar{AB} – образующийся адсорбционный комплекс на поверхности.

При увеличении концентрации компонента В реакция сдвигается вправо, адсорбционных центров на поверхности становится меньше. Тогда без учета коэффициентов активности константа равновесия адсорбции (K) будет равна:

$$K = \frac{\bar{C}_{AB}}{\bar{C}_A \cdot C_B} = \frac{A}{A_0 \cdot C}.$$

В этом соотношении $\bar{C}_{AB} = A, \bar{C}_A = A_0 = A_\infty - A,$

где A_∞ – емкость адсорбционного слоя, равная числу адсорбционных центров на единицу поверхности или массы адсорбента; A_0 – число оставшихся свободных адсорбционных центров на единицу поверхности или массы

адсорбента; A – величина адсорбции. Исходя из этого, получим уравнение изотермы адсорбции:

$$K = \frac{A}{(A_{\infty} - A) \cdot C}$$

$$A = A_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}$$

На рисунке 1.3 приведена типичная изотерма адсорбции Ленгмюра:

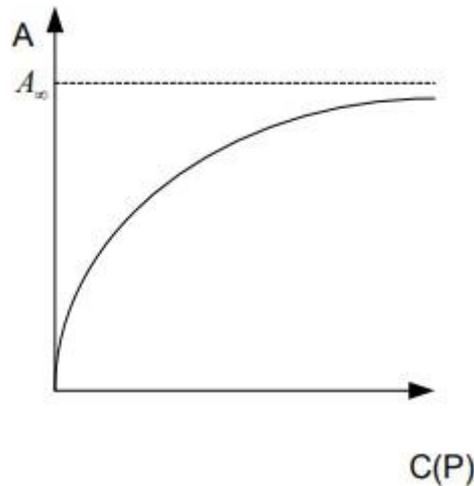


Рис. 1.3. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ

Уравнение Ленгмюра можно использовать только при условии, что адсорбция вещества сопровождается образованием мономолекулярного слоя. Это условие выполняется достаточно строго при хемосорбции, физической адсорбции газов при небольших давлениях и температурах выше критической, а также при адсорбции из растворов.

Уравнение полимолекулярной адсорбции было позднее предложено Брунауэром, Эмметом и Теллером (теория БЭТ) как продолжение теории адсорбции Ленгмюра. Было сделано дополнительное допущение: на поверхности адсорбента образуются последовательные комплексы адсорбционных центров с 1, 2, 3 и т.д. молекулами адсорбата. Процесс адсорбции, исходя из этого, можно записать в виде ряда квазихимических реакций:

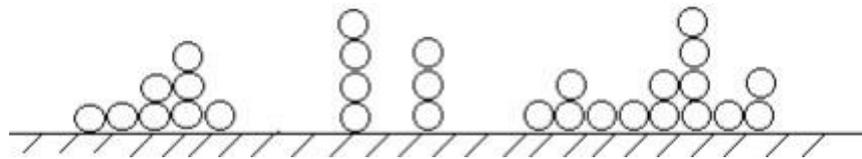
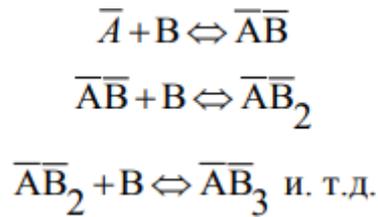


Рис. 1.4. Схема полимолекулярной адсорбции, принятой по теории БЭТ

Изотерма полимолекулярной адсорбции отличается от изотермы Ленгмюра. После образования мономолекулярного слоя связывание адсорбтива адсорбентом продолжается дальше.

На изотерме адсорбции нет горизонтального участка, соответствующего насыщению адсорбента.

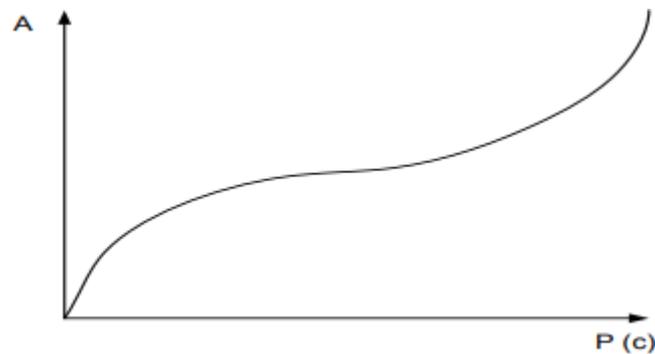


Рис. 1.5. Изотерма полимолекулярной адсорбции

Константы равновесия этих реакций соответственно будут равны:

$$K_P = \frac{A_{\bar{A}\bar{B}}}{A_{\bar{C}} \cdot P}; \text{ (мономолекулярный слой)}$$

$$K_1 = \frac{A_{\bar{A}\bar{B}_2}}{A_{\bar{A}\bar{B}} \cdot P}; \quad K_2 = \frac{A_{\bar{A}\bar{B}_3}}{A_{\bar{A}\bar{B}_2} \cdot P} \quad \text{и т.д.}$$

Концентрации соответствующих комплексов на поверхности адсорбента составят

$$A_{AB} = K_P \cdot A_0 \cdot P;$$

$$A_{AB_2} = K_1 \cdot A_{AB} \cdot P = K_P \cdot K_1 \cdot A_0 \cdot P^2;$$

$$A_{AB_3} = K_2 \cdot A_{AB_2} \cdot P = K_P \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot A_0 \cdot P^3.$$

где K_p – константа равновесия мономолекулярной адсорбции.

1.3.2 Характеристика адсорбции

Адсорбция — это процесс массообмена, который включает в себя накопление веществ на границе раздела двух фаз. Адсорбируемое вещество представляет собой адсорбат, а адсорбирующий материал называется адсорбентом. Свойства адсорбатов и адсорбентов очень специфичны и зависят от их компонентов. Если взаимодействие между твердой поверхностью и адсорбированными молекулами имеет физическую природу, этот процесс называется физосорбцией. В этом случае взаимодействия притяжения представляют собой силы Ван-дер-Ваальса, и поскольку они слабы, результаты процесса обратимы. Кроме того, это происходит ниже или близко к критической температуре адсорбированного вещества. С другой стороны, если силы притяжения между адсорбированными молекулами и твердой поверхностью обусловлены

Химическое связывание, процесс адсорбции называется хемосорбцией. В отличие от физического поглощения, хемосорбция происходит только в виде монослоя, и, кроме того, вещества, хемосорбированные на твердой поверхности, трудно удалить из-за более сильных сил, о которых идет речь. При благоприятных условиях оба процесса могут протекать одновременно или попеременно. Физическая адсорбция сопровождается уменьшением свободной энергии и энтропии адсорбционной системы и, следовательно, этот процесс является экзотермическим.

В системе твердое тело–жидкость адсорбция приводит к удалению растворенных веществ из раствора и их накоплению на твердой поверхности. Растворенное вещество, оставшееся в растворе, достигает динамического равновесия с адсорбированным веществом в твердой фазе. Количество адсорбата, которое может быть поглощено адсорбентом, зависит как от температуры, так и от концентрации адсорбата, и процесс при постоянной температуре может быть описан изотермой адсорбции [Ганиев, с.25].

1.3.3. Особенности адсорбции поверхностно-активных веществ

Молекулы поверхностно-активных веществ содержат как гидрофильные, так и гидрофобные фрагменты. Такие молекулы адсорбируются в значительной степени даже при очень низких концентрациях. Кроме того, на границе раздела твердое тело–жидкость молекулы образуют агрегаты в растворах из-за гидрофобных взаимодействий выше концентрации. Такая адсорбция поверхностно-активных веществ на твердом веществе может приводить к изменениям различных межфазных явлений, таких как поведение при смачивании (вытеснение масла, флотация, промывочная способность) и коллоидная стабильность (диспергирование, флокуляция).

Существует ряд механизмов адсорбции: электростатическое притяжение/отталкивание, хемосорбция, ионный обмен, цепные взаимодействия, водородные и гидрофобные связи. Определяющую роль в определении взаимодействий между минералами-коллекторами и добавленными поверхностно-активными веществами играет природа поверхностно-активных веществ, минералов и раствора, а также минералогический состав пород-коллекторов. Они также определяют поверхностный заряд и смачиваемость.

Вытеснение нефти и смачиваемость минералов определяются адсорбцией поверхностно-активных веществ на минералах и ориентацией, которую принимает поверхностно-активное вещество. Рисунок 1.6 иллюстрирует изотермы адсорбции длинноцепочечных ионных поверхностно–активных веществ на минералах. Изотерма S-F на этом рисунке, первоначально

предложенная Сомасундараном и Фюрстенау обычно демонстрирует четыре характерные области [Ганиев, с.47].

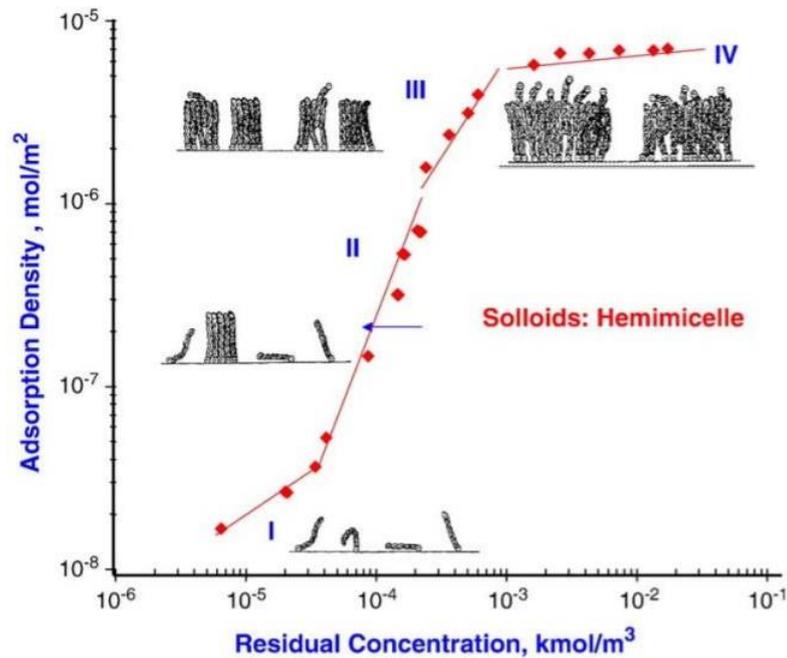


Рис. 1.6. Схематическое представление роста агрегатов для различных областей изотермы адсорбции.

Адсорбция в различных областях была объяснена Сомасундараном и Фюрстенау с учетом электростатических, гидрофобных и мицеллярных взаимодействий в системе: в области I ПАВ адсорбируется с помощью электростатического взаимодействия между головной группой ПАВ и заряженными участками на поверхности минерала. В области II наблюдается заметное увеличение адсорбции в результате взаимодействия гидрофобных цепей, текущих поверхностно - активных веществ с предыдущими адсорбированными поверхностно-активными веществами. Эта агрегация гидрофобных групп происходит при концентрациях, значительно ниже критической концентрации мицелл поверхностно-активного вещества, при этом образуются микроструктуры, называемые соллоидами (поверхностные коллоиды, в некоторых случаях также называемые гемимицеллами). В этой области поглощение происходит за счет электростатического притяжения между поверхностными участками и противоположно заряженными видами поверхностно-активных веществ и гидрофобными взаимодействиями между

углеводородными цепями. В конце области II поверхность электрически нейтрализуется, и дальнейшая адсорбция в области III происходит только за счет гидрофобных взаимодействий цепочка – цепь, которым противостоит электростатическое отталкивание, которое накапливается, когда поверхность начинает приобретать тот же заряд, что и адсорбирующие ионы поверхностно-активного вещества. Выше критической концентрации мицелл (КМЦ) поверхностно-активного вещества в области IV активность мономера по существу постоянна, и в этих условиях адсорбция также остается постоянной.

1.3.4 Адсорбция ПАВ на поверхности горных пород

Основной проблемой, которая часто делает процесс загрузки поверхностно-активных веществ неэффективным и экономически менее оправданным, является потеря поверхностно-активных веществ из-за их адсорбции в породах-коллекторах. Среди различных методов, основанных на повышении нефтеотдачи пластов, низкая адсорбция является важной характеристикой требования для достижения эффективного переноса поверхностно-активных веществ в минеральную матрицу. Для того чтобы свести к минимуму адсорбцию поверхностно-активных веществ, необходимо понимать адсорбционные свойства поверхностно-активных веществ.

В системах поверхностно-активное вещество-вода-порода процесс адсорбции поверхностно-активных веществ в основном состоит из четырех стадий.

Первая стадия — это адсорбция поверхностно-активных веществ за счет электростатических взаимодействий между гидрофильной головкой группы поверхностно-активных веществ и заряженными участками поверхности породы.

Вторая стадия включает взаимодействие гидрофобных частей текущего поверхностно-активного вещества в растворе с ранее адсорбированными поверхностно-активными веществами, что приводит к образованию скоплений клик, таких как гемицеллы.

На третьей стадии адсорбция происходит за счет гидрофобного взаимодействия с пониженной скоростью. Выше критической концентрации мицелл концентрация мономера является более или менее постоянной, и любое увеличение концентрации поверхностно-активного вещества способствует только увеличению количества мицелл, что не изменяет максимальную адсорбцию на последней стадии. Степень адсорбции поверхностно-активных веществ зависит от химического состава породы (т.е. ее химического состава и поверхностных зарядов), типов поверхностно-активных веществ и химического состава воды (т.е. соленость, наличие ионов, pH раствора).

Заряд минеральной поверхности может быть положительным или отрицательным в результате диссоциации минеральных компонентов или адсорбции ионов из водной среды. Известно, что вблизи нейтрального pH поверхности кремнезема заряжены отрицательно, в то время как поверхности карбоната заряжены положительно. Катионные поверхностно-активные вещества предпочитают адсорбироваться на отрицательно заряженных поверхностях, в то время как анионные поверхностно-активные вещества притягиваются к положительно заряженным поверхностям. Регулировка pH раствора может повлиять на поверхностный заряд и тем самым изменить количество адсорбированных поверхностно-активных веществ. Когда pH раствора повышается до 11, адсорбция анионных поверхностно-активных веществ на поверхности кремнезема значительно снижается. Часто анионные поверхностно-активные вещества широко используются в резервуарах из песчаника из-за более низкой адсорбции по сравнению с неионными, катионными и цвиттер-ионными поверхностно-активными веществами [Демченко, с.68].

Известно, что ионный состав закачиваемого раствора играет важную роль в адсорбции поверхностно-активных веществ на поверхности горных пород и, следовательно, способствует их потерям в коллекторах. Двухвалентные катионы, такие как Ca^{2+} , могут привести к значительному увеличению адсорбции анионных поверхностно-активных веществ на отрицательно

заряженных поверхностях; с другой стороны, их присутствие действительно уменьшает количество катионных поверхностно-активных веществ. Двухвалентные катионы обладают более сильной защитой от заряда, чем одновалентные катионы. Кроме того, двухвалентные катионы способны образовывать мостик между отрицательно заряженной поверхностью и анионным поверхностно-активным веществом, способствуя адсорбции. С увеличением солености и концентрации двухвалентных катионов в растворах увеличивается адсорбция анионных поверхностно-активных веществ.

Чтобы уменьшить адсорбцию анионного поверхностно-активного вещества на породах пласта, в качестве расходного агента используется карбонат натрия. Добавление щелочи не только повышает рН раствора, но и создает более отрицательно заряженную поверхность, что приводит к значительному уменьшению адсорбции анионного поверхностно-активного вещества на поверхности минерала за счет электростатического отталкивания. Поэтому уменьшение адсорбции поверхностно-активных веществ является сложной задачей, и важно понимать адсорбционное поведение поверхностно-активных веществ в присутствии расходных агентов.

Основное явление, вызывающее адсорбцию ионных поверхностно-активных веществ, связано с образованием ионной связи между гидрофильной головкой молекул поверхностно-активного вещества и противоположно заряженной поверхностью породы. Таким образом, анионные поверхностно-активные вещества значительно адсорбируются в карбонатных коллекторах по сравнению с коллекторами из песчаника, а адсорбция катионных поверхностно-активных веществ выше в коллекторах из песчаника по сравнению с карбонатными коллекторами. Аналогично, цвиттерионные поверхностно-активные вещества адсорбируются на заряженной породе-коллекторе благодаря электростатической силе притяжения между зарядом, присутствующим на поверхности, и противоположно заряженной группой на гидрофильной головке цвиттерионного поверхностно-активного вещества. Однако заряженная группа цвиттерионного поверхностно-активного вещества, которая имеет ту же

полярность, что и заряд поверхности адсорбента, вызывает электростатическую силу отталкивания, которая противодействует вышеупомянутой силе притяжения.

Цвиттерионное поверхностно-активное вещество способно изменять смачиваемость как образцов песчаника, так и карбонатов. Степень смачивания нефтью песчаника и карбонатных пород отличается друг от друга из-за различных компонентов сырой нефти, которые адсорбируются на их соответствующих поверхностях. Основные компоненты сырой нефти, которые являются производными пиридина, легко образуют ионную пару с гидрофильной головкой анионного поверхностно-активного вещества и десорбируются с поверхности песчаника. Однако катионное поверхностно-активное вещество гидрофобно взаимодействует с компонентами сырой нефти за счет отталкивания между положительно заряженными молекулярными группами поверхностно-активного вещества и компонента сырой нефти и образует монослой на поверхности. Аналогично, в случае карбонатных пород образуется ионная пара между положительно заряженной гидрофильной головкой катионного поверхностно-активного вещества и отрицательно заряженными карбоксилатными компонентами сырой нефти, адсорбированными на поверхности, тогда как углеродный хвост анионных поверхностно-активных веществ образует гидрофобные связи с адсорбированными компонентами сырой нефти. Эти два механизма приводят к изменению смачиваемости поверхности за счет образования ионной пары между поверхностно-активным веществом и адсорбированными компонентами сырой нефти, образованию слоя поверхностно-активного вещества за счет гидрофобного взаимодействия. Однако, поскольку взаимодействие ионных пар сильнее, чем гидрофобное взаимодействие, анионные поверхностно-активные вещества более эффективны для коллекторов из песчаника, а катионные поверхностно-активные вещества более эффективны для карбонатных коллекторов [Мирошников, с. 14].

Наличие положительно и отрицательно заряженных фрагментов в гидрофильной головке цвиттерионного поверхностно-активного вещества делает его уникальным при изменении смачиваемости образцов песчаника и карбоната. Карбоксильный ион в гидрофильной головке цвиттерионного поверхностно-активного вещества образует ионную пару с адсорбированными основными компонентами сырой нефти на образце песчаника, а ион аммония образует ионную пару с адсорбированными кислотными компонентами сырой нефти на образце карбоната.

Этот механизм представлен на принципиальной схеме, как показано на рисунке 1.7.

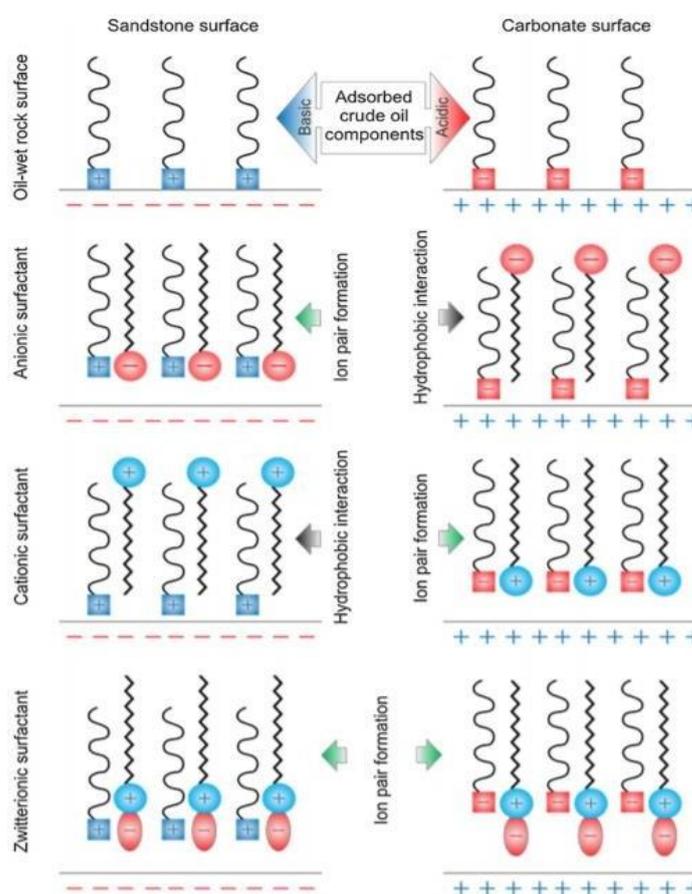


Рис. 1.7. Схема взаимодействия поверхности песчаника и карбонатной породы с различными поверхностно-активными веществами.

1.3.5 Влияние состава пластовых вод на адсорбцию

В процессе повышения нефтеотдачи поверхностно-активных веществ химический состав воды играет важную роль в процессе адсорбции

(смачивания), влияя на равновесие между поверхностно-активным веществом и раствором, равновесие между минеральным раствором и, следовательно, на взаимодействие между поверхностно-активными веществами и минеральными частицами. Соответствующие взаимодействия в системе раствора для затопления пород коллектора включают растворение твердых веществ с последующим гидролизом, комплексообразованием и осаждением растворенных частиц, а также взаимодействия между растворенными минеральными частицами и поверхностно-активным веществом в объеме в различных формах. Растворенные вещества, в том числе те, которые вводятся в результате растворения всех минералов, присутствующих в породе, и те, которые получены из источника воды, являются основными элементами, влияющими на химический состав воды. В системах, содержащих растворимые или плохо растворимые минералы, такие как карбонаты, гипсовые и глинистые минералы, где степень растворения значительно выше, чем в большинстве оксидных систем, влияние растворенных минеральных частиц может быть значительным. Кроме того, присутствие масла в таких системах еще больше усложнит различные взаимодействия. Очевидно, что понимание химического равновесия минерал–поверхностно–активное вещество–раствор–нефть в различных физико-химических условиях имеет решающее значение для разработки эффективных схем реагентов и обработки для извлечения нефти.

Поверхностно-активные вещества, особенно гидролизуемые, существуют во многих формах в растворах. Их форма может оказывать заметное влияние на их поверхностную активность [Бабалян, с.63].

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Глава удалена автором

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Глава удалена автором

Глава удалена автором

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. A.Hassanpouryouzband, J. Yang, B. Tohidi, E. Chuvilin, V. Istomin, B. Bukhanov: CO₂ capture by injection of flue gas or CO₂eN₂ mixtures into hydrate reservoirs: dependence of CO₂ capture efficiency on gas hydrate reservoir conditions // *Environ. Sci. Technol.* – 2018. - Vol. 52. – P. 24 - 30.
2. Karimi, Z. Fakhroueian, A. Bahramian, N. Pour Khiabani, J.B. Darabad, R. Azin: Wettability alteration in carbonates using zirconium oxide nanofluids: EOR implications // *Energy Fuel.* – 2012. - Vol. 26 – P. 28 - 36.
3. Pinazo, M.A. Manresa, A.M. Marques, M. Bustelo, M.J. Espuny, L. Perez: Amino acid-based surfactants: New antimicrobial agents // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 2016. – Vol. 228. – P. 17– 39.
4. D.N. Yea, S.M. Lee, S.H. Jo, H.P. Yu, J.C. Lim: Preparation of environmentally friendly amino acid-based anionic surfactants and characterization of their interfacial properties for detergent products formulation // *J. Surfactants Deterg.* – 2018. - Vol. 21. – P. 541-552
5. F. Hakiki, A. Aditya, D.T. Ulitha, M. Shidqi, W.S. Adi, K.H. Wibowo, M. Barus: Well and inflow performance relationship for heavy oil reservoir under heating treatment // *Society of Petroleum Engineers.* - 2017. - Vol. - 128. P. 53-55.
6. H. Yarveicy, A. Haghtalab: Effect of amphoteric surfactant on the phase behaviour of a hydrocarbon-electrolyte-water system-an application in enhanced oil recovery // *Journal of Dispersion Science and Technology.* – 2018. - Vol. 39. – P. 522–530.
7. H. Guo, Y.Q. Li, F.Y. Wang, Y.Y. Gu: Comparison of strong-alkali and weak-alkali ASP-flooding field tests in Daqing oilfield // *SPE Prod.* – 2017. - Vol. 33. – P. 353-362.
8. K. Ma, L. Cui, Y. Dong, T. Wang, C. Da, G.J. Hirasaki, S.L. Biswal: Adsorption of cationic and anionic surfactants on natural and synthetic carbonate materials // *J.Colloid Interface Sci.* – 2019. - Vol. 408. - P. 164–172.

9. Kamal M.S. A review of gemini surfactants: potential application in enhanced oil recovery // *Journal of Surfactants and Detergents*. – 2016. – Vol.19. – Iss.2 – pp. 223 – 236.
10. Milton J. Rosen. *Surfactant and interfacial phenomena*, III Ed. New York, A John Wiley & Sons, Inc, Publication, 2004.
11. P. Somasundaran, L. Zhang: Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes // *J. Pet. Sci. Eng.* – 2017. - Vol. 52. – P. 198–212.
12. *Phenomena in mixed surfactant systems* (*Am.Chem. Soc. Symp>Ser.*, V 311) / Scamehorn J.F., eds Washihgton: ACS. -1986.-349 с.
13. *Solution chemistry of surfactants* / Mittal K.L., ed. N.Y.-L. : Plenum Press.- 1979,- 1-2 с.
14. S. Kumar, A. Kumar, A. Mandal: Characterizations of surfactant synthesized from *Jatropha* oil and its application in enhanced oil recovery // *SPE Improved Oil Recovery Symposium*. – 2018. - Vol. 63. – P. 2731 – 2741.
15. V. Wulf, N. Wienand, M. Wirtz, H.-W. Kling, S. Gäb, O.J. Schmitz, Analysis of special surfactants by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*. 1217 (2010) 749–754.
16. Абрамзан А.А., Поверхностно-активные вещества. II. Химия.- 1981г
17. Алмаев, Р.Х. Влияние растворов НП АВ на фазовые проницаемости нефтенасыщенных пород / Р.Х. Алмаев // *Нефтяное хозяйство*. – 1991. – №2. – С. 18 – 20
18. Алмаев Р.Х. Применение композиций полимеров и НП АВ для вытеснения нефти//*Нефтяное хозяйство*.- 1999. - №12 – с.22-24
19. Алтунина Л.К., В.А. Кувшинов. Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ// *Наука, Новосибирск*.- 1995.
20. Бабалян, Г.А. Применение ПАВ для увеличения нефтеотдачи пластов / Г.А. Бабалян, А.Б. Тумасян, Б.И. Леви, Э.М. Халимов // *Нефтяное хозяйство*. – 1976. – №7. – С. 7 – 16.

21. Бабалян Г.А. Леви Б.И., Тумасян А.Б. и др. Разработка нефтяных месторождений с применением поверхностно-активных веществ/М.: Недра, 1983. -216 с.
22. Бурдынь, Т.А. Методы увеличения нефтеотдачи пластов при заводнении / Т.А. Бурдынь, А.Т. Горбунов, Л.В. Лютин, М.Л. Сургучев, О.Э. Цыпкина. М.: Недра, 1983 – 192 с.
23. Ганиев Р.Р., Хлебников В.Н., Ленченкова Л.Е., Андреева А.А., Асанбаева Д.Н. Разработка и испытание технологии повышения нефтеотдачи с применением композиции НПАВ//Нефтепромысловое дело. – 2002. №2 с. 16-20.
24. Герштанский О.С. Полимерсодержащие композиции ПАВ в нефтедобыче /О.С. Герштанский, Н.М. Шерстнев, Л.К. Киринов, М. Курбанбаев и др. // М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 1997. 95 с.
25. Гурвич Л.М., Шерстнев Н.М. Многофункциональные композиции ПАВ в технологических операциях нефтедобычи. - М.: ВНИИОЭНГ.- 1994.- 268 с.
26. Демченко П.А. Научные основы составления композиций поверхностно-активных материалов //ЖВХО им. Д.И.Менделеева, Т.ХІ.- 4.- 1966.- С. 381-387.
27. Игнатъева, В.Е. Совершенствование технологии применения НПАВ для увеличения нефтеотдачи / В.Е. Игнатъева, Н.Н. Силищев, Р.Ф. Нигматуллина и др. // Нефтяное хозяйство. – 1992. – №6. – С. 49 – 50.
28. Мирошников В.Я. Применение многофункциональных поверхностно-активных реагентов для нефтедобычи и транспорта / В.Я. Мирошников, М.И. Курбанбаев, С.И. Толоконский [и др.] // НТЖ //Нефть. Газ. Новация. - Самара: ООО «Издательский дом «Агни», 2010. - №10. - С. 29-33.
29. Персиянцев М.Н. Добыча нефти в осложнённых условиях. М.: Недра Бизнесцентр.- 2000.- 653 с.
30. Рогачев, М.К. Исследование и разработка растворов поверхностноактивных веществ для заводнения низкопроницаемых

полимиктовых коллекторов/ М.К. Рогачев, А.Н. Кузнецова // Научно-технический журнал «Инженернефтяник», №1, 2016г. с. 49-53.

31. Шерстнев Н.М., Л.М. Гурвич, И.Г. Булина и др. М., Применение композиции ПАВ при эксплуатации скважин / Недра, 1988.