

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Тюменский государственный университет»

На правах рукописи



Штыков Сергей Владимирович

**Кинетические и энергетические параметры взаимодействия
водных растворов ПАВ с нефтяными пленками
на поверхности твердого тела**

Специальность 02.00.04. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель -
доктор физ.-мат. наук,
доцент Семихина Л. П.

Тюмень – 2021

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ РАСТВОРОВ ПАВ И ИХ МОЮЩЕМУ ДЕЙСТВИЮ	9
1.1 Физико-химические свойства растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ)	9
1.1.1 Классификации поверхностно-активных веществ.....	9
1.1.2 Поверхностная активность и мицеллообразование в растворах ПАВ.....	13
1.1.3 Влияние температуры на водные растворы ПАВ	16
1.1.4 Солюбилизация в растворах ПАВ	18
1.1.5 Влияние солей жесткости на растворы ПАВ.....	20
1.2 Моющее действие водных растворов ПАВ	22
1.2.1 Основы теории моющего действия	22
1.2.2 Методы исследования моющего действия растворов ПАВ.....	33
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	36
2.1 Объекты исследования	36
2.2 Методика исследования размеров ассоциатов из молекул ПАВ в их растворах	40
2.3 Методика определения межфазного натяжения водных растворов реагентов на границе с нефтью	45
2.4 Методика определения энергии адгезии нефти к твердому телу в водных растворах ПАВ	50
2.5 Методика определения моющего действия растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам	51
2.6 Методика измерения вязкости нефти, используемой для создания нефтяных пленок	54
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПАВ С НЕФТЯНЫМИ ПЛЕНКАМИ	56
3.1 Отбор ПАВ с высоким моющим действием по отношению к нефтяным пленкам	56

3.2 Температурные зависимости моющего действия 0,5% растворов ПАВ на дистиллированной воде по отношению к нефтяным пленкам	60
3.3 Влияние минерального состава воды на взаимодействие растворов ПАВ на ней с нефтяными пленками	68
3.3.1 Взаимодействие минерализованной воды с нефтяными пленками.....	68
3.3.2 Влияние минерализации воды на взаимодействие 0,5% растворов ПАВ на ней с нефтяными пленками.....	69
3.4 Влияние концентрации растворов ПАВ на кинетику их взаимодействия с нефтяными пленками	77
4. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ МОЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ПАВ ПО ОТНОШЕНИЮ К НЕФТЯНЫМ ПЛЁНКАМ	80
4.1 Проверка зависимости моющего действия от изменения энергии адгезии частицы нефти к поверхности твёрдого тела в присутствии ПАВ	80
4.2 Разработка аналитического уравнения для кинетики отмыва нефтяных плёнок водными растворами высокоэффективных ПАВ	83
4.3 Проверка корректности полученного аналитического уравнения для моющего действия на примере растворов неопола АФ 9-12 на дистиллированной воде	86
4.4 Сопоставление термодинамических и кинетических параметров моющего действия разных водных растворов по отношению к нефтяным пленкам	93
4.5 Корреляция между размерами мицелл ПАВ в водных растворах с величиной энергии активации E_M их моющего действия	100
4.6 Физико-химический механизм моющего действия водных растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам	107
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	114

ВВЕДЕНИЕ

Моющее действие водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) широко используется в различных технологических процессах и быту. Исследование данного действия активно ведется с целью выявления реагентов с наибольшей эффективностью по отношению к тем или иным загрязнениям, создания новых моющих средств. В то же время его научные основы, сформулированные П. Ребиндером в [1] в 1935 году, остаются практически неизменными вплоть до настоящего времени. Единственным теоретическим уравнением, с помощью которого интерпретируют моющее действие ПАВ, является выражение для изменения свободной поверхностной энергии Гиббса до и после отрыва частицы масла с поверхности твердого тела [1–4], при этом большинство исследований по моющему действию проводится на примере стирки тканей, обзор работ представлен в [5].

Между тем моющее действие закачиваемых в нефтяные пласты водных растворов должно существенно влиять на их способность извлекать нефть. Однако в разработанных российскими нефтяными компаниями методических указаниях, в которых регламентируются методики исследования всех основных свойств используемых на нефтепромыслах реагентов, отсутствуют методики оценки моющего действия растворов реагентов по отношению к нефтяным пленкам. Лишь ПАО АНК «Башнефть» в своем стандарте «Порядок проведения лабораторных и опытно-промысловых испытаний химических реагентов для применения в процессах добычи и подготовки нефти и газа» [6] рекомендует оценивать моющее действие реагентов хотя бы качественно: «отлично» - отмыв 90%-100% поверхности пробирки за 5 минут; «хорошо» - отмыв 70-90 % за то же время; «удовлетворительно» - отмыв 50-70%; «неудовлетворительно» - отмыв менее 50%.

Таким образом, нефтяными компаниями не уделяется должного внимания значимости моющего действия закачиваемых в пласт водных растворов ПАВ на добычу ими нефти. В результате механизм извлечения нефти из пластов до сих пор описывается лишь в рамках гидродинамических моделей, а использование ПАВ

для повышения нефтеотдачи основывается лишь на их способности снижать межфазное натяжение на границе с нефтью [7–10]. То, что на извлечение нефти должно существенно влиять взаимодействие водных растворов ПАВ с нефтяными пленками внутри пор пород, отмечается в ряде работ, например, в монографиях Л. К. Алтуниной [11], Г. А. Бабаляна [12–13] и ряде других, например, в [14–19]. Причём в [11–13] отмечается, что процесс доотмыва нефти должен сопровождаться разрывом нефтяной пленки. Однако стадия разрыва сплошных пленок загрязнений, как правило, исключается из рассмотрения, поскольку за начальное состояние моющего действия принимают состояние масляного (нефтяного) загрязнения на поверхности твердого тела в виде капли, в которое данное загрязнение переходит уже после разрыва сплошной пленки [18–19].

Поэтому предпринятая в данной работе разработка методики экспериментального исследования данного взаимодействия и его теоретических основ является очень актуальной, особенно в настоящее время, когда основная доля мировой добычи нефти приходится на месторождения, пик добычи на которых уже пройден. В результате для удовлетворения спроса на энергоносители все большее значение приобретает использование стратегий максимального повышения нефтеотдачи, поскольку коэффициент извлечения нефти (КИН) согласно данным различных экспертов во всех нефтедобывающих странах на сегодняшний день считается неудовлетворительным и составляет 25–40% (по данным 2013 года среднее значение КИН в мире 30–35%, в России — 34 % [20]). То есть более половины нефти остается в недрах. В то же время повышение КИН в глобальном масштабе даже на 1% позволит существенно увеличить извлекаемые запасы нефти. Решение этой проблемы невозможно без фундаментального исследования взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками и, прежде всего, способности растворов ПАВ отмывать такие пленки. Высокая практическая востребованность, с одной стороны, и недостаточная исследованность механизмов взаимодействия растворов ПАВ с нефтяными пленками, с другой, определили цель и основные задачи данного исследования.

Цель работы

Провести фундаментальные исследования кинетики взаимодействия водных растворов различных ПАВ с нефтяными пленками на поверхности твердого тела в широком диапазоне температур.

Основные задачи исследования

1. Разработать методику исследования кинетики взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками на поверхности твердого тела и провести экспериментальное исследование данного процесса в широком диапазоне температур на примере нескольких ПАВ различного типа.

2. Проанализировать кинетические кривые отмыва нефтяных пленок водными растворами ПАВ и получить аналитическое уравнение для их описания.

3. Сопоставить кинетические параметры исследуемого взаимодействия для растворов разных ПАВ на воде различного состава.

4. Проанализировать механизм моющего действия растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам.

5. Оценить пригодность различных ПАВ для их использования в химических методах увеличения нефтеотдачи.

Научная новизна

Разработана методика, позволяющая сопоставлять кинетики отмыва нефтяных пленок с поверхности твердого тела разными ПАВ. Установлено, что наибольшей скоростью отмыва нефтяных пленок обладают поверхностно-активные вещества (ПАВ) способные прорывать эти пленки. Показано, что моющее действие таких ПАВ имеет активационный характер и получено аналитическое уравнение для кинетики данного процесса, позволяющее оценивать его энергии активации E_M . На примере растворов неолола АФ 9-12 на дистиллированной воде установлено, что различие между найденными значениями энергий активаций моющего действия E_M и вязкого течения $E_{mне}$ не превышает 1% экспериментальную погрешность их определения. Тем самым обосновывается достоверность рассчитываемых значений E_M и выявляется, что процесс прорыва

нефтяных пленок сопровождается их сдвиговыми деформациями. Предложен механизм данного процесса.

Практическая значимость работы

Разработанная в работе методика исследования моющего действия растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам позволяет достаточно быстро и достоверно сопоставлять это действие у разных ПАВ и отбирать наиболее эффективные для различных конкретных условий; а также создавать составы реагентов с высокой моющей способностью для различных технологических процессов, в том числе и для закачки в пласт с целью повышения КИН. Показана необходимость подбора реагентов для химических методов повышения нефтеотдачи с учетом пластовых температур и составов пластовых вод.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ и методика исследования взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками на поверхности твердого тела по скорости и степени их отмыва с поверхности стеклянных пластинок.

2. Экспериментальные данные по скорости и степени отмыва нефтяных пленок водными растворами различных ПАВ в широком диапазоне температур и составов растворов.

3. Механизм взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками и аналитическое уравнение, описывающее данный процесс.

4. Результаты расчетов энергетических и кинетических параметров взаимодействия в системе нефтяные пленки - водный раствор ПАВ.

Личный вклад автора

Все экспериментальные данные получены лично автором.

Апробация результатов

Положения работы докладывались на международной научной студенческой конференции МНСК-2014, г. Новосибирск; на конференции «На стыке наук. Физико-химическая секция» 29.01.2015, г. Казань; на конференции «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути

развития» 2013, г. Одесса; на XVIII международной научно-практической конференции «Академическая наука - проблемы и достижения» 28–29 января 2019, г. North Charleston, USA; на научных семинарах кафедры механики многофазовых систем ТюмГУ; на конкурсах инновационных проектов УМНИК-15 и УМНИК-16.

Публикации

Основные результаты проведенных исследований отражены в 8 публикациях, из них 3 – в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК.

Объём и структура диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов и библиографического списка из 170 наименований, включая 106 рисунков и 17 таблиц. Объём работы 133 страницы.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО СВОЙСТВАМ РАСТВОРОВ ПАВ И ИХ МОЮЩЕМУ ДЕЙСТВИЮ

1.1 Физико-химические свойства растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ)

1.1.1 Классификации поверхностно-активных веществ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – это вещества, адсорбция которых из жидкости на поверхности раздела с другой фазой (жидкой, твердой или газообразной) приводит к снижению межфазного натяжения. Молекулы этих веществ имеют дифильное строение, то есть состоят из полярной группы и неполярного углеводородного радикала [2–4, 21–48]. Обширная сводка литературы по ПАВ, их свойствам и применению приведена в справочнике под редакцией М.Ю. Плетнёва [21]. Ш. Негин в большой обзорной статье [49] также приводит описания ПАВ наиболее часто применяющиеся в химических методах заводнения.

В литературе предложено несколько принципов деления ПАВ на типы и группы.

По характеру диссоциации молекул:

— **катионактивные (КПАВ)**, поверхностная активность которых определяется образующимися в растворах положительно заряженными органическими радикалами

— **анионактивные (АПАВ)**, поверхностная активность которых определяется образующимися в растворах отрицательно заряженными органическими радикалами. Наиболее известными анионактивными ПАВ являются соли карбоновых кислот, которые благодаря своей высокой моющей способности называются также мылами. Такими реагентами являются, например, натрий мирилат $C_{13}H_{27}COONa$; натрий пальмитат $C_{15}H_{31}COONa$; натрий олеат $C_{17}H_{33}COONa$ и т.д. Однако даже в моющих средствах эти реагенты все в большей степени заменяются более дешевыми и более активными веществами, алкилсульфатными $(C_nH_{2n+1}SO_4Na)$ и алкилбензолсульфонатными

($C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$) солями, например, додецилсульфатом (ДС) и додецилбензолсульфонатом (ДБС) натрия (рисунок 1.1)

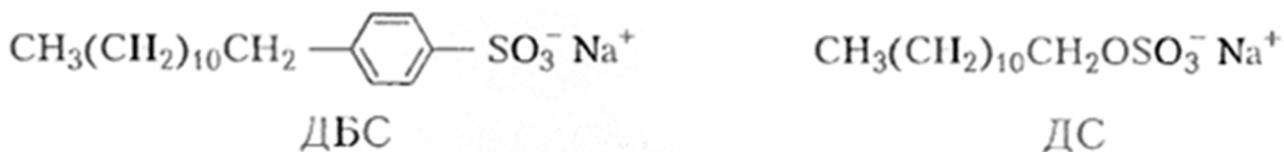
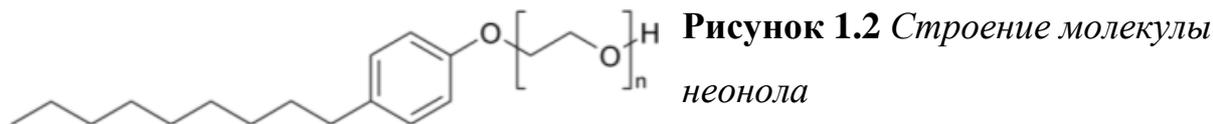
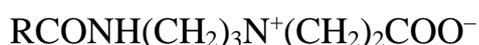


Рисунок 1.1 Структура молекул додецилбензолсульфоната натрия и додецилсульфата натрия [35]

– **неионогенные (НПАВ)**, практически не образующие в растворе ионов, поверхностная активность которых определяется их полярными группами; например, неолы (оксиэтилированные нонилфенолы) с общей формулой $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$, где $n=9$, $m=12$ в случае исследованного в работе неола АФ 9-12 (рисунок 1.2)



– **амфотерные ПАВ**, вещества, содержащие в молекуле гидрофильный радикал, способный быть акцептором или донором протона в зависимости от pH раствора. Амфотерные ПАВ содержат в молекуле одну или несколько щелочных и кислотных групп. В зависимости от pH они могут проявлять свойства катионных или анионных ПАВ. В работах А. А. Абрамзона [25, 26] и К. Р. Ланге [27] показано, что при некоторых значениях pH, называемых изоэлектрической точкой, молекулы таких ПАВ существуют как диполярные сбалансированные ионы. Примером таких ПАВ являются амидобетaines



По растворимости ПАВ условно разделяют на 2 группы: коллоидные и истинно растворимые. Условность такого деления в том, что одно и то же ПАВ может относиться к обеим группам в зависимости от температуры, концентрации раствора, химической природы (полярности) растворителя. Указанные группы

ПАВ различаются по величине гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), безразмерного численного коэффициента, которые определяются отношением:

$$\lambda = (b + \Psi\nu)/a \quad (1.1)$$

где $(b + \Psi\nu)$ – сродство неполярной части молекулы ПАВ к углеводородной жидкости (b – безразмерный параметр, зависящий от природы ПАВ, Ψ – свободная энергия взаимодействия в расчете на одну группу CH_2 , ν – число групп CH_2 в углеводородном радикале), a – сродство полярной группы к воде [2–4; 28].

Наиболее распространенным экспериментальным методом определения чисел ГЛБ является метод Гриффина, основанный на способности ПАВ образовывать устойчивые эмульсии типа вода – масло или масло – вода. Для олеиновой кислоты число ГЛБ условно принято равным 1, а для олеата натрия равным 18.

Для экспериментального определения ГЛБ ПАВ по методу Гриффина, готовят эмульсии из воды и стандартного масла с эмульгатором из смесей ПАВ с известным и неизвестным значением ГЛБ. Эмульсии выдерживают 24 часа, затем определяют наиболее устойчивую эмульсию или фиксируют обращение эмульсии и рассчитывают ГЛБ ПАВ, считая это свойство аддитивным, по формуле:

$$\text{ГЛБ}_{\text{см}} = \frac{W_A \text{ГЛБ}_A + W_B \text{ГЛБ}_B}{W_A + W_B} \quad (1.2)$$

где $\text{ГЛБ}_{\text{см}}$ – число ГЛБ смеси ПАВ, обеспечивающее получение устойчивой эмульсии стандартного масла, W_A – количество эмульгатора А с известным ГЛБ_A , W_B – количество эмульгатора с неизвестным ГЛБ_B [2; 28].

По методу Дэвиса, величина ГЛБ складывается аддитивно из инкрементов групп, входящих в молекулу ПАВ. Дэвис вычислил групповые числа (инкременты) для различных полярных и неполярных групп, комбинируя которые можно рассчитать ГЛБ всей молекулы ПАВ по уравнению:

$$\text{ГЛБ}_{\text{ПАВ}} = 7 + \Sigma(\text{ГЛБ})_r + \Sigma(\text{ГЛБ})_l \quad (1.3)$$

где $\Sigma(\text{ГЛБ})_r$ – сумма чисел ГЛБ всех гидрофильных групп; $\Sigma(\text{ГЛБ})_l$ – сумма чисел ГЛБ всех липофильных групп [2–4; 28]. Для большинства функциональных групп

значения чисел ГЛБ приведены в таблице 1.1. Шкала ГЛБ является достаточно условной. Тем не менее, числа ГЛБ широко используются для характеристики ПАВ, поскольку они определяют их растворимость в воде и области применения (таблица 1.2).

Таблица 1.1 Групповые числа ГЛБ [2]

Гидрофильные группы	ГЛБ	Липофильные группы	ГЛБ
-SO ₄ Na	38,7	-CH ₂ -	-0,475
-SO ₄ K	39,0	-CH ₃	-0,475
-COOK	21,1	-CH=	-0,475
-COONa	19,1	-(CH ₂ -CH(CH ₃)-O-	-0,15
-SO ₃ Na	11,0	-(CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-)	-0,62
-N (третичный амин)	9,4	-CF ₂	-0,87
Сложный эфир (сорбитановое кольцо)	6,8	-CF ₃	-0,87
Сложный эфир (свободный)	2,4		
-COOH	2,1		
-OH (свободный)	1,9		
-O-	1,3		
-OH (сорбитановое кольцо)	0,5		
-N (четвертичный амин)	9,4		
-(CH ₂ -CH ₂ -O-)	0,33		

Таблица 1.2 Значения ГЛБ и области применения ПАВ [2]

Числа ГЛБ	Растворимость ПАВ в воде	Область применения
3-6	Не растворимо	Эмульгатор эмульсий М/В
7-8	Диспергируется	Смачиватель
8-12	Образует раствор от опалесцирующего до прозрачного	Эмульгатор прямых эмульсий
12-15	Образует прозрачный раствор	Моющее вещество
15-18	То же	Солюбилизатор

1.1.2 Поверхностная активность и мицеллообразование в растворах ПАВ

Способность ПАВ понижать поверхностное натяжение является их наиболее важной характеристикой, которая оценивается по величине их поверхностной активности G . Для истинно растворимых ПАВ поверхностная активность G равна максимальному значению производной

$$G = -d\sigma/dc \quad (1.4)$$

и измеряется по начальному участку зависимости $\sigma(c)$ при $c \rightarrow 0$. Для коллоидных ПАВ поверхностная активность

$$G = (\sigma_0 - \sigma_{\min})/c_{\min} \quad (1.5)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя, σ_{\min} – наименьшее (постоянное) значение σ при концентрации ПАВ c_{\min} . Дальнейшее введение в раствор ПАВ приводит к мицеллообразованию, молекулы ПАВ самоорганизуются, что приводит к возникновению различных агрегатов – мицелл, а концентрация молекулярно-растворённого ПАВ остается постоянной. Раствор ПАВ при этом приобретает прозрачную, однородную, термодинамически стабильную коллоидную структуру [2–4, 24–33, 35].

Мицеллы представляют собой динамические системы, в которых образования из дифильных молекул или ионов ПАВ находятся в равновесии с одиночными молекулами ПАВ [2, 28, 29, 35, 42–47]. Мицеллы в растворах ПАВ образуются самопроизвольно при концентрации c_{\min} , которую называют критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). ККМ зависит от природы полярной водорастворимой группы молекулы ПАВ и от длины углеводородной цепи молекулы. Образование мицелл в растворах ПАВ приводит к резкому изменению физико-химических свойств растворов. В результате на зависимостях типа свойство – концентрация в области ККМ появляются точки перегиба или излома. Методы определения ККМ рассматриваются, например, в [2–4, 25, 28, 35, 45].

Для того, чтобы ПАВ было способно образовывать мицеллы в растворе, необходимо выполнение двух условий: достаточно большой углеводородный

радикал, снижающий растворимость в воде, и достаточно сильная полярная группа, способствующая его растворимости. Таким образом, не все ПАВ способны образовывать мицеллы.

При достижении концентрации ККМ мицеллы в водных средах имеют сферическую форму (рисунки 1.3–1.4) [28–37; 43–48]. Радиус мицеллы практически равен длине вытянутой молекулы ПАВ. Дальнейшее повышение концентрации ПАВ приводит к появлению цилиндрических мицелл при $ККМ_2$ и пластинчатых мицелл при $ККМ_3$ (рисунки 1.4а, 1.4б).

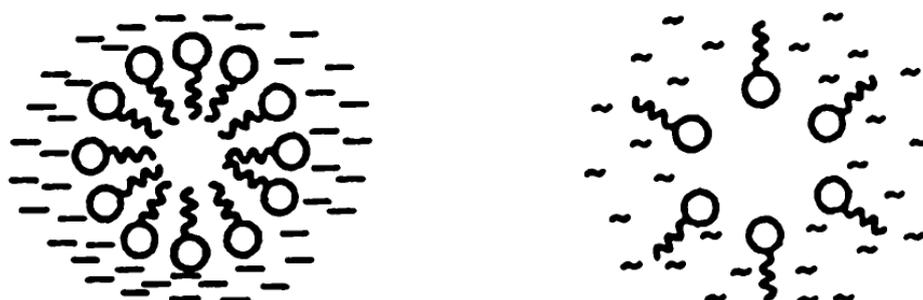


Рисунок 1.3 Схема строения мицеллы в воде (слева) и углеводороде (справа). Кружки – полярные группы молекул ПАВ [36]

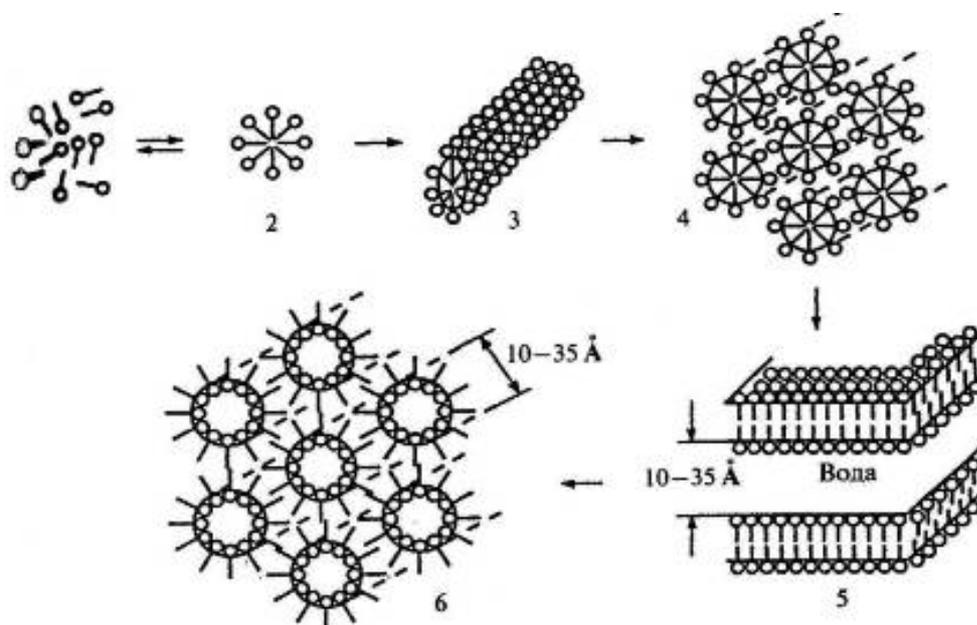


Рисунок 1.4а Структуры, возникающие в водных растворах ПАВ: 1 – мономерные молекулы ПАВ; 2 – сферическая мицелла; 3 – цилиндрическая мицелла; 4 – гексагонально упакованные цилиндрические мицеллы; 5 – ламеллярная мицелла; 6 – гексагонально упакованные капли воды в обратной мицеллярной системе в углеводородном растворе ПАВ [36]

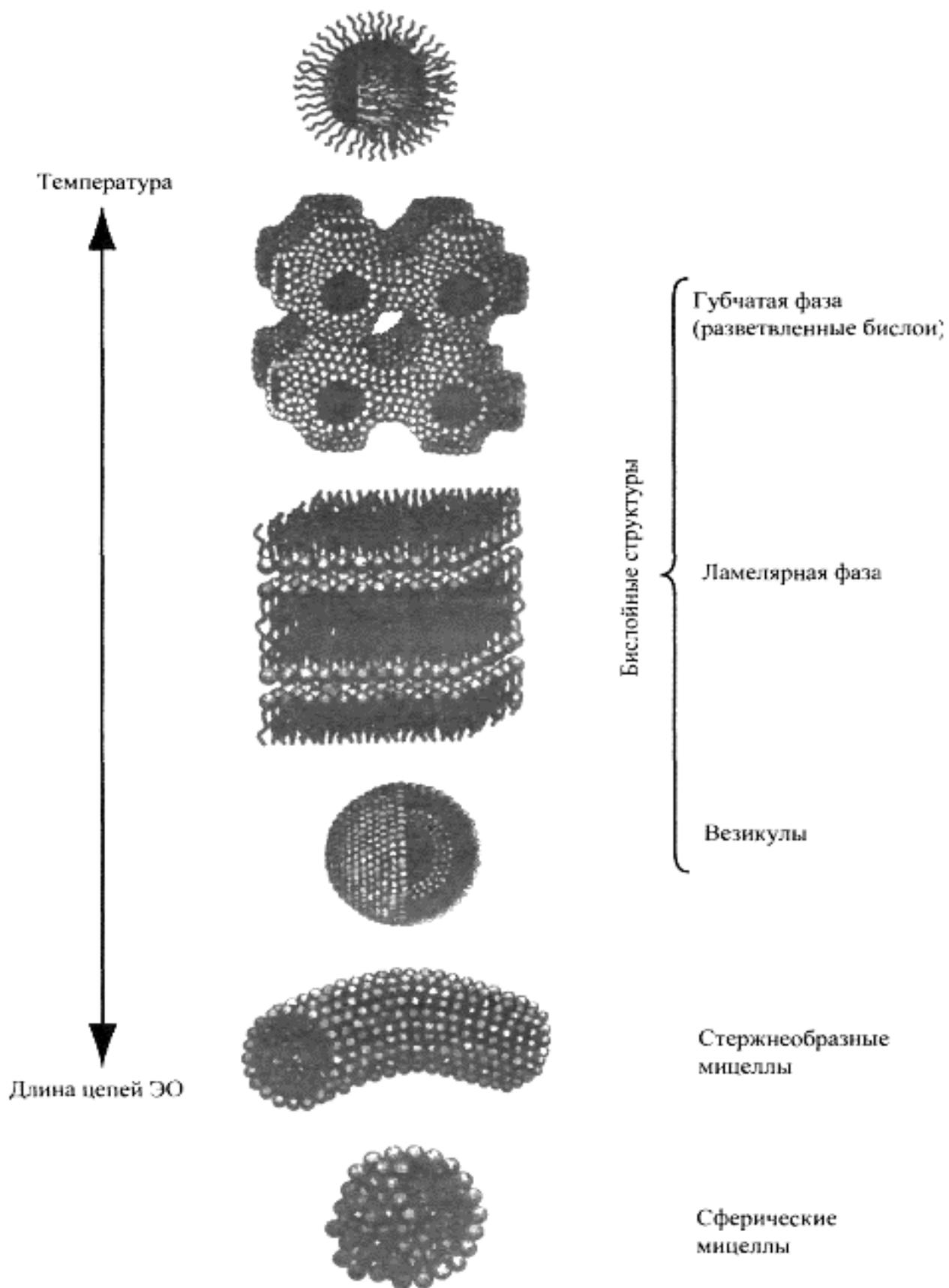


Рисунок 1.46 Некоторые типы самоорганизованных структур НПАВ [28]

Многие свойства мицеллярных систем (электропроводность, вязкость и т.д.) хорошо описываются в работах А. И. Русанова в рамках фазовых переходов с интерпретацией мицелл различных форм как микрофаз [31–33]. Величина ККМ является важным критерием кинетики адсорбции ПАВ.

В модели прямой сферической мицеллы в водных растворах ее рассматривают как углеводородное ядро, покрытое гидратированными полярными группами. В модели сферической мицеллы Гартли, предложенной в [48], предполагается, что ядро мицеллы находится в жидкоподобном состоянии. Такое состояние углеводородного ядра мицелл отличается от состояния объёмной жидкой фазы, характерного, например, для капли эмульсии. В ряде работ [50–57] полагается, что из-за строгой ориентации полярных групп мицелла находится в жидкокристаллическом состоянии.

В неполярных органических растворителях формируются мицеллы, в которых ядро образовано полярными группами, а неполярные углеводородные радикалы молекул находятся в неполярной среде снаружи мицеллы. Такие образования называются «обратными мицеллами». В прямых и обратных сферических мицеллах ориентация молекул ПАВ противоположна (рисунок 1.3).

Количество молекул ПАВ в составе сферических ассоциатов в неполярных растворах $N < 10$ (в полярных $N \sim 100$). При малых концентрациях растворов ПАВ используется модель ступенчатой ассоциации, где с увеличением концентрации ПАВ увеличивается количество ассоциатов, а также число молекул в них [28; 58–60]. В большинстве случаев концентрация мицеллообразования в углеводородах приблизительно на два порядка ниже, чем в воде [61].

1.1.3 Влияние температуры на водные растворы ПАВ

Во многих работах, например, К. Холмберга [28] или А. Адамсона [2], влияние температуры на водные растворы ПАВ определяется их типом. Растворимость ионогенных ПАВ резко увеличивается при достижении определённой температуры (точнее, узкого интервала температуры). Температура

начала практически неограниченной растворимости ПАВ была названа точкой Крафта ($T_{кр}$) по имени ученого, впервые обратившего внимание на это явление. Такой практически неограниченный рост растворимости обусловлен мицеллообразованием ПАВ, при этом концентрация отдельных молекул ПАВ меняется незначительно. Фазовая диаграмма раствора ПАВ в районе точки Крафта представлена на рисунке 1.5.

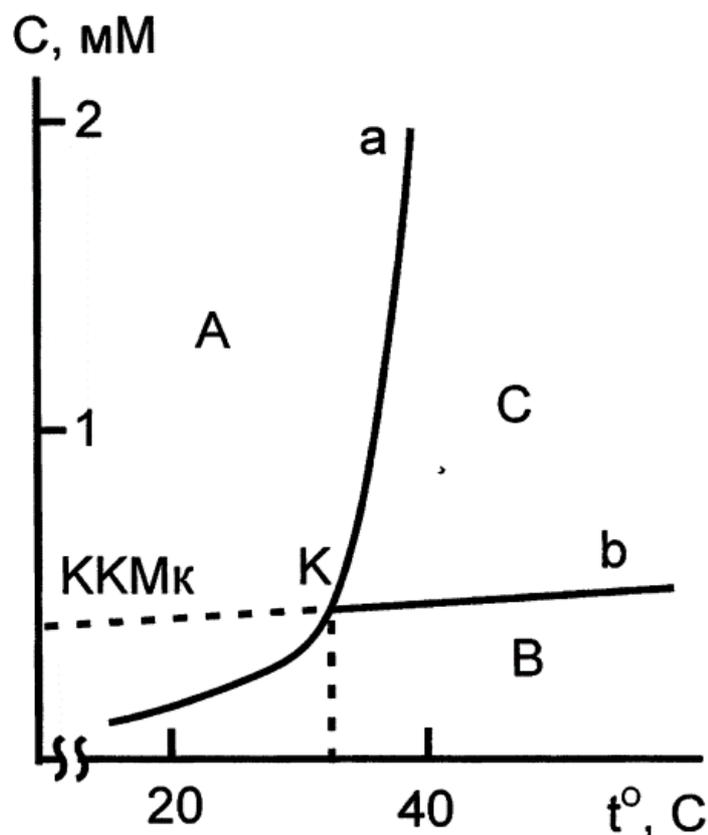


Рисунок 1.5 Фазовая диаграмма состояния растворов мицеллообразующих ПАВ. Квазикристаллическое (A), истинный раствор (B), мицеллярное (C) [21]

Кривые на рисунке 1.5 разграничивают области состояния ПАВ в квазикристаллическом (A) и мицеллярном (C) состоянии от области его истинного раствора (B), при котором ПАВ находится в молекулярно-дисперсном состоянии. Точка Крафта интерпретируется как тройная точка, в которой сосуществуют в равновесии молекулы, мицеллы и кристаллы ПАВ [2; 28; 29; 35; 62–66]. Для большинства неионогенных ПАВ с увеличением температуры происходит снижение растворимости и выше некоторой температуры, называемой температурой помутнения T_n , неионогенные ПАВ выделяются из растворов в виде

отдельной макрофазы из-за дегидратации их молекул. Растворимость ионогенных ПАВ, наоборот, повышается с ростом температуры. В результате противоположной зависимости растворимости НПАВ и ионогенных ПАВ от температуры, противоположна и температурная зависимость ККМ этих ПАВ [28] (рисунок 1.6).

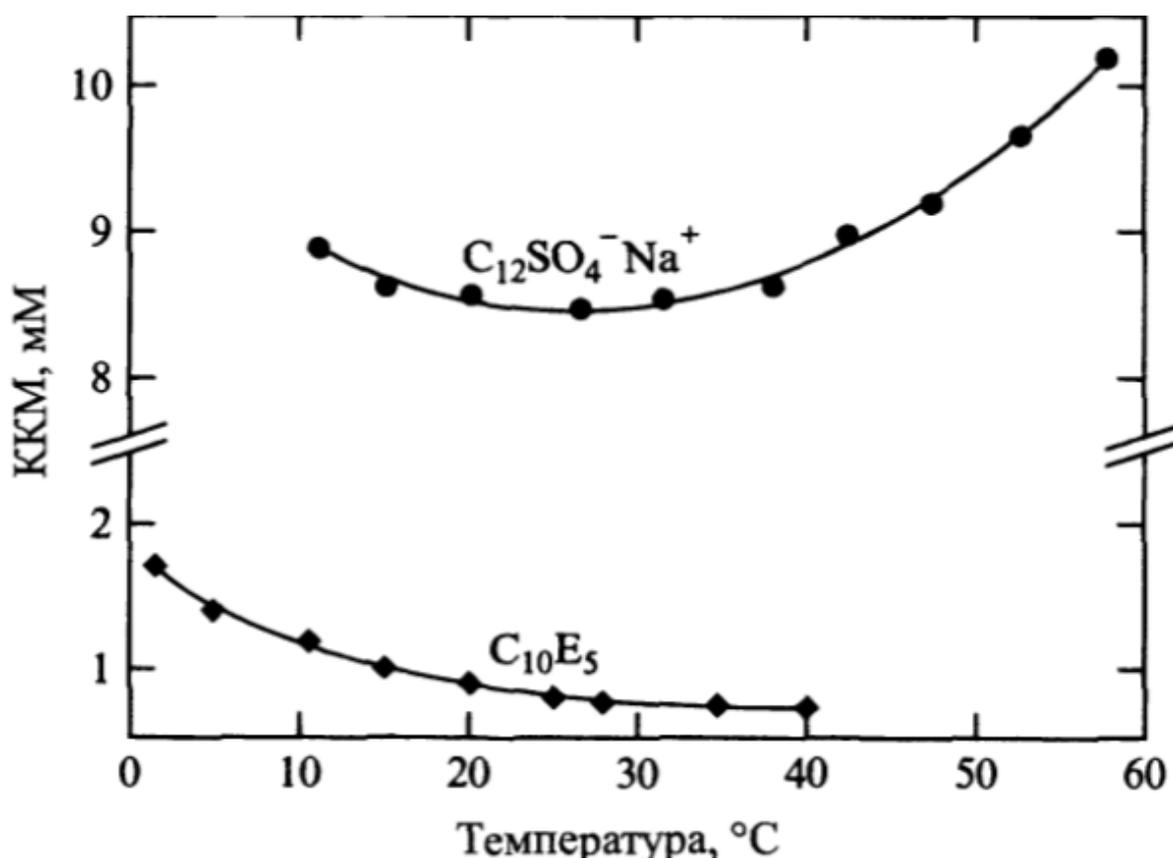


Рисунок 1.6 Температурная зависимость ККМ АПАВ додецилсульфата натрия (верхняя кривая) и НПАВ пентаэтиленгликольмонодецилового эфира (нижняя кривая) [28]

1.1.4 Солюбилизация в растворах ПАВ

Одним из наиболее важных свойств мицеллярных систем является их способность солюбилизировать различные соединения. Солюбилизация - это способность растворов ПАВ, концентрация которых превышает ККМ, растворять вещества мало или совсем нерастворимые в чистом растворителе. Мицеллярная солюбилизация протекает самопроизвольно, сопровождается уменьшением свободной энергии системы и приводит к образованию термодинамически

устойчивых равновесных растворов [50–52; 67–74]. Растворенное вещество может перейти внутрь гидрофобного ядра мицеллы или проникнуть на ту или иную глубину в поверхностный слой, адсорбироваться на поверхности мицеллы или ориентироваться так, что полярная часть молекулы будет расположена в поверхностном слое, а неполярная направлена внутрь мицеллы [23; 69]. Способность растворов коллоидных ПАВ (солюбилизаторов) солюбилизовать в мицеллах различные вещества в большом количестве проявляется выше ККМ. Растворимость солюбилизата после достижения ККМ увеличивается практически всегда линейно с увеличением концентрации ПАВ. При солюбилизации углеводов в мицеллах анионоактивных ПАВ увеличивается не только размер мицелл, но и число молекул ПАВ в мицелле [68; 69]. Для неионогенных ПАВ увеличение мицеллярного веса при солюбилизации вызывается не только включением в мицеллы молекул солюбилизата, но и увеличением степени агрегации самих молекул ионогенных ПАВ [23]. Солюбилизационная способность присуща в равной степени прямым и обратным мицеллам. В результате солюбилизации в содержащих мицеллы водных и углеводородных растворах ПАВ образуются устойчивые изотропные системы [33; 36; 45].

При солюбилизации углеводов в мицеллах анионоактивных ПАВ увеличивается не только размер мицелл, но и число молекул ПАВ в мицелле. Для неионогенных ПАВ увеличение массы и размеров мицеллы при солюбилизации вызывается не только включением в мицеллы молекул солюбилизата, но и увеличением степени агрегации самих молекул ПАВ [35; 36].

Имеется взаимосвязь между солюбилизирующей способностью ПАВ S_m , средним размером мицелл (средней массой мицелл \bar{M}) и длиной L алкильной цепи его молекулы: с увеличением L уменьшается ККМ, возрастает \bar{M} и солюбилизирующая способность S_m .

С другой стороны, величина S_m ПАВ уменьшается при введении в углеводородный радикал кратных связей, гетероатомов (например, -O-), полярных групп (например, -ОН), ароматических циклов. Эти изменения сопровождаются

уменьшением гидрофобности молекул ПАВ, повышением их ККМ и снижением средней массы мицелл [28].

Еще один вопрос заключается в установлении влияния химической природы солюбилизатора на его мицеллярную растворимость. В [28] утверждается, что величина S_m повышается в ряду: н-октан < н-гептан < этилбензол < бензол. То есть S_m повышается при:

А) уменьшении длины углеводородной цепи молекул солюбилизатора;

Б) переходе от алканов к ароматическим соединениям (с тем же числом углеродных атомов в молекуле).

В [21] указывается, что НПРАВ обладают наибольшей солюбилизирующей способностью, которая возрастает при увеличении длины полиэтиленгликолевой цепи, достигая максимума при наличии в цепи 27 молекул этиленоксида. По мнению Ликлема [37], мицеллярные растворы ПАВ с набухшими в результате солюбилизации мицеллами фактически переходят в состояние микроэмульсии.

1.1.5 Влияние солей жесткости на растворы ПАВ

Растворы неионогенных ПАВ подвержены эффекту высаливания – укрупнению частиц ПАВ в растворе и выделению их в виде отдельной фазы. Высаливание проявляется при повышении температуры раствора до температуры помутнения, при этом температура помутнения раствора снижается при добавлении в раствор соли.

Известно, что высаливающая способность соли в большей степени определяется ее катионом, а не анионом. При этом высаливающее действие катионов солей определяется их энергией гидратации и располагается в определенный ряд. В разных источниках этот ряд формируют из разных ионов, не все из которых представляют для нас интерес. Например, в [75] высаливающее действие катионов представлено в виде ряда (высаливающая способность уменьшается слева направо):

одновалентные катионы $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$

двухвалентные катионы $Mg^{++} > Ca^{++} > Sr^{++} > Ba^{++}$

Подобные ряды составляются по величине энергии гидратации ионов, которая положительна для всех ионов и имеет более высокие значения для двух- и трёхвалентных катионов [75].

Электролиты также широко используются для регулирования $ККМ_1$ ионных ПАВ. При добавлении в водный раствор ПАВ электролитов, содержащих одноименные с ними противоионы, происходит увеличение концентрации противоионов в двойном электрическом слое сферических мицелл и степени их связывания с поверхностно-активным ионом, обуславливающее понижение $ККМ_1$. Природа катиона электролита слабо влияет на образование сферических мицелл в растворах ионных ПАВ. По исследованию влияния добавок электролитов на $ККМ_2$ водных растворов ПАВ имеется значительно меньше работ.

Повышение (понижение) $ККМ_{1-2}$, $ККМ_2$ и $ККМ_3$ анионных ПАВ при добавке к ним электролитов NaF (NaBr, NaI) вызывается ослаблением (усилением) электростатического отталкивания молекул ПАВ в мицелле и увеличением (уменьшением) энергии гидрофобного взаимодействия.

1.2 Моющее действие водных растворов ПАВ

1.2.1 Основы теории моющего действия

Как было отмечено во введении, принципы моющего действия, впервые сформулированные П. Ребиндером в работе 1935 года «Физико-химия моющего действия» [1], практически не претерпели изменений до настоящего времени. В большинстве работ моющее действие ПАВ исследуется на примере стирки тканей с целью разработки составов более эффективных синтетических моющих средств (СМС) [1, 5, 76–84]. Загрязнения, прочно удерживаемые тканями, обычно представляют собой маслянистые продукты (животные жиры, жирные кислоты, нефтепродукты и другие самые разнообразные вещества с включениями частиц пыли, копоти и т. д.). Моющее действие определяется как способность моющих веществ и их растворов удалять прилипшие к различным поверхностям (тканей, металлов и т.д.) посторонние частицы или загрязнения и переводить их во взвешенное состояние.

Полагается, что данное действие зависит от следующих факторов:

- природы и концентрации загрязнений
- химического состава и морфологии отмываемой поверхности
- природы и концентрации коллоидного ПАВ или смеси ПАВ
- присутствия вспомогательных компонентов
- температуры
- условий избирательного смачивания
- интенсивности и продолжительности прилагаемой механической работы
- стабильности образующейся дисперсии загрязнения [77].

С физико-химической точки зрения механизм удаления загрязнения рассматривают, в основном, как адсорбционное вытеснение, сопровождающееся смачиванием, эмульгированием и солубилизацией [3–4, 76–84].

Частицы загрязнений удерживаются на поверхности за счёт дисперсионных, диполь-дипольных взаимодействий, водородных, химических и ковалентных

связей. Ковалентная связь может быть разрушена только за счёт химической реакции, в результате которой образуется адсорбционный слой ПАВ на поверхности загрязнителя, при этом загрязнитель переходит в активированное состояние. Адсорбционный слой ПАВ растекается по микротрещинам. ПАВ проникают по местам адгезионного контакта загрязнителя и поверхности, происходит вытягивание загрязнителя вместе с углеводородным радикалом ПАВ в дисперсионную среду, измельчение частиц, гидрофилизация загрязнения, отделение от субстрата и стабилизация в моющем растворе. В итоге загрязнение удерживается в объеме моющего раствора и предотвращается его повторное осаждение на отмываемой поверхности [1, 5, 76–84].

Все процессы мойки связаны с интенсивным механическим воздействием на загрязнение, причем вклад от механического воздействия может достигать 60-80% от общего эффекта моющего действия [76]. Лимитирующими процессами в моющем действии являются также десорбция загрязнений и их накопление в мицеллах [1, 5, 77–79]. Многие исследования проводятся с целью создания более эффективных синтетических и натуральных моющих средств [5, 76–83]. При этом концентрация моющего компонента составляет обычно 10–15 г/л.

Во множестве как отечественных, так и зарубежных работ последних десятилетий моющее действие ПАВ исследуется также с целью их применения в физико-химических методах повышения нефтеотдачи пластов.

В этих работах преимущественно изучается способность имеющихся и впервые синтезируемых ПАВ снижать межфазное натяжение воды на границе с нефтью, уменьшать краевые углы смачивания и солюбилизировать нефть [85–106]. Ведутся работы по моделированию процессов, происходящих при заводнении пластов растворами ПАВ [107–110] и комбинированию заводнения пластов растворами ПАВ с другими методами увеличения нефтеотдачи (газовыми, биологическими и т.д.) [92; 96; 111–113]. Есть данные по результатам лабораторных и опытно-промышленных испытаний с использованием растворов ПАВ [113–115].

Имеется также ряд работ [116–128] с теоретическим описанием физико-химических процессов, происходящих при удалении масляных загрязнений с поверхности и стирке, в которых моющее действие ПАВ фактически рассматривается на основании уравнения (1.6) и соответствует представленной на рисунке 1.7 схеме этого процесса.

Теоретические основы моющего действия вплоть до настоящего времени основываются на уравнении Дюпре для работы адгезии W_{ad} частицы масла (загрязнения) к поверхности твердого тела, численно равной изменению свободной поверхностной энергии DG до и после отрыва этой частицы от поверхности:

$$W_{ad} = DG = s_{TB} + s_{MB} - s_{TM} = s_{MB} (1 - \cos\varphi) \quad (1.6)$$

где s_{TB} , s_{TM} и s_{MB} - межфазные натяжения на границах раздела твердое тело–вода, твердое тело – масло и масло–вода соответственно, φ - краевой угол смачивания изменения свободной поверхностной энергии при отрыве частицы грязи от поверхности (рисунок 1.7) [1–4].

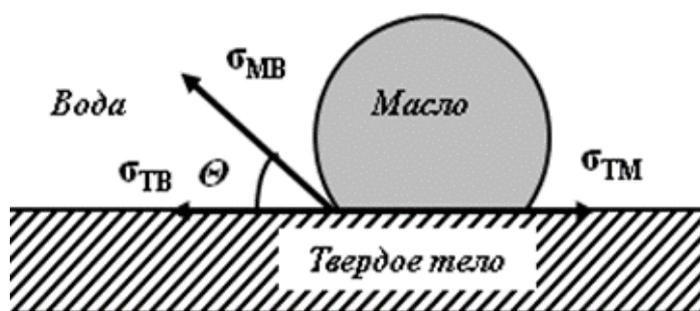


Рисунок 1.7 К выводу уравнения (1.6)

В соответствии с уравнением (1,6) полагается, что механизм отмыва загрязнений обусловлен, прежде всего, уменьшением значений s_{MB} и снижением краевого угла смачивания φ из-за проникновения частиц ПАВ в пространство между частицами загрязнений и подложкой, что приводит к снижению взаимодействия этих частиц с поверхностью твердого тела. Полагается, что при этом тонкие пленки масляных загрязнений должны постепенно «свертываться» («скатываться») в шарики, которые затем легко удаляются [1–5; 129]. В результате

моющее действие растворов ПАВ сводится к удалению с поверхности твердого тела неких «микрошариков» загрязнений (рисунок 1.8).

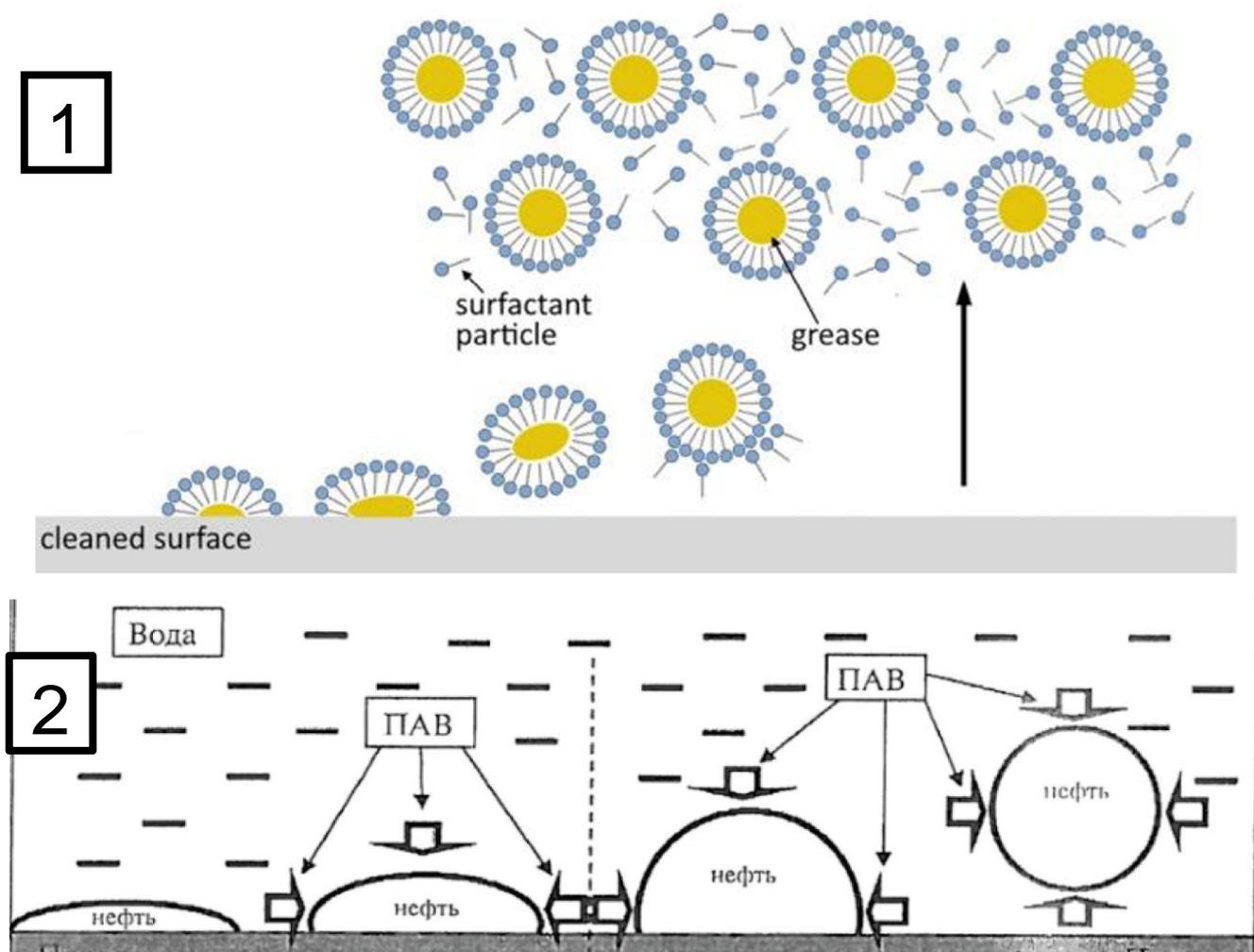


Рисунок 1.8 Схема моющего действия ПАВ по существующим в настоящее время представлениям: 1 – по данным работы [19]; 2 – по данным работы [18]

Рассмотрению механизма «свертывания» масляных загрязнений в шарики посвящен целый ряд работ [119–120; 130–132]. Полагается, что он обусловлен «усадкой» трехфазной линии контакта твердое тело-нефть-вода, что, в свою очередь, связано с проникновением (диффузией) молекул воды между каплями масла и твердой фазой. Этот процесс в литературе называется либо диффузионным механизмом отслоения масла [119], либо механизмом «скручивания» межфазной границы.

Существует также много экспериментальных указаний на то, что вода может диффундировать и концентрироваться на поверхности стекла (и диоксида

кремния), образуя на нем гелевый слой [133–139]. В [140–145] предположили, что молекулы воды из слоя геля на границе раздела вода-стекло могут проникать через границу раздела нефть-вода путем диффузии, по крайней мере, в непосредственной близости от линии контакта. В [120] непосредственно наблюдали динамику возникновения водной пленки между масляной фазой и твердым телом. После образования такой разрывающейся водной пленки даже слабый сдвиговый поток способен отделить каплю масла от твердой поверхности. В [146] обнаружили также признаки того, что молекулы воды могут распространяться посредством боковой диффузии в тонком слое на твердой поверхности. В [147–148] исследованы критические условия отрыва капель масла от подложки из-за нестабильности в форме границы раздела масло-вода. В [120] сделан вывод, что, хотя механизм отделения масла изучался многими авторами, важные детали данного процесса на молекулярном уровне остаются неясными.

В работе В. И. Почерникова [70] моющий процесс представлен как сложный, многофакторный процесс, зависящий от природы и концентрации загрязнений, от химического состава и морфологии отмываемой поверхности, от природы и концентрации мицеллообразующего ПАВ (или смеси ПАВ), от присутствия вспомогательных компонентов (электролитов, комплексообразователей, анти-ресорбентов), от температуры моющей ванны, от условий избирательного смачивания на трехфазном контакте, от интенсивности и продолжительности прилагаемой механической работы, от стабильности образующейся при мытье дисперсии загрязнения и ее способности к гетерокоагуляции на поверхности субстрата. При этом отмечается, что многие из этих факторов взаимосвязаны друг с другом.

В [70] предложена также схема реального моющего процесса, в которой механизм солубилизации является совокупным результатом трех актов: диссоциации исходных мицелл, адсорбции и взаимодействия образовавшихся анионов с загрязненной поверхностью и образования, при отделении от поверхности, новых совместных ассоциатов — «насыщенных» мицелл,

содержащих в углеводородном ядре загрязнения. Понятие «насыщенных» мицелл, введённое в работе, вызывает удивление, поскольку агрегаты, образованные путем адсорбции молекул ПАВ на поверхности частицы загрязнения не являются мицеллами в классическом понимании.

В работе [2] приведена зависимость моющего действия от концентрации ПАВ вблизи области ККМ (рисунок 1.9, кривая 1).

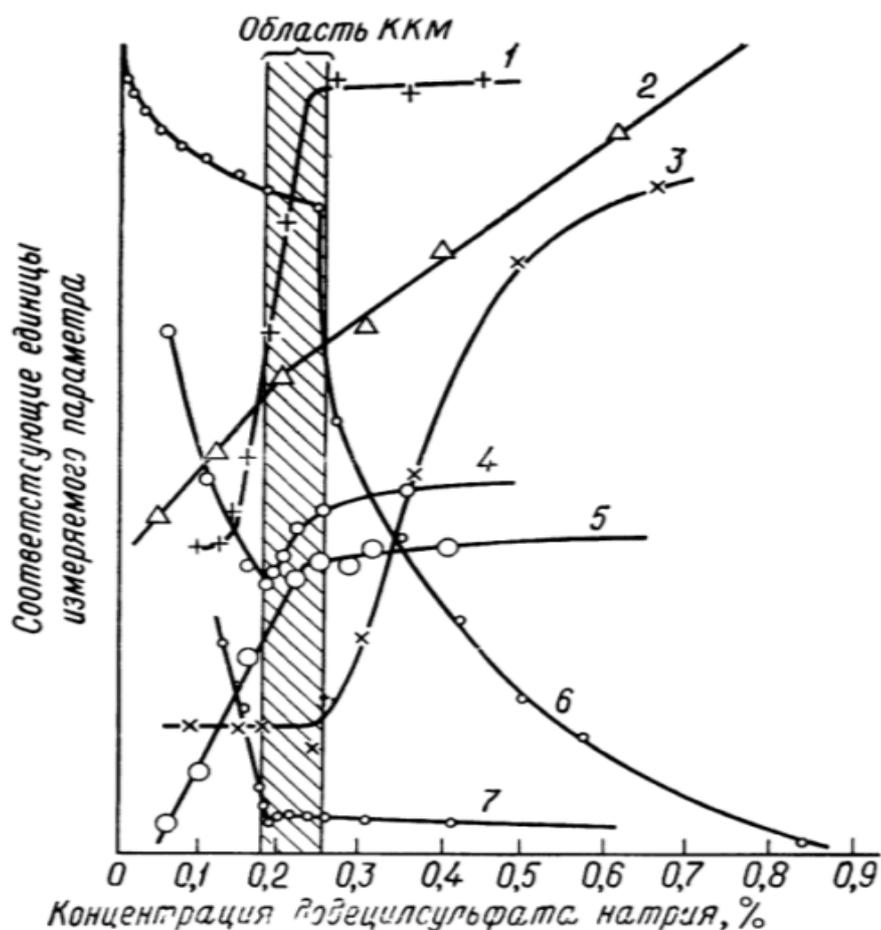


Рисунок 1.9 Свойства растворов коллоидного электролита (додецилсульфата натрия) 1 — моющая способность, 2 — плотность заряда, 3 — проводимость (высокочастотная), 4 — поверхностное натяжение, 5 — осмотическое давление, 6 — эквивалентная электропроводность, 7 — межфазное натяжение [2]

Согласно данным на рисунке 1.9, моющее действие резко возрастает при ККМ и далее с ростом концентрации почти не меняется. В [2] также отмечается, что при обработке растворами ПАВ жиры с поверхности твердого тела могут удаляться не только вследствие вытеснения их частиц, но и в результате самопроизвольного эмульгирования. Эффективность отмыва загрязнения

определяется также не только способностью удаления грязи с поверхности, но и способностью удерживать её после этого в растворе в суспендированном состоянии и, таким образом, предотвращать её повторное осаждение на поверхность. Следовательно, растворы ПАВ должны обладать также суспендирующей способностью. Для этого молекулам ПАВ необходимо адсорбироваться на поверхности раздела частица грязи - раствор.

Согласно многим авторам одним из основных факторов моющего действия является солюбилизация. По мнению авторов, жирные загрязнения включаются в мицеллы, так же как солюбилизированные красители и другие органические молекулы. Однако, такому утверждению противоречат данные на рисунке 1.9, согласно которому с увеличением концентрации ПАВ его моющая способность растет до момента достижения области ККМ, а затем остается практически постоянной. Подобные противоречия отражают недостаточную изученность процесса моющего действия.

В статье Л. Томпсона [84] выявлено два максимума моющей способности на примере четырех масел и ПАВ разного типа: один соответствует условию инверсии фазы у НПАВ, а другой возможен у АПАВ с высоким ГЛБ. Полагается, что эти максимумы обусловлены механизмом эмульгирования и «скручивания» межфазной границы, причем оба эти механизма могут не работать в зависимости от величины краевого угла смачивания θ и межфазного натяжения σ .

Имеется также большое число работ, в которых взаимодействие водных растворов ПАВ с нефтью (маслом) моделируется методом Монте-Карло и молекулярной динамики. Примерами таких работ за последние годы являются работы [121; 149–151]. Во всех этих работах отмечается, что важность и актуальность данных исследований связана с разработкой химических методов увеличения нефтеотдачи (МУН) с использованием ПАВ. В большинстве работ моделируется процесс удаления точечных загрязнений с поверхности твердого тела [149–151], то есть анализируется процесс, представленный на рисунке 1.8.

Наибольший прогресс по изучению взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными (масляными) пленками на гидрофобной поверхности твердого тела методом Монте-Карло, по нашему мнению, достигнут в работе [121], в которой предложено 3 возможные модели взаимодействия растворов ПАВ с нефтяными пленками на молекулярном уровне – микроэмульсионная, плёночная и диффузионная (рисунок 1.10).

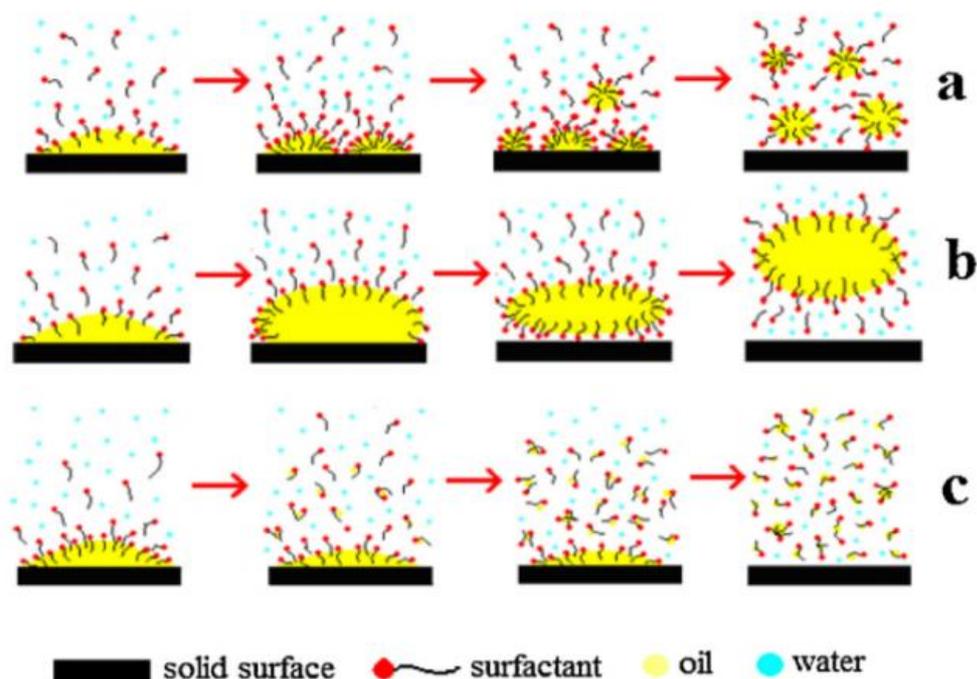


Рисунок 1.10 Принципиальные схемы трех возможных молекулярных механизмов процесса отделения поверхностно-активным веществом частиц масла (нефти) от гидрофобного твердого вещества: *a* – микроэмульсионная модель, *b* – пленочная модель; *c* – диффузионная модель [121]

Начальная стадия (стадия I) всех механизмов взаимодействия ПАВ с маслом идентична – на ней происходит рост количества молекул ПАВ, адсорбированных на поверхности пленки масла, вплоть до образования на ней сплошного адсорбционного слоя. Но в случае микроэмульсионного механизма эта адсорбционная пленка ПАВ переходит в микроэмульсионное состояние за счет солубилизации молекул масла. Стадия II при этом механизме соответствует отделению образовавшейся микроэмульсии от поверхности твердого тела и сопровождается флуктуацией (внезапным резким уменьшением и увеличением)

количества адсорбированных молекул ПАВ (до 100 молекул) из-за их перехода в водную фазу в составе микроэмульсионных частиц. На стадии II по пленочному механизму (процесс «b» на рисунке 1.10) из-за сильного взаимодействия углеводородных частей молекул ПАВ с молекулами масляной пленки избыточное количество молекул ПАВ после покрытия поверхности раздела вода-масло пытается взаимодействовать с масляными молекулами на границе раздела масло - твердая подложка. В результате масляная пленка начинает отрываться от подложки из-за появления под ней молекул ПАВ и небольшого водяного канала. В случае не пленки, а капли масла (нефти) на поверхности подложки, трехфазная контактная линия капль будет постепенно сворачиваться, обеспечивая удаление капли с поверхности, как и на рисунке 1.8.

Диффузионный механизм (процесс «с» на рисунке 1.10) свойственен молекулам ПАВ с высокой ККМ из-за высокой растворимости в воде, крупной гидрофильной и малой гидрофобной частью. После того, как молекулы такого ПАВ достигают масляной пленки, происходит образование небольших кластеров из молекул масла и молекул ПАВ. Этот вид небольших кластеров эффективно увеличивает растворимость молекул масла в водном растворе. Таким образом, образованные из молекул ПАВ и масла кластеры могут отделяться от твердой гидрофобной подложки и диффундировать в объемный раствор из-за гидрофильной природы головок ПАВ.

Сопоставление состояния масляной пленки через различное число шагов моделирования по трем механизмам моющего действия водного раствора ПАВ приведено на рисунке 1.11.

Состоянию (e) масляной пленки на рисунке 1.11 соответствует ее состояние при трех различных механизмах отмыва через идентичное время. Но по ее виду затруднительно ответить на вопрос, какой из сопоставленных механизмов более эффективен. Возможно, поэтому авторы работы [121] на этот вопрос и не отвечают. При существующем низком уровне теории межмолекулярных взаимодействий, особенно для сложных молекул, ответить на него невозможно. Только по

результатам численного моделирования без проведения соответствующих экспериментов невозможно оценить и термодинамические параметры исследуемого взаимодействия.

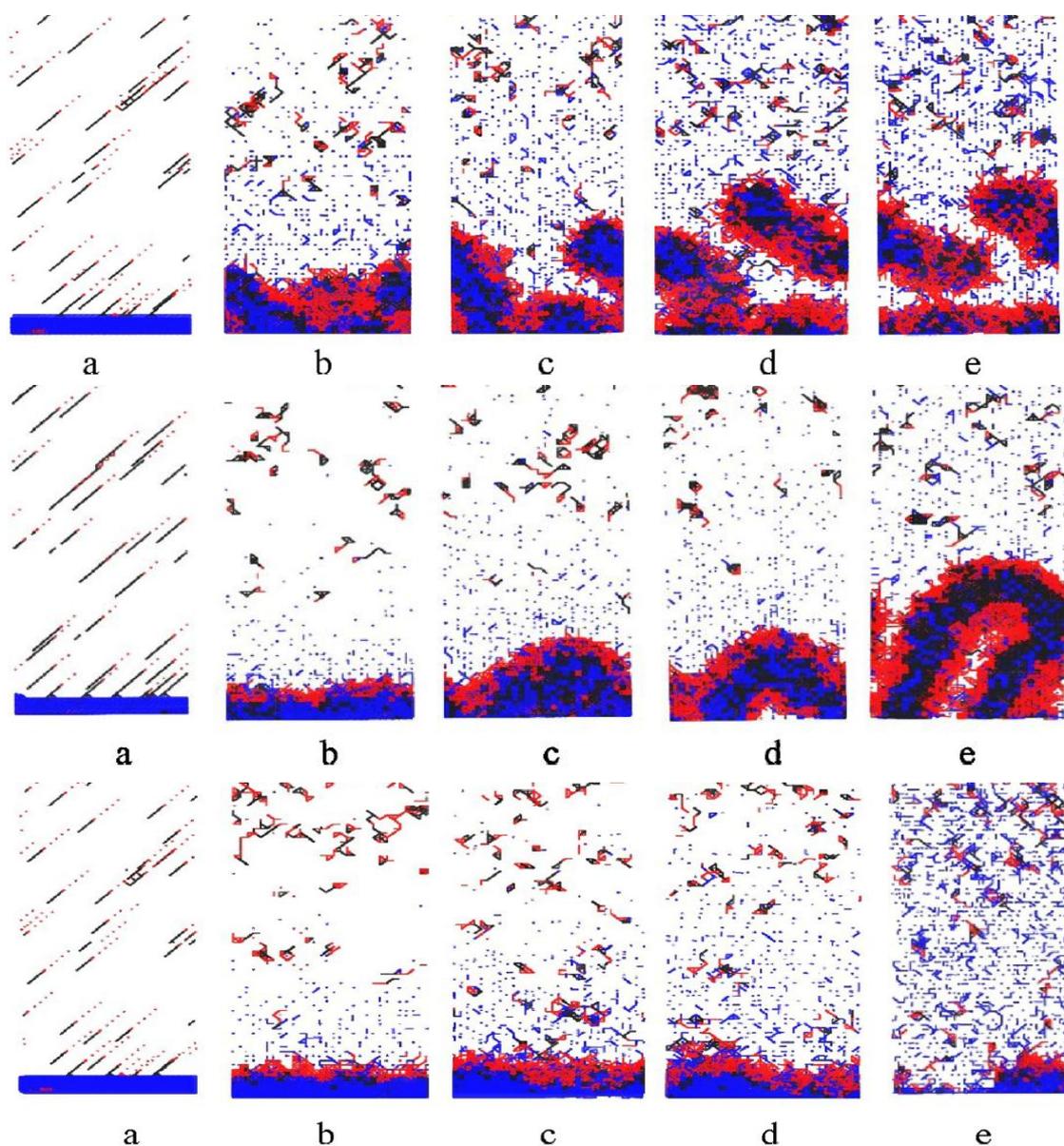


Рисунок 1.11 Типичные виды состояния молекул ПАВ и нефти, оторвавшихся от твердой гидрофобной поверхности через различное число временных шагов при идентичном начальном состоянии (а):

для верхнего снимка: (b)- 2×10^6 , (c) - 6×10^6 , (d)- 8×10^6 и (e) - 9×10^6

для среднего снимка: (b)- 1×10^6 , (c) - 4×10^6 , (d)- 7×10^6 и (e) - 9×10^6

для нижнего снимка: (b) - 8×10^5 , (c) - 4×10^6 , (d)- 6×10^6 и (e) - 9×10^6 [121]

Среди большого числа экспериментальных исследований взаимодействия ПАВ с различными не растворимыми в воде загрязнениями удалось найти единственную работу О. Д. Якимчук [80], в которой это взаимодействие оценивается количественно по величине энергии активации процесса моющего действия E_a . Понятие энергии активации процесса моющего действия E_a в данной работе введено для описания температурной зависимости моющего действия «М» при стирке тканей в соответствии с уравнением

$$M = Ae^{-E_a/RT} \quad (1.8)$$

Причем использованное для этого уравнение (1.8) имеет вид уравнений Аррениуса-Френкеля для процессов переноса в жидкостях

$$\mu = A_\mu e^{E_\mu/RT} \quad (1.9)$$

$$\kappa = A_\kappa e^{E_\kappa/RT} \quad (1.10)$$

$$D = A_D e^{E_D/RT} \quad (1.11)$$

где μ – вязкость, κ – электропроводность, D – диффузия; $E_\mu E_\kappa E_D$ энергии активации процессов вязкого течения электропроводности и диффузии соответственно в исследуемой жидкости [152].

Моющее действие «М» в [80] определялось по массовой доле отмытого загрязнения. Найденная в данной работе энергия активации моющего процесса для смеси алкилбензолсульфоната натрия с содой составила 5,8 кДж/моль и было предположено, что процесс моющего действия определяется диффузией молекул ПАВ через слой загрязнения к поверхности ткани. Параметр A в уравнении (1.8) по предположению авторов является функцией, связанной с механическими воздействиями, прилагаемыми в процессе отмыывания загрязнений. Полученное в [80] уравнение для «М» имеет вид:

$$M = \frac{0,83M_{max}^{30} e^{0,006t} C}{\alpha + C} \quad (1.12)$$

Отметим, что работа О. Д. Якимчук является фактически единственной работой, в которой сделана попытка количественного расчета термодинамических параметров моющего действия ПАВ.

Однако в большинстве работ вплоть до последних лет в качестве механизма повышения извлечения нефти из пластов водными растворами ПАВ с моющим действием, по-прежнему, предлагается лишь предложенный П. Ребиндером механизм, основанный на уравнении 1.6 (рисунок 1.11) [7–15; 18; 20]

1.2.2 Методы исследования моющего действия растворов ПАВ

В большинстве работ отмыв нефтяных или иных загрязнений оценивают гравиметрическим методом по изменению массы загрязнений [80–87; 116–124].

В случае стирки тканей существует ГОСТ на создание загрязнений на ткани и способы их удаления путем моделирования работы стиральной машины [153]. Моющее действие ПАВ определяют по изменению степени загрязненности (белизны) ткани, которую оценивают, например, по коэффициенту отражения поверхности ткани. В некоторых случаях в загрязняющую смесь вводят меченые атомы, и тогда степень загрязненности ткани определяют по ее радиоактивности.

Простейшим методом оценки взаимодействия растворов ПАВ с нефтяными пленками является визуальный метод, в котором за определенный промежуток времени приблизительно оценивается процент отмыва пленки нефти со стенки стеклянной пробирки [6]. Разрабатывать какие-либо теоретические основы данного процесса по таким качественным оценкам в принципе невозможно. Один из количественных, а не качественных способов исследования взаимодействия растворов ПАВ с тонкой плёнкой нефти, нанесённой на поверхность, предложен в [154] – см. рисунок 1.12.

Метод основывается на изучении процесса отмыва нефти при радиальном протекании раствора от центра поверхности плёнки к краям. То есть в данном экспериментальном методе преимущественно исследуется влияние на нефтяную пленку не физико-химических процессов при взаимодействии раствора ПАВ с нефтяной пленкой, а механического воздействия на нее потока водного раствора ПАВ.

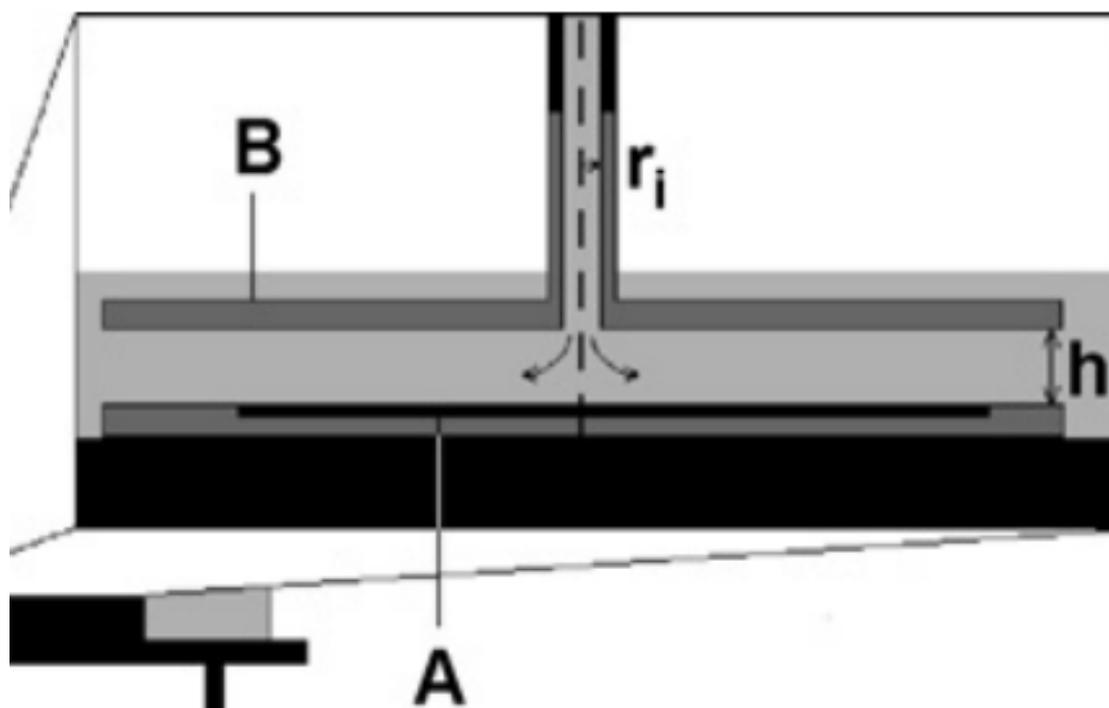


Рисунок 1.12 *Схема используемого в работе [154] способа исследования моющего действия растворов ПАВ по отношению к нефтяной пленке при радиальном протекании раствора от центра поверхности плёнки к ее краям: А – плёнка нефти, В – ячейка*

Как видим, экспериментальные методы исследования моющего действия ПАВ по отношению не только к нефти, но и другим не растворимым в воде загрязнениям, находятся на достаточно низком уровне. Именно по этой причине вплоть до последнего времени не достигнуто прогресса в разработке теоретических основ моющего действия. Для нашего исследования наибольший интерес представляет лишь серия работ по моделированию моющего действия ПАВ по отношению к маслам методами молекулярной динамики и методом Монте Карло [116–128; 151]. Однако в них не получено аналитических уравнений для описания этого действия и не определены значения его физико-химических параметров.

Кроме того, представленные на рисунках 1.8 и 1.10 стадии моющего действия, соответствующие существующим в настоящее время представлениям о моющем действии, демонстрируют отсутствие на них этапа, при котором на поверхности твердого тела имеется сплошная пленка загрязнений. В результате истинная начальная стадия моющего действия, в ходе которой происходит прорыв этой

пленки и разделение ее отдельные участки, стягивающиеся затем в капли, теряется из рассмотрения.

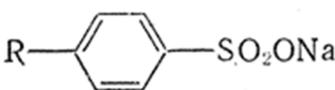
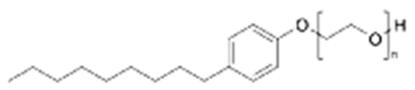
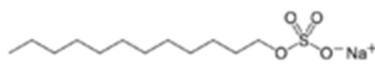
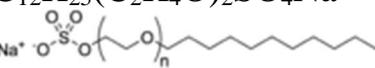
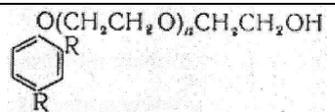
На этом основании и была предпринята данная работа, причем основное внимание было уделено экспериментальному исследованию и анализу именно начальной стадии отмыва сплошных нефтяных пленок, при которой происходит их прорыв.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Отобранные для исследования анионоактивные и неионогенные ПАВ представлены в таблице 2.1 (далее в тексте используются их сокращенные названия). Основным критерием пригодности данных ПАВ в качестве объекта исследования является их термостабильность. То есть, из исследования исключались ПАВ, в водных растворах которых наблюдалось выделение каких-либо компонентов или их помутнение. По этой причине из всех производимых в России неолов в работе исследовался лишь неолол АФ 9-12, а из большого числа синтанолов лишь ос-20 – реагенты с наиболее высокой температурой помутнения.

Таблица 2.1 Структурные формулы наиболее исследованных в работе ПАВ

АПАВ	Структурная формула	НПАВ	Структурная формула
Алкилбензол-сульфонат натрия (сульфонол)	$(C_nH_{2n+1})C_6H_4SO_3Na$ $n=10-14$ 	Неолол АФ 9-12 (неолол)	$(C_nH_{2n+1})C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$ $n=9;$ $m=12$ 
Лаурилсульфат натрия (лаурил)	$C_{12}H_{25}SO_4Na$ 	Синтанол ОС-20А (ос-20)	$(C_nH_{2n+1})O(CH_2CH_2O)_mH$ $n=16-18;$ $m=20;$
Лауретсульфат натрия (лаурет)	$C_{12}H_{25}(C_2H_4O)_2SO_4Na$ 	ОксиПАВ-АП-33 (оксиПАВ)	$R-CO-NH-(CH_2)_3-N \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
Внутренние олефин сульфонаты (IOS)	$C_nH_{2n+1}OH(SO_3Na)$ $n=20-24$ $n=15-18$	ОП-10	 $n=10-12;$ R содержит 8-12 атомов углерода
Оксифос КД-6 (оксифос)	$[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_m]_2P$ ООК		

Алкилбензолсульфонат натрия— чаще всего называемый просто сульфонолом, распространённый анионоактивный ПАВ, производимый в промышленных масштабах, производится в чистом виде (порошок) и в виде 50%

водного раствора. Хорошо растворяется в воде, в присутствии солей жёсткости выпадает в осадок, растворимость повышается с повышением температуры раствора.

Лаурилсульфат натрия (лаурил) — натриевая соль лаурилсерной кислоты, хорошо растворимый в воде порошок белого цвета.

Лауретсульфат натрия (лаурет)—этоксилированный лаурилсульфат натрия, густая прозрачная жидкость белого цвета.

IOS 15-18 и IOS 20-24— внутренние олефин сульфонаты, производимые компанией SHELL, различаются длиной углеводородного радикала. IOS 20-24 густая паста желтого цвета, IOS 15-18 прозрачная жидкость светло-желтого цвета. Данные ПАВ являются основой состава композиционного реагента для повышения нефтеотдачи, разработанного фирмой «SHELL» для ASP-технологии заводнения Западно-Салымского месторождения с целью повышения КИН [155]. В России этот класс ПАВ промышленно не производится,

Оксифос КД-6 (оксифос)—Ди-(алкилполиэтиленгликолевый) эфир фосфорной кислоты, смесь алкилполиэтиленгликольфосфатов, густая непрозрачная жидкость светло-коричневого цвета, хорошо растворяется в воде.

Неонол АФ 9-12 (неонол) и ОП-10 — неионогенные ПАВ, мало чувствительные к минеральному составу воды, широко применяются в химических методах увеличения нефтеотдачи пластов, имеют высокую температуру помутнения водных растворов (выше 80°C для 1% растворов на дистиллированной воде).

Синтанол ОС-20А (ос-20) — оксиэтилированный эфир, белая воскообразная масса. Отбор именно этого реагента среди большого количества производимых в России синтанолов обусловлен наиболее высокой температурой помутнения его водных растворов (84°C для 1% раствора на дистиллированной воде).

ОксиПАВ-АП-33 (оксиПАВ) — оксиды третичных аминов, относятся к неионогенным ПАВ с проявлением слабых катионных свойств в кислых средах.

Кроме представленных в таблице 2.1 ПАВ, нами исследовался ряд других реагентов, например, нефтенол К — многокомпонентная смесь анионных и катионных ПАВ различного химического строения, рекомендуемый разработчиками для химических методов повышения нефтеотдачи.

Свойства растворов всех реагентов сопоставлялись на дистиллированной воде, минерализованной воде содержащей 1,5% NaCl и двух моделях пластовой воды, составы которых приведены в таблице 2.2. Модель воды 1 близка по составу к пластовой воде Западно-Салымского месторождения, нефть которого использовалась в работе. Модель воды 2 обладает удвоенным содержанием солей жёсткости для исследования их влияния на свойства растворов ПАВ.

Таблица 2.2 Составы моделей пластовой воды

Компонент	Единицы	Модель воды 1	Модель воды 2
NaCl	мг/л	15700	15700
KCl	мг/л	120	240
CaCl ₂ *2H ₂ O	мг/л	120	240
MgCl ₂ *6H ₂ O	мг/л	135	270
NaHCO ₃	мг/л	40	80
Жесткость общая	мг-экв/л	2,93	5,86
Хлориды	мг/л	16330	16960
Соленость	% NaCl	1,570	1,570

Моющее действие растворов ПАВ исследовалось по отношению к нефтяным пленкам, полученным, в основном, из нефти Западно-Салымского месторождения (Ханты-Мансийский автономный округ – Югра, ХМАО). Фракционный состав данной нефти приведен в таблице 2.3 [155].

Таблица 2.3 Фракционный состав нефти Западно-Салымского месторождения

Фракция	Доля, %
Ароматика	53,9
Предельные углеводороды	28,6
Смолы	12,2
Асфальтены	5,3

По величине плотности данная нефть относится к тяжелым нефтям. Измеренная с помощью ареометра по ГОСТ 3900-85 [156] температурная

зависимость её плотности приведена на рисунке 2.1, которую с достоверностью $R^2=0.9998$ можно представить в виде уравнения:

$$\rho (T^{\circ}\text{C}) = -0,00062DT + 0,88857. \quad (2.1)$$

Соотношение (2.1) использовалось при расчетах значений разности плотностей $\Delta\rho$ нефти и водного раствора ПАВ, необходимых для расчета межфазного натяжения на границе нефть – раствор ПАВ при различных температурах (раздел 2.3).

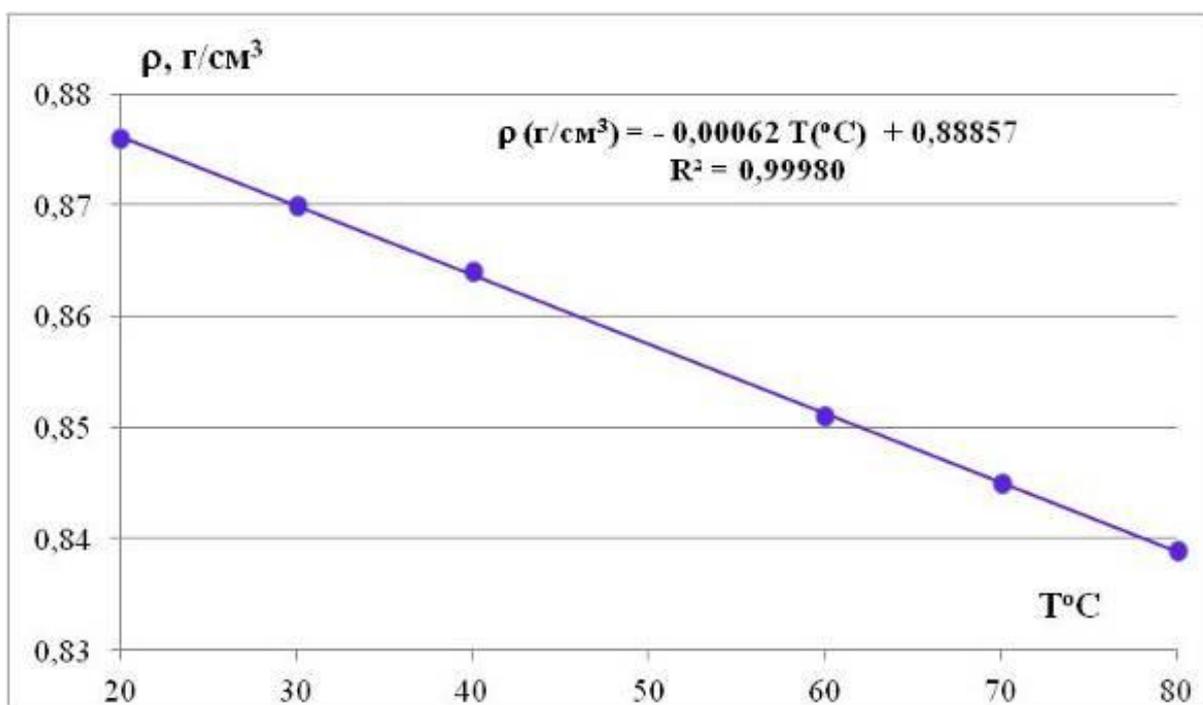


Рисунок 2.1 Температурная зависимость плотности образца нефти, использованной в данной работе для получения нефтяных пленок. На диаграмме приведено уравнение линейной аппроксимации зависимости $\rho(T)$ и его достоверность

Для сравнения были проведены эксперименты с пленками из нефти Муравленковского месторождения (Ямало-Ненецкий автономный округ, ЯНАО). Сопоставление свойств, используемых нефтей проведено в таблице 2.4. Как видим, нефть Муравленковского месторождения является более легкой и гораздо менее вязкой по сравнению с нефтью Западно-Салымского месторождения.

Таблица 2.4 Сопоставление свойств образцов нефтей, используемых для получения нефтяных пленок

Образец	Месторождение	Вязкость (мПа·сек), Т=25°С, n=200 с ⁻¹	Плотность (ρ), кг/м ³
Нефть №1	Западно-Салымское, ХМАО	36,2	877
Нефть №2	Муравленковское, ЯНАО	8,4	849

2.2 Методика исследования размеров ассоциатов из молекул ПАВ в их растворах

Для исключения возможности снижения проницаемости пластов за счет забивания пористого пространства реагентами из закачиваемых в пласт растворов, размеры частиц всех реагентов в растворе должны быть меньше размеров пор данного пласта.

Согласно работе Ф. И. Котяхова [157], основная масса нефти, получаемой при эксплуатации нефтяных залежей, поступает в скважины по поровым каналам, размер которых больше 1мкм (1000нм). Коллекторы с размером пор меньше 1 мкм нельзя рассматривать как совершенно непродуктивные, особенно при развитой естественной трещиноватости, но продуктивность их существенно меньше продуктивности коллекторов с размерами пор больше 1 мкм. На основании этих данных, можно сделать оценку предельно возможных размеров частиц ПАВ в используемых для заводнения водных растворах: эти размеры должны быть много меньше 1000нм.

Размеры частиц ПАВ в водных растворах в данной работе измерялись с помощью лазерного анализатора размеров частиц Zetatrac (США) (рисунок 2.2). Принцип действия этого анализатора основан на методе динамического рассеяния оптического излучения. В качестве источника когерентного монохроматического излучения используется лазерный диод с длиной волны 780нм. Фотоприемник (кремниевый фотодиод) регистрирует опорный сигнал от источника излучения и излучение, рассеянное диспергированными в кювете с дисперсионной жидкостью частицами, находящимися в броуновском движении. При рассеянии на частицах благодаря их движению происходит изменение частоты излучения в соответствии

с эффектом Доплера. Далее реализуется расчет автокорреляционной функции опорного и рассеянного сигнала (рисунок 2.3). Обратное преобразование Фурье позволяет рассчитать значения интенсивностей рассеянного излучения, пропорциональных различным размерам частиц [158–159].

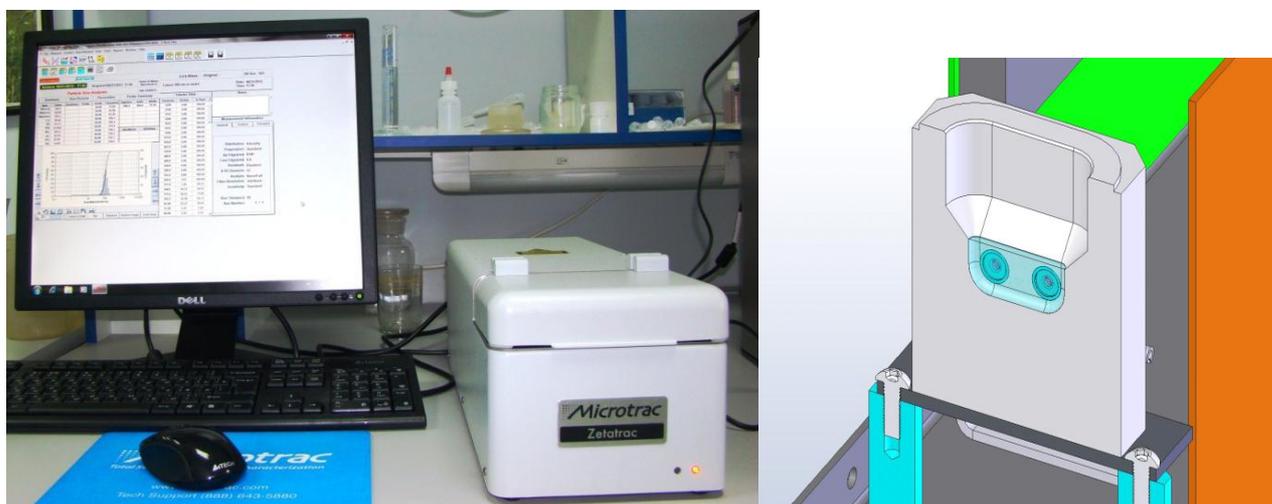


Рисунок 2.2 Внешний вид прибора Zetatrac фирмы Microtrac (США) и схема ячейки прибора Zetatrac во фронтальном разрезе

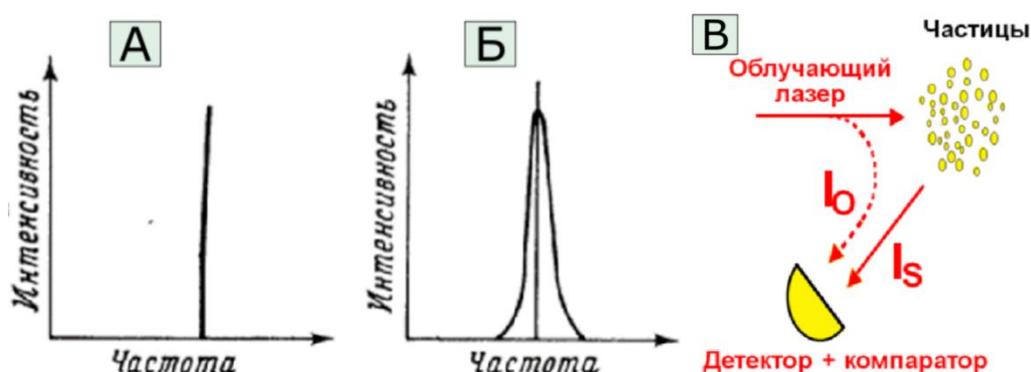


Рисунок 2.3 Спектры падающего лазерного луча (А) и рассеянного эффектом Доплера (Б), а также принцип действия спектроскопии, основанной на Доплеровском сдвиге (В)

Конструктивно анализатор состоит из одного блока, в котором размещаются оптико-аналитическая система и измерительная кювета. С помощью программного обеспечения MicrotracFLEX (рисунок 2.4) данный прибор рассчитывает распределение частиц по размерам в исследуемом растворе. Корректность определения размеров частиц в растворах, в том числе и ассоциатов из молекул ПАВ, с помощью прибора Zetatrac проверяется по измерению размеров частиц латекса со строго определенными размерами 100 ± 2 нм в его водной суспензии.

Образцы концентрированной суспензии таких частиц для поверки прибора входят в комплект его поставки. Результаты поверки прибора Zetatrac по измерению размеров калиброванных частиц латекса в его водной суспензии, представлены на рисунке 2.5. Как видим, 100% частиц в исследуемой водной суспензии оказались с размерами 99,5нм, что с точностью до 0,5% соответствует их паспортным значениям.

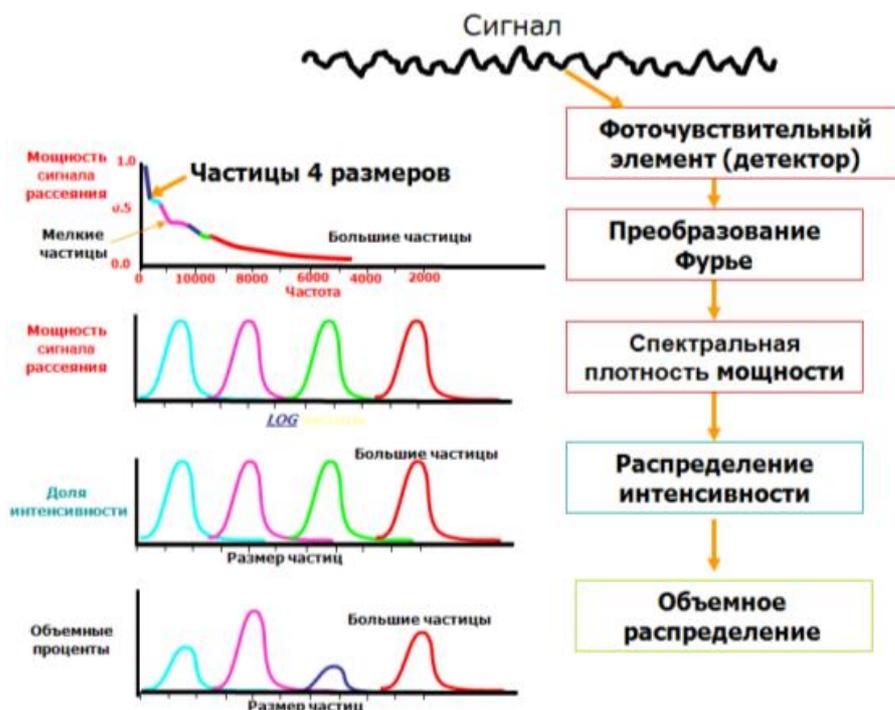


Рисунок 2.4 Схема алгоритма обработки сигнала программным обеспечением *MicrotracFLEX*

Корректность определения размеров ассоциатов ПАВ в их водных растворах с помощью лазерного анализатора Zetatrac было также подтверждена с помощью атомно-силового зондового микроскопа «Ntegra-Aura». Размеры ассоциатов исследуемого ПАВ в водном растворе, определенные двумя методами оказались идентичны и составили ~50нм (рисунок 2.6).

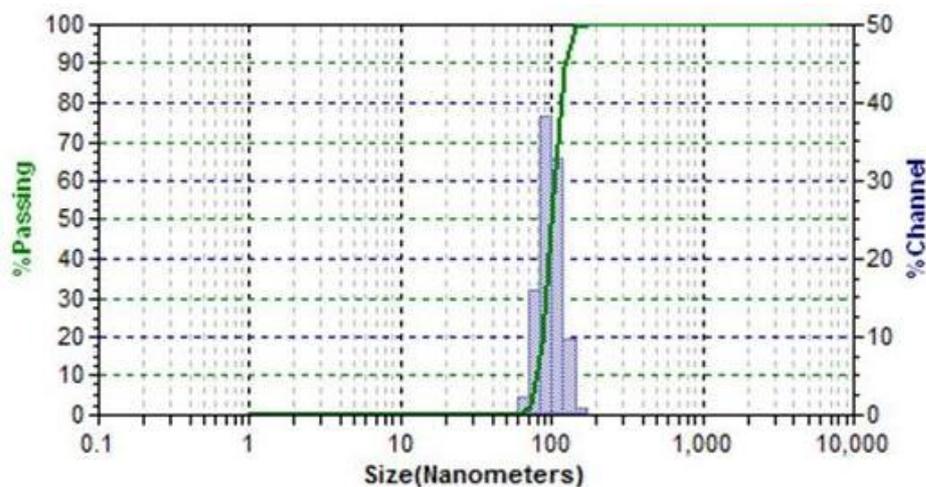


Рисунок 2.5 Результаты поверки прибора Zetatracs по измерению размеров калиброванных частиц латекса в его водной суспензии

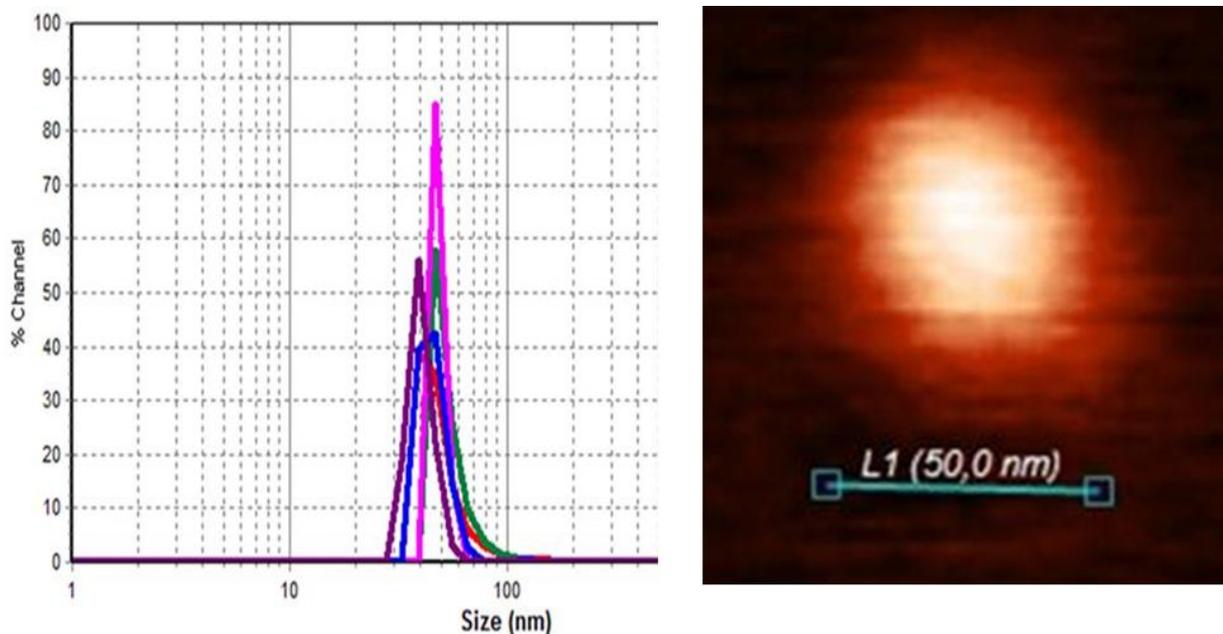


Рисунок 2.6 Определение размеров частиц ассоциатов исследуемого ПАВ в водном растворе с помощью лазерного анализатора Zetatracs (слева) и атомно-силового зондового микроскопа «Ntegra-Aura»

Пример регистрируемой с помощью Zetatracs информации о частицах ПАВ приведен на рисунке 2.7.

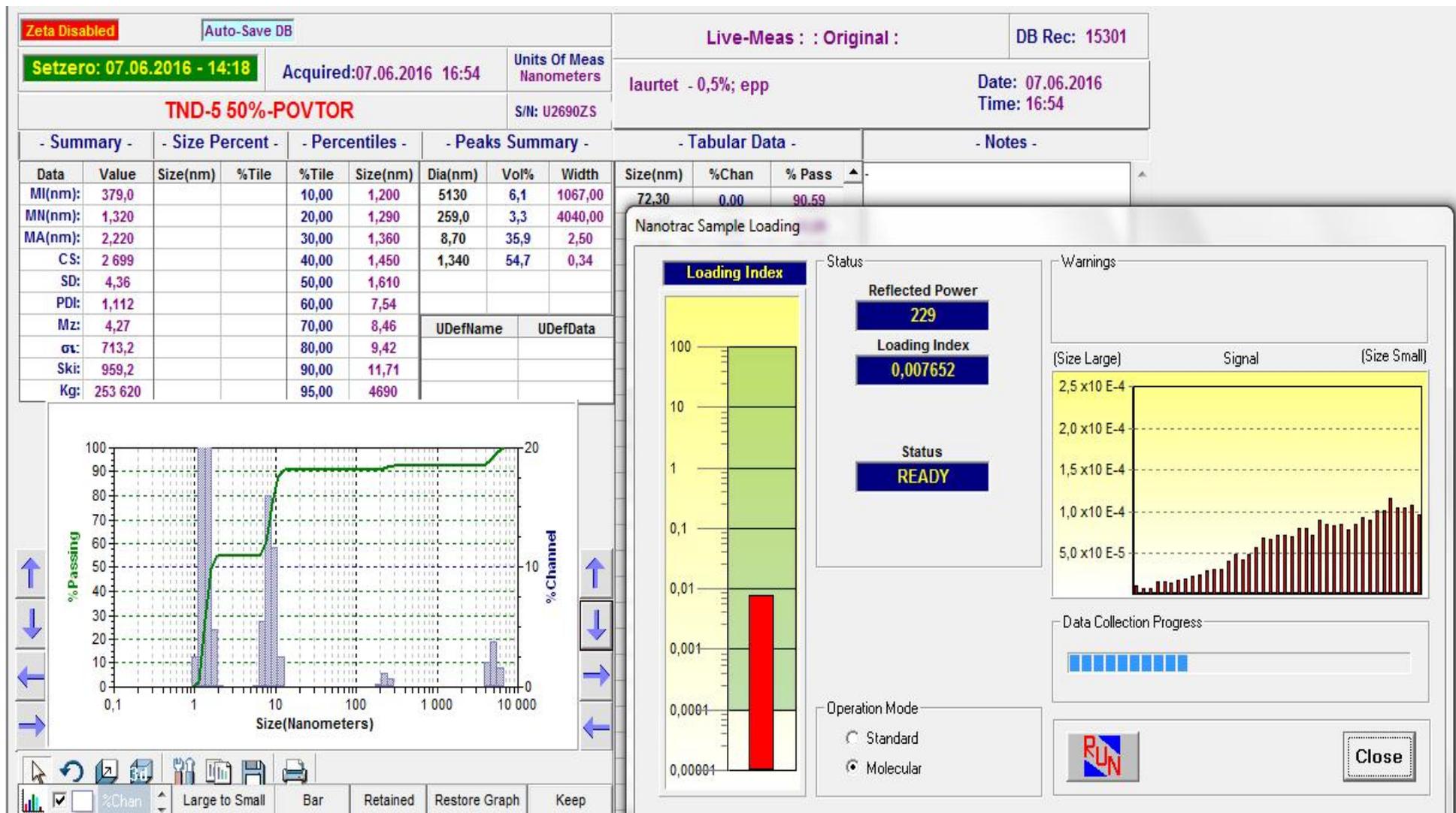


Рисунок 2.7 Пример регистрируемой с помощью Zetatracs информации о размерах частиц ПАВ в исследуемом водном растворе

2.3 Методика определения межфазного натяжения водных растворов реагентов на границе с нефтью

Известно несколько способов определения коэффициента поверхностного натяжения s . В данном исследовании использован наиболее распространенный метод измерения s по определению массы или объема оторвавшейся капли, позволяющий определять s с ошибкой не более 2%. Коэффициент межфазного натяжения водных растворов ПАВ на границе с нефтью ($S_{н-в}$) находится данным методом из соотношения:

$$s = (\Delta\rho \cdot g \cdot V/r) \cdot F(V/r^3), \quad (2.2)$$

где $\Delta\rho$ – разность плотностей водного раствора и нефти; g – ускорение свободного падения; V – объем капли, оторвавшейся от капилляра радиуса r ; $F(V/r^3)$ – поправочная функция, учитывающая, что капля отрывается не вдоль периметра капилляра, а по некоторому меньшему сечению [2]. Значения функции $F(V/r^3)$ найдены Гаркинсом и Брауном и приведены в таблице 2.5 по данным работы [2].

Таблица 2.5 Значения поправочной функции $F(V/r^3)$ [2]

V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F
250	0.198	2.3414	0.26350	0.771	0.2534
58.1	0.215	2.0929	0.26452	0.729	0.2517
24.6	0.2256	1.8839	0.26522	0.692	0.2499
18.28	0.2305	1.7062	0.26562	0.658	0.2482
17.7	0.23522	1.5545	0.26566	0.626	0.2664
10.29	0.231976	1.4235	0.26544	0.597	0.2445
8.19	0.24398	1.3096	0.26495	0.570	0.2430
4.653	0.25419	1.048	0.261	0.483	0.2460

Внешний вид использованного в работе сталагмометра СТ-2, позволяющего определять значения межфазного натяжения жидкостей данным методом, представлен на рисунке 2.8.

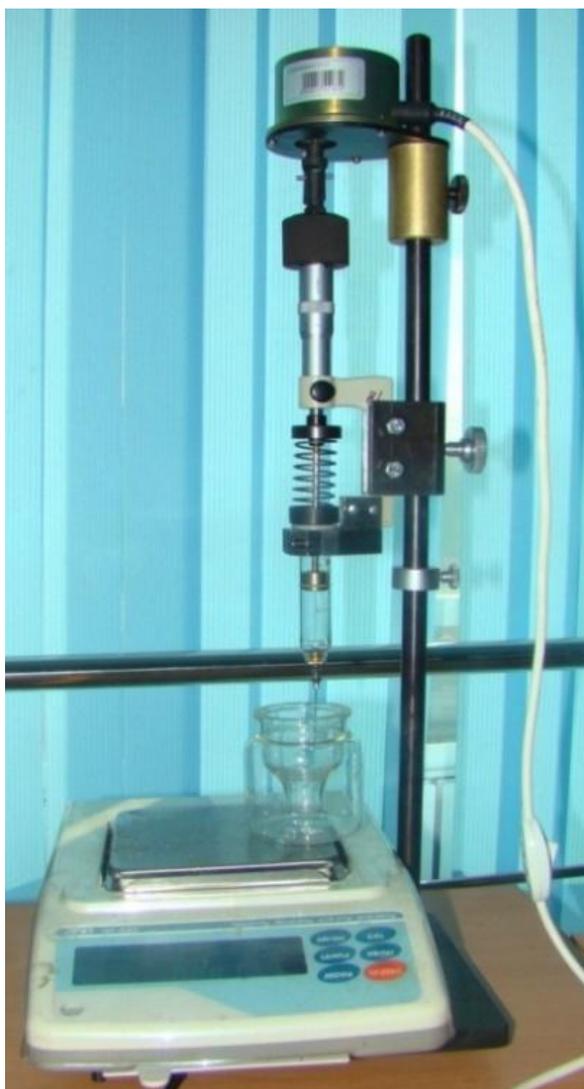


Рисунок 2.8 Внешний вид
сталагмометра СТ-2

Основной частью сталагмометра является микрометрический шприц для выдавливания капель жидкости. Для исследования межфазного натяжения водных растворов ПАВ на границе с нефтью ($S_{н-в}$) внутрь шприца набирается нефть, капли которой выдавливаются в водные растворы. Поскольку нефть легче водных растворов, то используются изогнутые капилляры, благодаря чему оторвавшиеся от капилляра капли нефти всплывают на поверхность воды. Объем оторвавшейся от капилляра капли рассчитывается по перемещению поршня шприца, определяемому с помощью микрометра или по массе 10-20 оторвавшихся капель с помощью цифровых аналитических весов.

Однако представленная на рисунке 2.8 установка позволяла определять значения межфазного натяжения $S_{н-в}$ лишь при температурах, близких к комнатной. Но для данного исследования необходимы были также температурные исследования $S_{н-в}$. Для таких исследований имеющаяся установка была нами существенно модернизирована (рисунок 2.9).

Водный раствор ПАВ заливался в стаканчик, помещаемый в стеклянный сосуд с термостатирующей рубашкой, подключаемой к термостату WiseCircu. Нефть заливалась в шприц, на внешнюю поверхность которого было нанесено несколько витков тонкого шланга, через который прогонялась вода из термостата, поддерживающего необходимую температуру водного раствора.

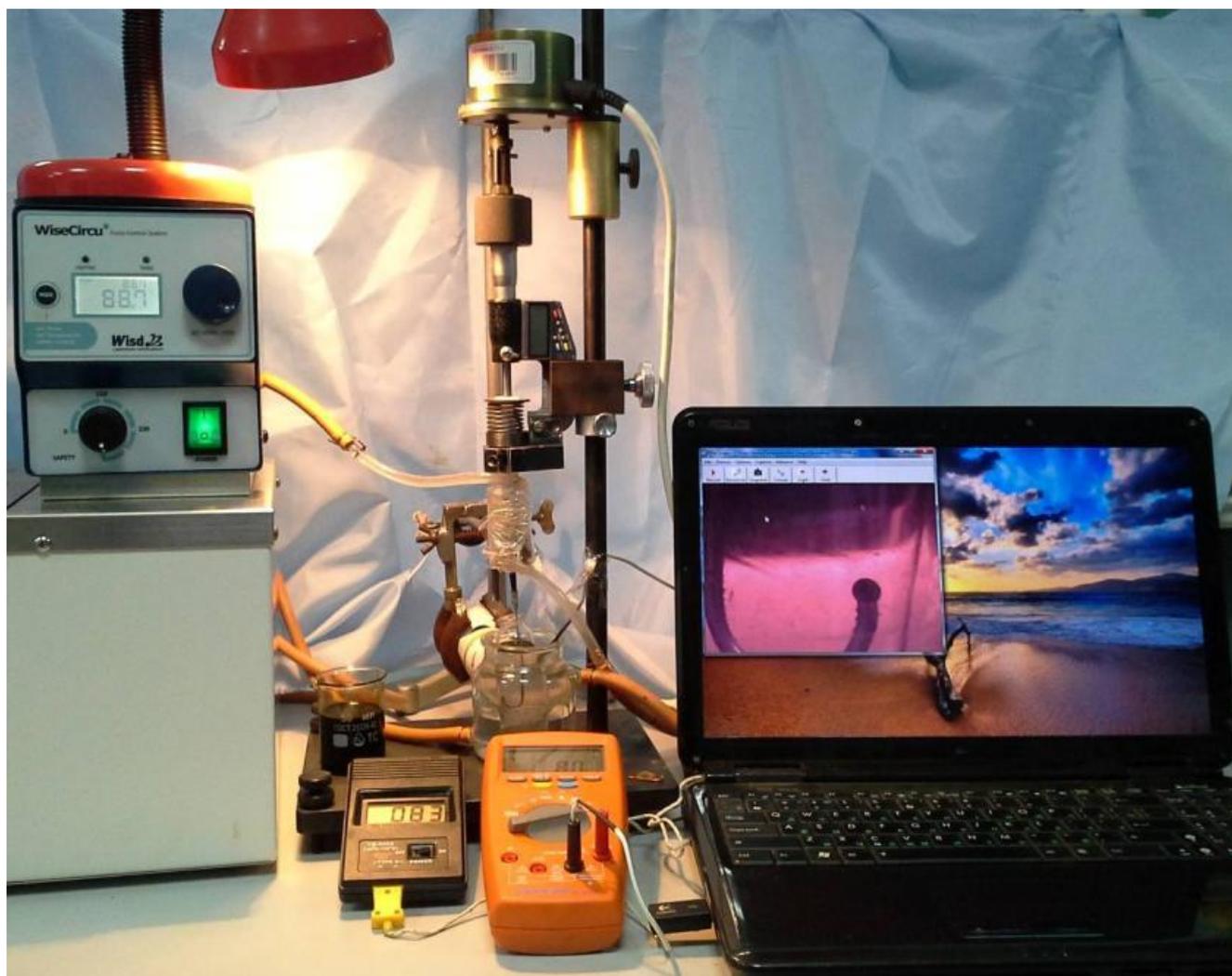


Рисунок 2.9 Внешний вид созданной установки для измерения σ_{H-V} при повышенных температурах

Для повышения точности нахождения значений V капли обычный микрометр на сталагмометре СТ-2 нами был заменен на цифровой, при этом среднее значение V капли находилось по величине объема 10-100 оторвавшихся капель не менее 3 раз. За отрывом капли наблюдали с помощью цифрового микроскопа, изображение с которого подавалось на монитор ноутбука и могло быть записано и сохранено в виде отдельных фото или в виде микрофильма процесса. На рисунке 2.10 приведены примеры сделанных фото отрывающихся капель нефти в дистиллированной воде (1) и водных растворах ПАВ (2-3).

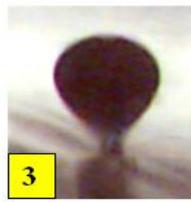


Рисунок 2.10 Примеры изображений отрывающихся капель нефти в дистиллированной воде (1) и 0,5% водных растворах ПАВ: 2 – IOS 20-24 1; 3 – ос-20; 4 – сульфонол (из-за сверхнизкой величины $S_{н-в}$ капля нефти в водном растворе этого ПАВ не удерживается на конце капилляра, нефть вытекает струей без образования капли). Все фотографии приведены в одном масштабе

Согласно данным на рисунке 2.11, среди исследованных ПАВ минимальное значение S обеспечивается в случае раствора сульфонола.

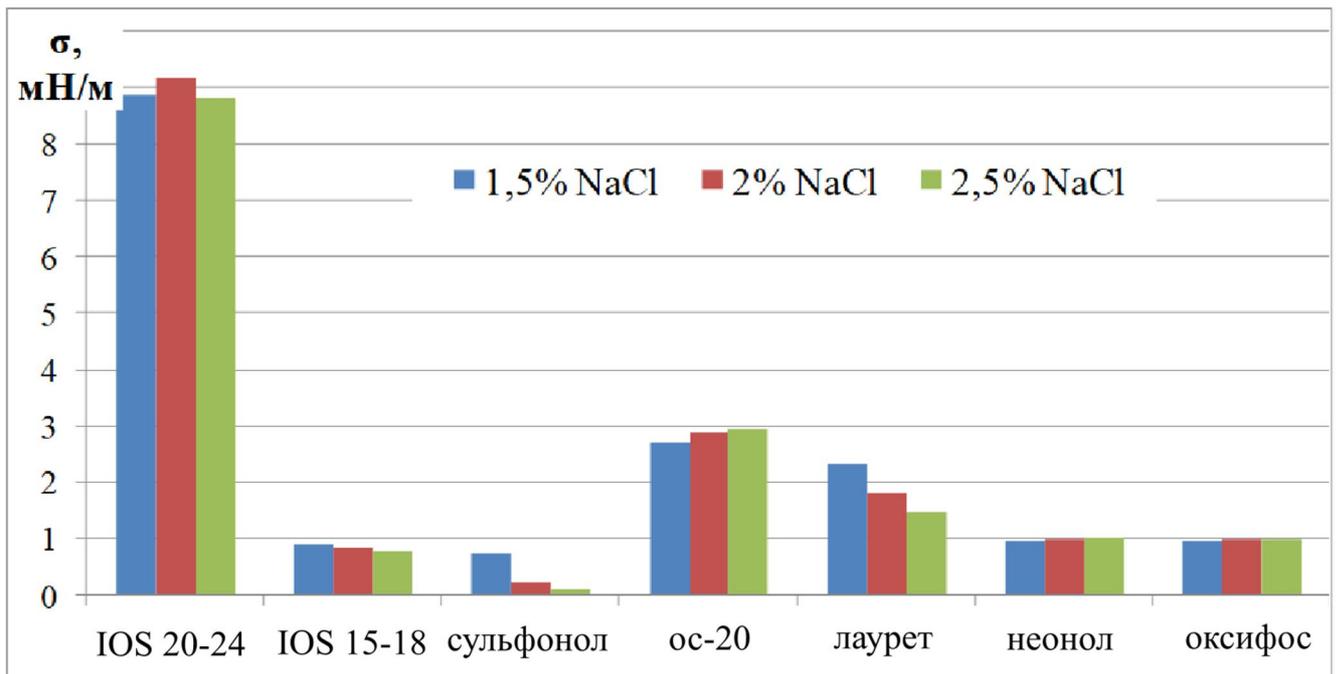


Рисунок 2.11 Сопоставление межфазного натяжения 0,5% водных растворов ряда ПАВ на границе с нефтью Западно-Сальмского месторождения при температуре 23°C при различном содержании соли в воде

Данные на рисунке 2.12 свидетельствует о достаточно слабой температурной зависимости S водных растворов высокоэффективных ПАВ, а график на рисунок 2.13 указывает, что ККМ исследованных ПАВ менее 0,2%.

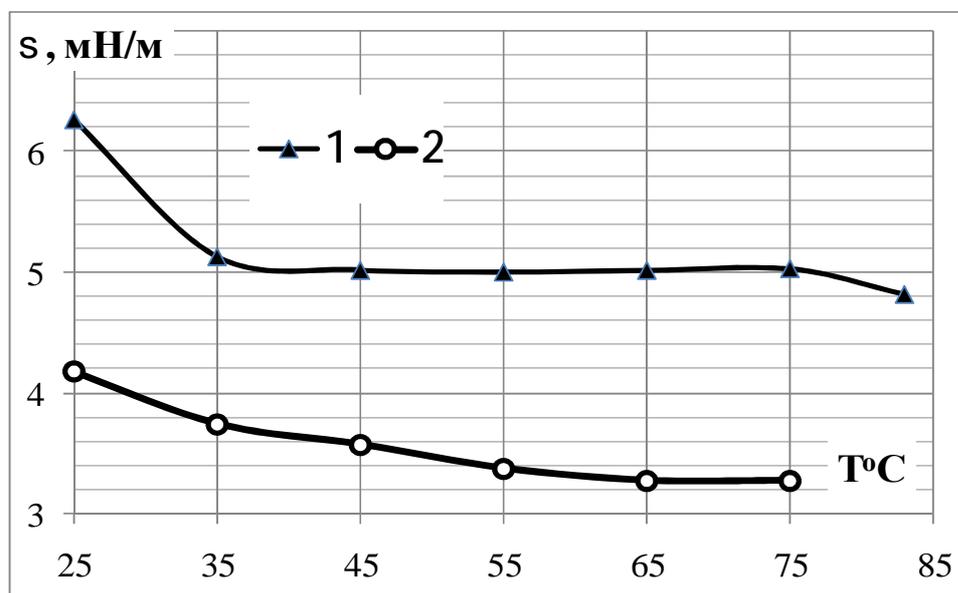


Рисунок 2.12 Примеры температурных зависимостей межфазного натяжения водных растворов ПАВ на границе с гептаном при концентрации 0,2% 1 – IOS 15-18; 2 – неонола

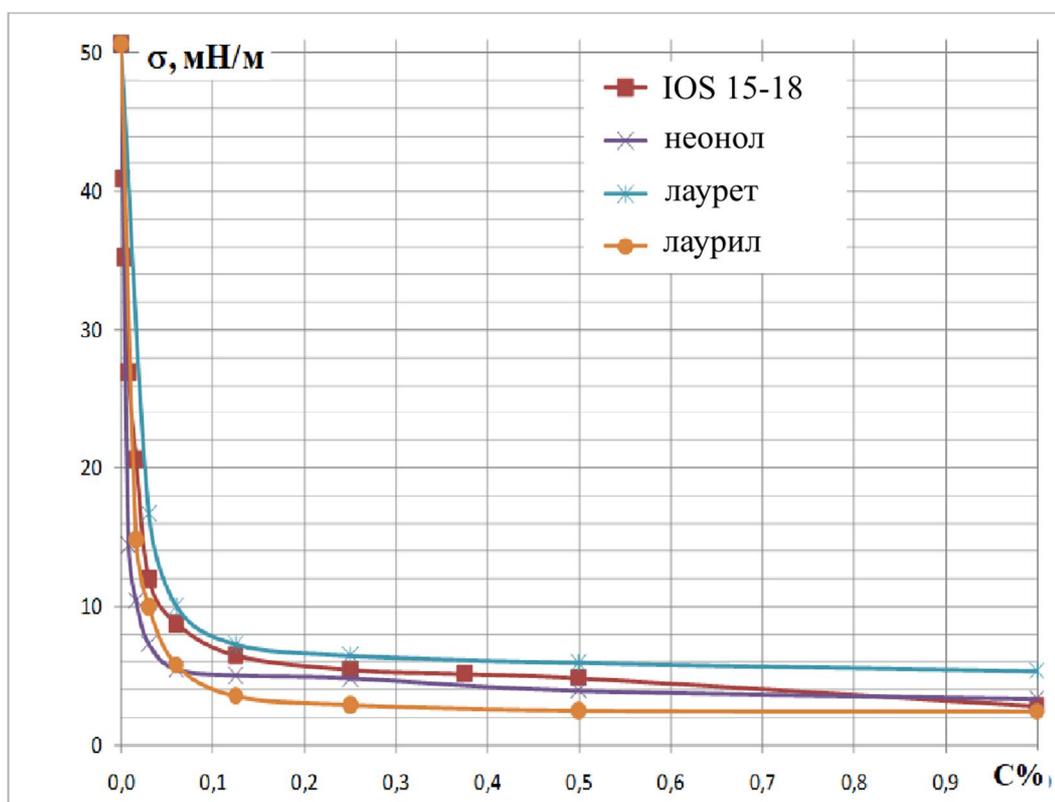
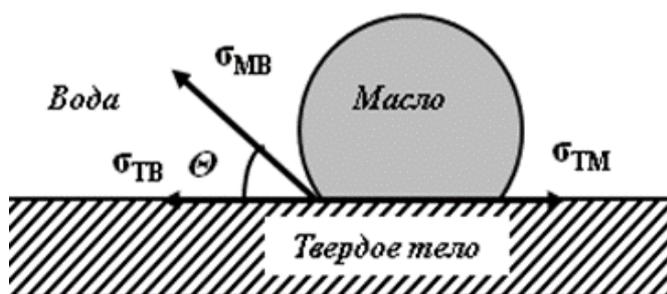


Рисунок 2.13 Концентрационные зависимости межфазного натяжения водных растворов ПАВ на границе с гептаном при температуре 23°C

2.4 Методика определения энергии адгезии нефти к твердому телу в водных растворах ПАВ

Как было отмечено в разделе 1.2.1, теоретические основы моющего действия вплоть до настоящего времени основываются на уравнении Дюпре для работы



адгезии W_{ad} частицы масла (загрязнения) к поверхности твердого тела, численно равной изменению свободной поверхностной энергии до и после отрыва этой частицы от поверхности

Рисунок 2.14 К выводу уравнения (2.3)

$$W_{ad} = s_{мв}(1 - \cos\theta), \quad (2.3)$$

где $s_{мв}$ – межфазное натяжение, θ – краевой угол смачивания [2] (рисунок. 2.14). Таким образом, для расчета значений W_{ad} необходимо знание значений $s_{мв}$ и θ .

Значения $s_{мв}$ растворов ПАВ на границе с нефтью для этой цели определялись по методике, описанной в разделе 2.3, а краевой угол смачивания θ рассчитывался по соотношению

$$\text{tg}(\theta/2) = 2h/d, \quad (2.4)$$

где d и h – диаметр основания и высота капли нефти в водном растворе на поверхности стеклянной пластинки [2]. Значения d и h определяли по фото этих капель, получаемых аналогично фото на рисунках 2.10 и 2.15.

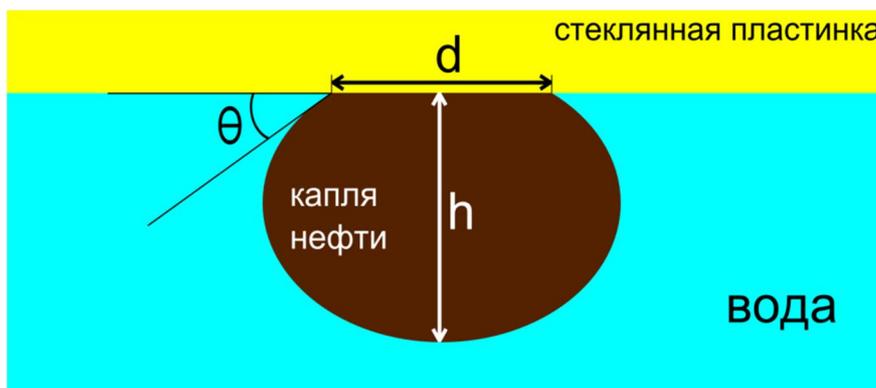


Рисунок 2.15 Расчет углов смачивания по фото капли

2.5 Методика определения моющего действия растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам

В настоящее время основными методами исследования пригодности поверхностно-активных веществ (ПАВ) для химических методов заводнения с целью повышения нефтеотдачи пластов являются керновые эксперименты. Такие эксперименты весьма длительны (несколько дней на один эксперимент), требуют дорогостоящего оборудования и высококвалифицированного персонала. Кроме того, для обоснованного сопоставления эффективности нескольких ПАВ и возможных композиций из них, необходимо соответствующее число кернов с идентичными параметрами (пористость, проницаемость, минералогический состав), что крайне затруднительно. Поэтому керновые эксперименты следует проводить лишь на заключительной стадии подбора ПАВ, когда требуется сравнить лишь 2-3 возможных наилучших реагентов или их композиций.

Поэтому в данной работе выбор более простой методики первичного отбора ПАВ для химических методов заводнения был сделан на том основании, что она позволяет достаточно просто и эффективно выявить ПАВ, обладающие высокой способностью отмывать (доотмывать) нефть с поверхности пород. Однако для оценки моющей способности ПАВ в литературе рекомендуется лишь чисто визуальный метод определения процента отмыва плёнки нефти пластовой водой со стенки стеклянной пробирки за данный промежуток времени [6]. Испытание проводится, например, следующим образом. В пробирку на 20-30 минут заливается нефть для формирования на ее поверхности нефтяной пленки. Затем нефть из пробирки выливается и заливается водный раствор ПАВ. Фиксируется время, через которое отмывается от нефти 50% или 70% поверхности пробирки или оценивается процент отмыва ее поверхности за то или иное время [6]. Точность таких методик чрезвычайно низка, поскольку визуально долю отмывтой поверхности можно оценить лишь с очень большой погрешностью. Выявлять какие-либо закономерности по таким экспериментам невозможно.

Поэтому для нашего исследования взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками была впервые изготовлена установка, позволяющая автоматически записывать кинетику отмыва пленки нефти водными растворами ПАВ с поверхности стеклянной пластинки в память персонального компьютера [160–163]. Эта установка фактически трансформирует известный в литературе качественный визуальный способ определения степени отмыва плёнки нефти растворами ПАВ за данный промежуток времени в количественный, высокочувствительный способ исследования моющего действия растворов ПАВ (рисунок 2.16).

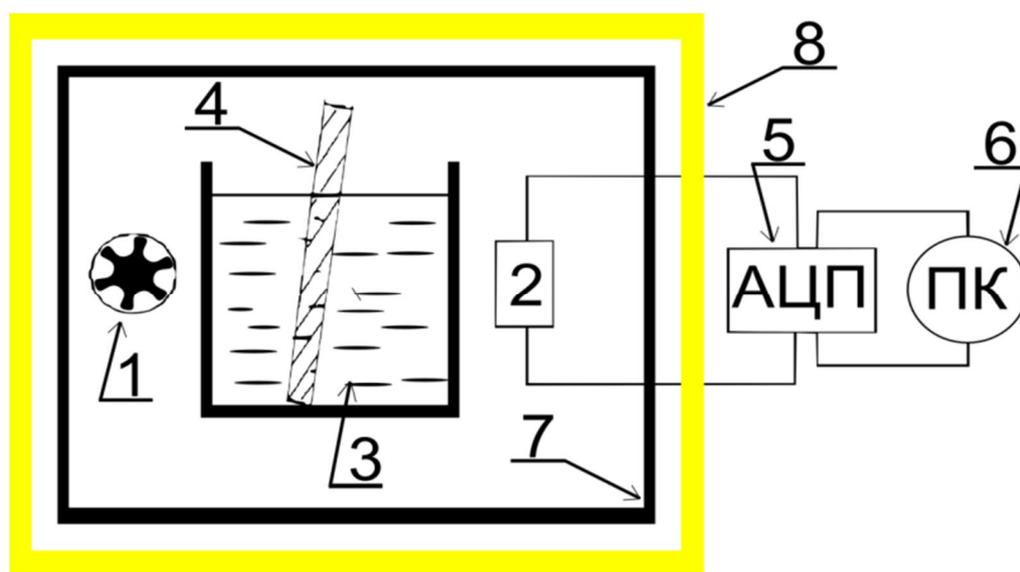


Рисунок 2.16 Блок-схема автоматизированной установки для оценки способности ПАВ отмыывать нефтяные пленки: 1 – источник света; 2 – приемник света (фоторезистор); 3 – кювета с исследуемым раствором ПАВ; 4 – стеклянная пластинка с нанесенной на ее поверхность нефтяной пленкой; 5 – аналого-цифровой преобразователь; 6 – персональный компьютер; 7 – внешний непрозрачный корпус прибора, 8 – воздушный термостат

Внутри корпуса (7) находятся источник света (1) в виде 4-х светодиодов, расположенных вертикально, и фотоприемник (2), состоящий из блока фоторезисторов общей площадью около 7см^2 ($1,5 \times 4,5\text{см}$). Рабочей камерой установки является кювета (3), в которую заливается исследуемый водный раствор ПАВ и опускается стеклянная пластина $25 \times 75\text{мм}$ (4) с нанесенной на ее поверхность нефтяной пленкой. Для оценки скорости и степени отмыва пленки

нефти исследуемым раствором ПАВ, кювета помещается между источником света (1) и фотоприемником (2). Аналого-цифровой преобразователь (5) преобразует аналоговый сигнал с фоторезисторов в цифровой, который в автоматическом режиме записывается через заданный интервал (2сек), вводится в память персонального компьютера (6) и калибруется в единицах степени отмыва пленки. За 100%-ную степень отмыва пленки нефти принимается светопропускание системы с чистой пластиной в водном растворе ПАВ, за 0% - при полном перекрытии нефтяной пленкой падающего на кювету пучка света.

Для исследования зависимости моющего действия растворов ПАВ по отношению к нефтяным плёнкам от температуры прибор помещается в термостат, в котором поддерживается заданная температура. В этом же термостате при той же температуре перед экспериментом выдерживался и раствор ПАВ в течение не менее 30 мин. Проведенные эксперименты показали, что при обеспечении идентичности подготовки поверхности стеклянных пластин между исследованиями (промывка, сушка, обезжиривание этанолом) и используемого времени выдержки пластин в нефти, кинетики отмыва пленки нефти исследуемым раствором ПАВ неплохо воспроизводятся (рисунок 2.17).

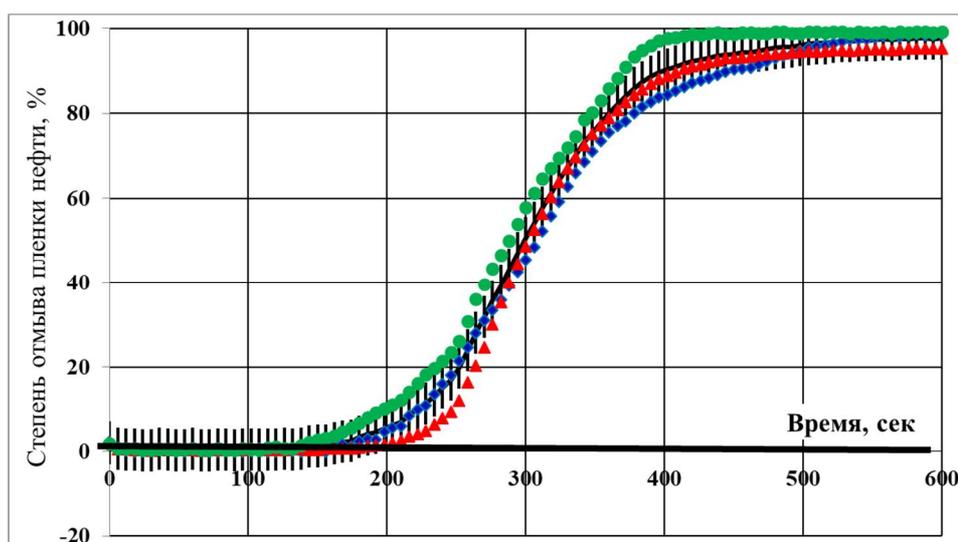


Рисунок 2.17 Воспроизводимость кинетик отмыва нефти с поверхности стеклянной пластины водными растворами ПАВ при 25°C на примере 0,5% растворов ос-20 на дистиллированной воде. Отмечены полосы 5% погрешности степени отмыва нефтяной пленки в данный момент времени.

В данной работе было проведено исследование влияния составов водных растворов ПАВ на их взаимодействие с нефтяными пленками. При этом состояние нефтяной пленки стремились обеспечивать максимально идентичным. С этой целью нефтяную пленку на поверхности стеклянной пластинки формировали при одной и той же температуре $T=(25\pm 2)^{\circ}\text{C}$ в течение идентичного времени 30÷32 мин.

2.6 Методика измерения вязкости нефти, используемой для создания нефтяных пленок

Измерения вязкости нефти проводились с помощью ротационного вискозиметра «BrookfieldDV-II+Pro», при скоростях сдвига $n=1-200\text{ c}^{-1}$. Принцип действия вискозиметра базируется на измерении изменения крутящего момента ротора в исследуемой жидкости. Все данные измерения выводятся на ЖК дисплей вискозиметра с отображением текущего значения вязкости (сР или mPaж), скорости вращения ротора (об/мин), температуры ($^{\circ}\text{C}$ или $^{\circ}\text{F}$).

Температура жидкости при измерении вязкости измеряется датчиком температуры в самом вискозиметре и отражается на его дисплее. Требуемая температура нефти во время измерения вязкости с точностью до $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ поддерживалась при помощи жидкостного циркуляционного термостата КРИО ВТ-101 с цифровой индикацией температуры термостатирования, вода из которого циркулирует через термостатирующую рубашку измерительной ячейки вискозиметра. Диапазон температур менялся в интервале от 20°C до 70°C .

Полученные с помощью данного вискозиметра зависимости вязкости от скорости сдвига для двух образцов нефтей Западно-Салымского и Муравленковского месторождений, использованных для создания нефтяных пленок в данной работе, представлены на рисунке 2.18. Как видим, вязкость обоих образцов нефти уменьшается при увеличении скорости сдвига. При температуре 25°C различие в вязкости двух исследованных нефтей при скоростях сдвига более 100 c^{-1} достигает 4 раз, при увеличении температуры до 60°C различие в вязкости снижается до 2,5 раз.

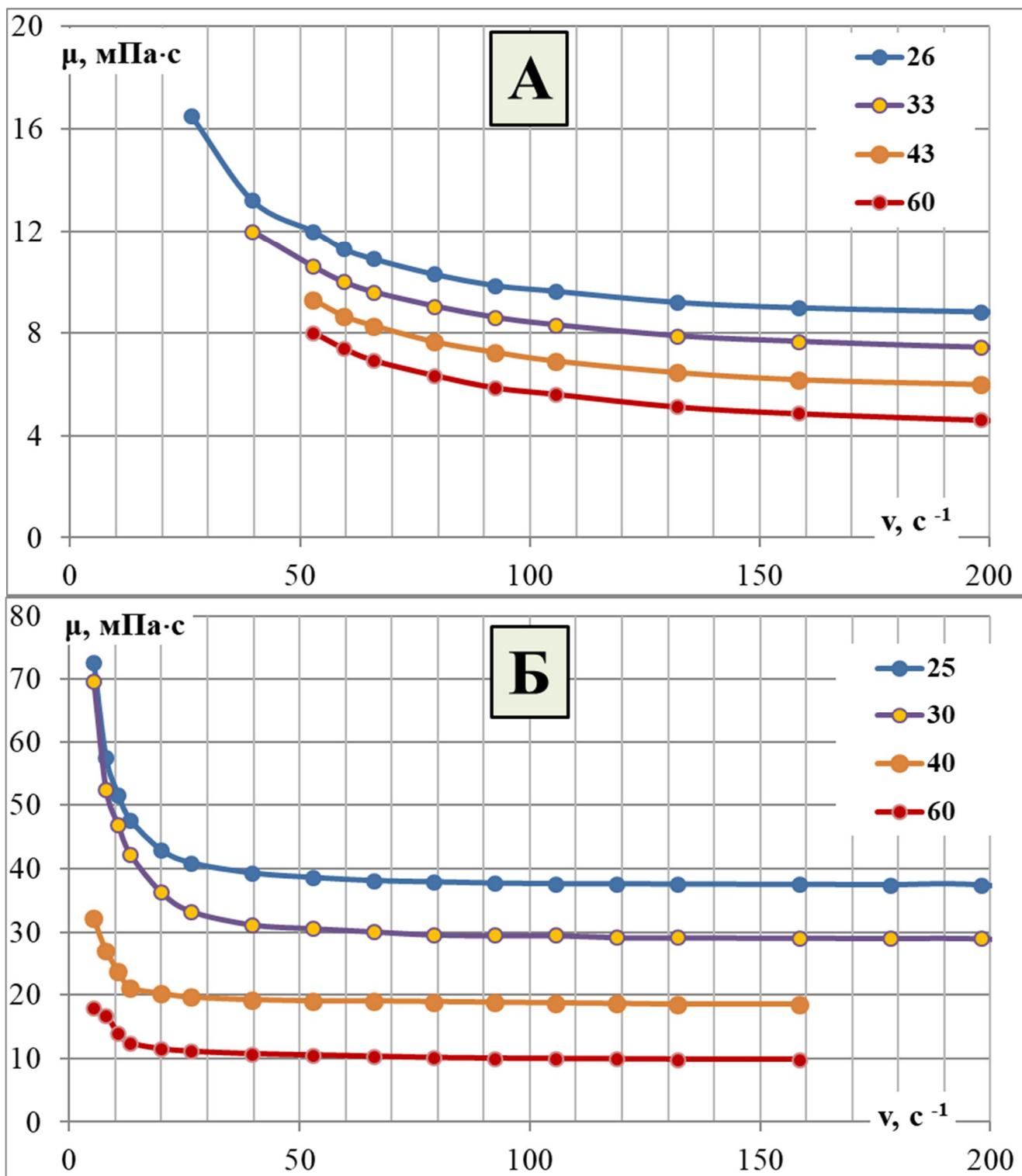


Рисунок 2.18 Зависимости вязкости нефти от скорости сдвига при различных температурах (25-60°C) для образцов нефти: А – Муравленковскогo, Б–Западно-Салымского месторождений

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПАВ С НЕФТЯНЫМИ ПЛЕНКАМИ

3.1 Отбор ПАВ с высоким моющим действием по отношению к нефтяным пленкам

В данной работе эффективность взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками определяется с учётом влияния нескольких факторов:

- а) типа и химической структуры молекул ПАВ;
- б) температуры, при которой происходит взаимодействие;
- в) состава воды, на которой готовятся растворы ПАВ;
- г) концентрации растворов ПАВ ($C_{\text{ПАВ}}$);
- д) свойств используемой нефти и временем формирования из нее пленок.

Исследование влияния этих факторов на взаимодействие растворов ПАВ с нефтяными пленками было упрощено тем, что оно проведено на примере реагентов с наиболее высоким моющим действием по отношению к нефтяным пленкам.

Отбор таких ПАВ проведен путем сопоставления моющего действия их растворов на дистиллированной воде с одинаковой 0,5% концентрацией (по массе) по отношению к нефтяным пленкам из одного и того же образца нефти (Западно-Салымского месторождения) при идентичном времени ее формирования (30 мин).

В ходе исследования установлено, что взаимодействие идентичных растворов разных ПАВ с нефтяными пленками существенно различается по скорости отмыва ими этих пленок (рисунок 3.1.1). В результате, проведенные эксперименты позволили выявить ПАВ с низкой и высокой способностью отмывать нефтяные пленки. В случае ПАВ с низкой моющей способностью, нефтяная пленка сохранялась в их водных растворах в течение длительного времени. Такими ПАВ оказались, например, оксиПАВ, а также нефтенол-К, рекомендуемый разработчиками для химического заводнения. Однако скорость отмыва нефтяной пленки этим ПАВ оказалась лишь незначительно выше, чем у чистой воды (рисунок 3.1.1).

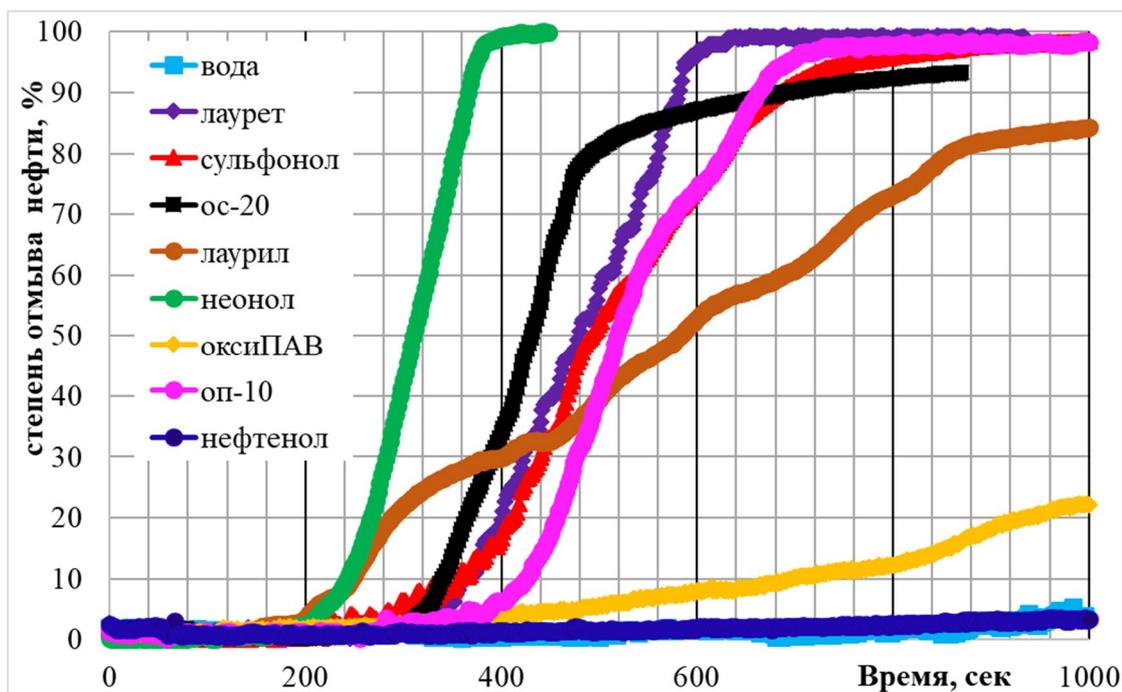
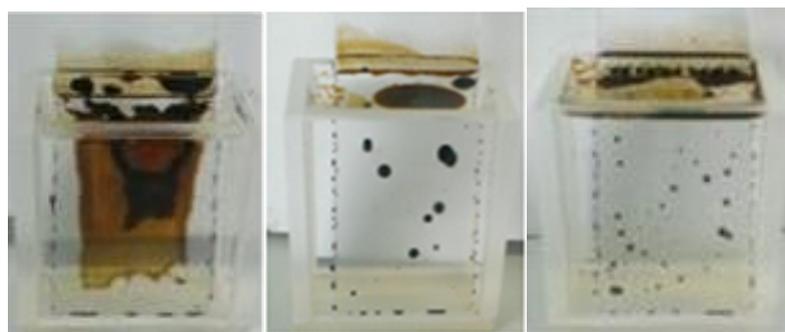


Рисунок 3.1.1 Сопоставление кинетик отмыва пленки нефти с поверхности стеклянной пластины 0,5% растворами различных ПАВ на дистиллированной воде при температуре 25°C

Кинетика отмыва нефтяных пленок в растворах ПАВ с низким моющим действием может представлять собой полиэкстремальную кривую, обусловленную полиэкстремальным изменением толщины нефтяной пленки на пути падающего на нее света (рисунок 3.1.1). Данный эффект обусловлен действием двух конкурирующих процессов: уменьшением толщины пленки за счет отмыва частиц нефти и увеличением ее толщины за счет стягивания пленки в центральной части пластинки, то есть в области регистрации ее светопропускания. Наличие этого эффекта демонстрирует фото на рисунке 3.1.2 на примере оксиПАВ.

Лидером по моющему действию является неонол (рисунок 3.1.1), пригодность которого для химических методов повышения КИН широко испытывалась на целом ряде месторождений [11–13]. Ранее для этого использовался реагент ОП-10 [12–13]. Рисунок 3.1.3 подтверждает, что данная замена абсолютно корректна, поскольку неонол обладает более высокой моющей способностью по сравнению с ОП-10.



оксиПАВ

ос-20

Неонол

Рисунок 3.1.2 Фото состояния нефтяной пленки после 20-минутного её взаимодействия с 0,5 % водными растворами ПАВ с низкой (оксиПАВ) и высокой (ос-20 и неонол) моющей способностью

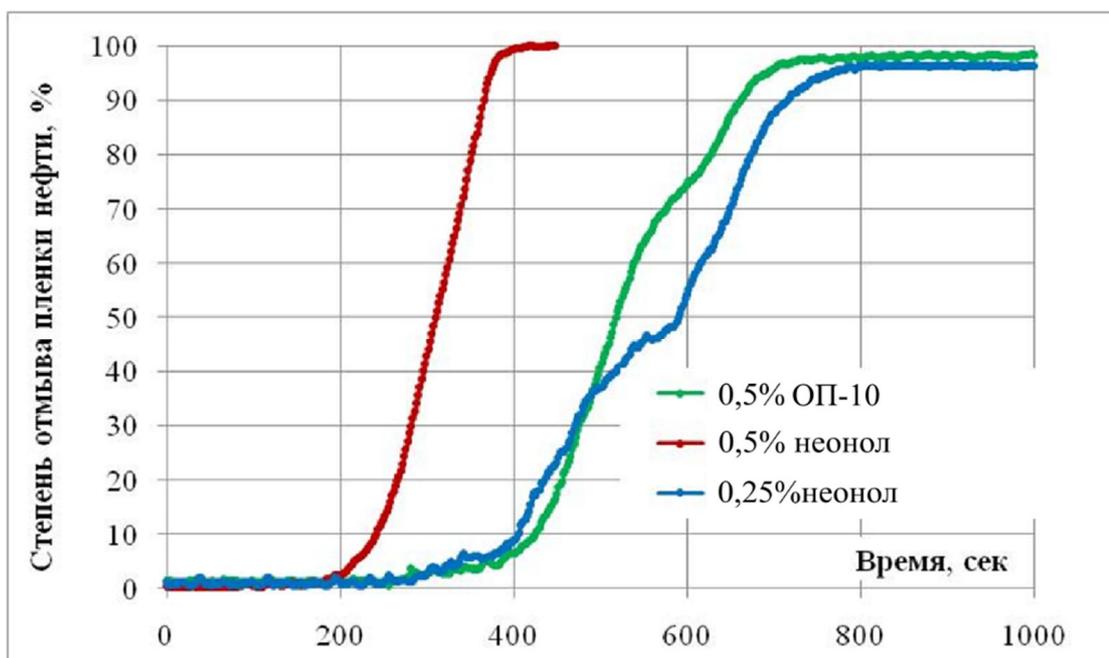


Рисунок 3.1.3 Сопоставление кинетик отмыва пленки нефти с поверхности стеклянной пластины водными растворами ОП-10 и неонола разной концентрации на дистиллированной воде при температуре 25°C

Кинетика отмыва пленки нефти 0,25% раствором неонола оказывается почти идентична таковой для ОП-10 с 0,5% концентрацией, то есть в 2 раза выше.

Помимо неонола, высокой моющей способностью обладают также ПАВ, широко используемые в составах синтетических моющих средств (СМС): ос-20; сульфонол; лаурет и лаурил. Кинетика отмыва пленок нефти этими ПАВ представляет собой классическую гладкую кривую (рисунок 3.1.1). Причем после контакта с растворами лучших ПАВ на поверхности стекла остается лишь малое

количество микрокапель нефти, что соответствует почти 100% отмыву нефтяных пленок даже из высоковязкой нефти с большим содержанием высокомолекулярных соединений (рисунок 3.1.2).

Поскольку эти ПАВ способны обеспечивать почти 100% отмыв пленок нефти, но за различное время, то определяющим эффективность данного процесса параметром является время t , через которое обеспечивается та или иная степень отмыва нефтяной пленки - ϕ . При температуре 25°C лучшие ПАВ с концентрацией 0,5% способны обеспечивать $\phi \sim 100\%$ через $t \sim 400-800$ сек. Вода и худшие реагенты не могут этого достигнуть даже за кратно большее время – (рисунок 3.1.1).

Дальнейшее исследование проводилось преимущественно на примере пяти выявленных ПАВ с наиболее высокой моющей способностью, из которых два ПАВ являются неионогенными (неонол и ос-20), а три – анионными (сульфонол, лаурет и лаурил) – таблица 2.1.

3.2 Температурные зависимости моющего действия 0,5% растворов ПАВ на дистиллированной воде по отношению к нефтяным пленкам

Влияние температуры на кинетику отмыва нефтяных пленок дистиллированной водой, а также 0,5% водными растворами НПАВ и АПАВ на ней демонстрируют графики на рисунках 3.2.1–3.2.2. Как видим, из анализа данных на рисунках 3.2.1–3.2.2 следует, что при повышении температуры снижается время, через которое достигается отмыв нефтяных пленок как водой, так и растворами всех ПАВ на ней, однако разные ПАВ имеют различные зависимости моющего действия от температуры.

С целью более корректного выявления ПАВ, которые являются лидерами по моющему действию при той или иной температуре, на рисунках 3.2.3–3.2.4 сопоставлены кинетики отмыва нефтяных пленок растворами разных ПАВ при нескольких исследованных температурах. Как видим, в случае рассматриваемых в данном разделе растворов ПАВ на дистиллированной воде безусловным лидером по скорости данного процесса при низкой температуре $T \sim 25^\circ\text{C}$ является неионогенный неолол (рисунок 3.2.3). Но уже при $T = 35^\circ\text{C}$ с моющим действием раствора неолола практически сравниваются аналогичные растворы ос-20 и лаурета (рисунок 3.2.3). При температуре $T^3 55^\circ\text{C}$ лидером по моющему действию становится лаурет. По мере повышения температуры заметно увеличивается моющее действие сульфонола, в результате при $T^3 65^\circ\text{C}$ оно оказывается практически идентично моющему действию лаурету. Моющее действие НПАВ, неолола и ос-20, при высоких температурах $T^3 65^\circ\text{C}$ оказывается значительно ниже, чем у растворов АПАВ – лаурета и сульфонола. Однако моющее действие третьего исследованного анионного ПАВ – лаурила – оказалось намного слабее не только лаурета и сульфонола, но и неионогенного неолола.

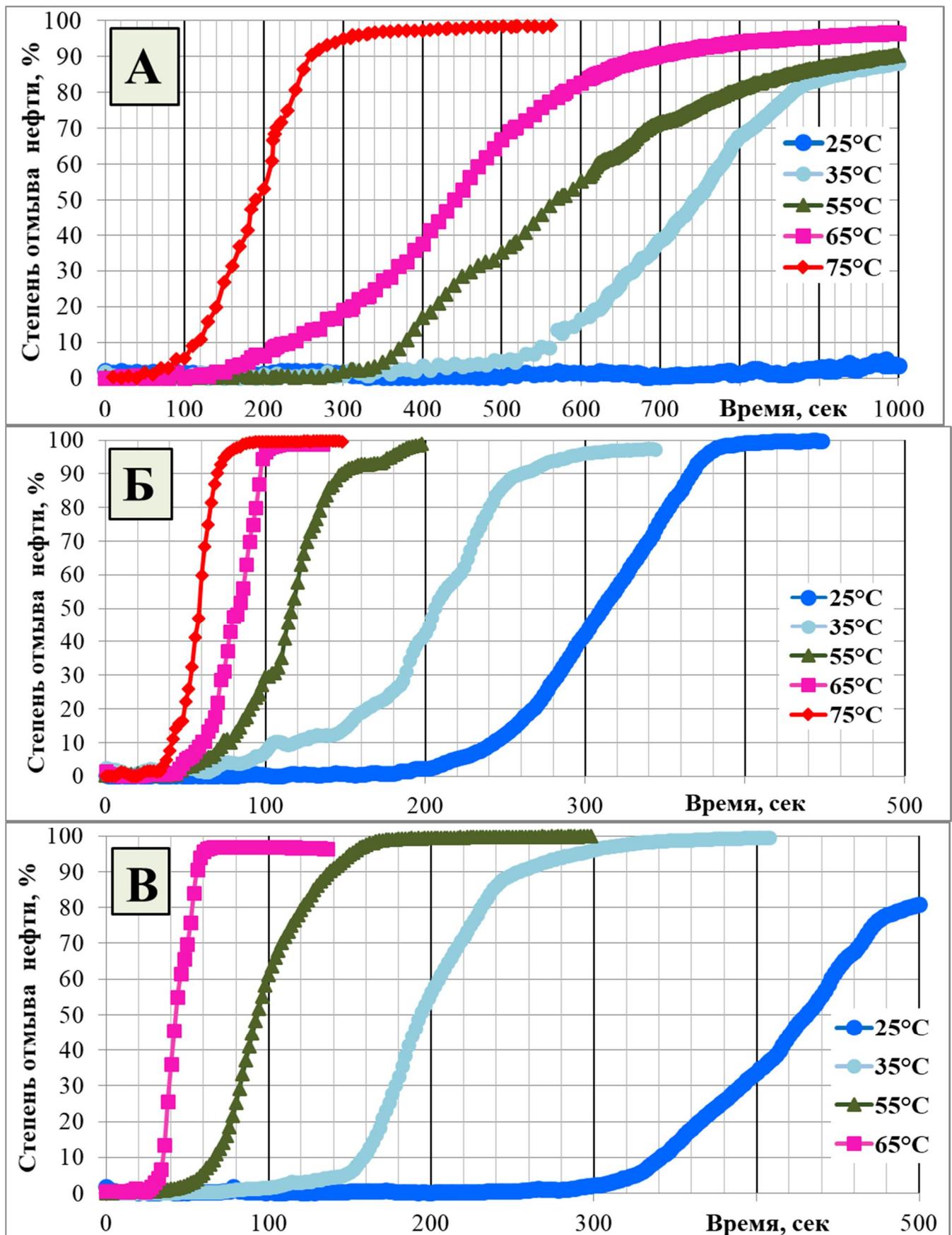


Рисунок 3.2.1 Сопоставление кинетик отмыва нефти водой без ПАВ (А) и 0,5% растворами **НПАВ** на дистиллированной воде при температурах 25-75°C: Б - неонол; В - ос-20

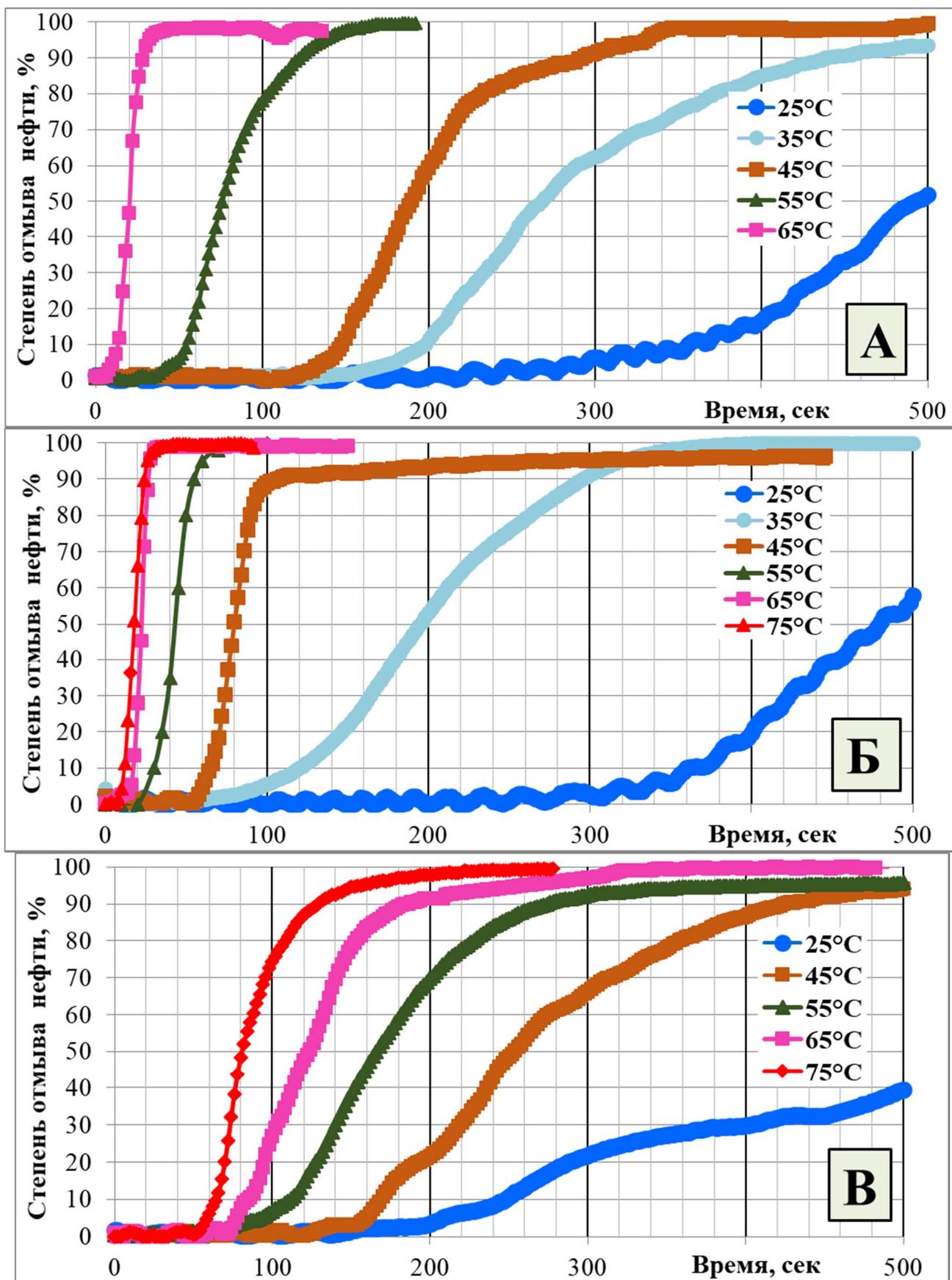


Рисунок 3.2.2 Сопоставление кинетик отмыва нефти 0,5% растворами АПАВ на дистиллированной воде при температурах 25-35°C: А - сульфонол; Б - лаурет; В - лаурил

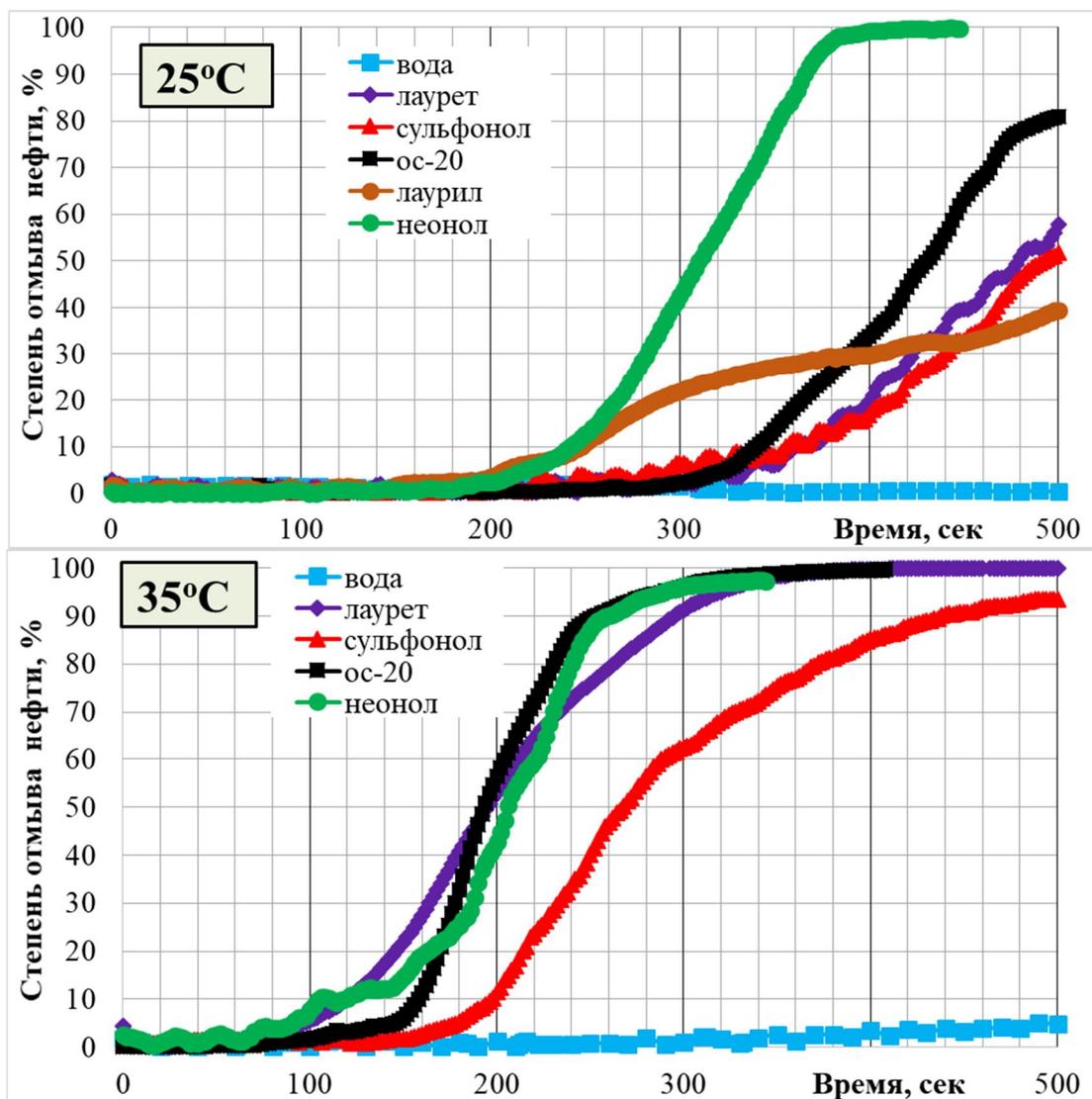


Рисунок 3.2.3 Сопоставление кинетик отмыва пленок нефти 0,5% растворами разных ПАВ на дистиллированной воде при температурах 25°С и 35°С

Согласно данным на рисунках 3.2.3–3.2.4, степень отмыва нефти $\varphi \sim 100\%$ растворами лучших ПАВ при температуре 25°С достигается минимум через 400 сек, а при 75°С это обеспечивается уже через 30–40 сек. То есть при повышении температуры раствора ПАВ от 25°С до 75°С, скорость отмыва пленок нефти может увеличиваться на порядок, обеспечивая при этом практически её 100% отмыв с поверхности стекла. В наибольшей степени повышение температуры от 25°С до 65°С привело к увеличению скорости отмыва пленки нефти водным раствором сульфанола (~25 раз), для ос-20 данный эффект меньше (~9,3 раза), и еще меньше для неонола (~3,7 раза).

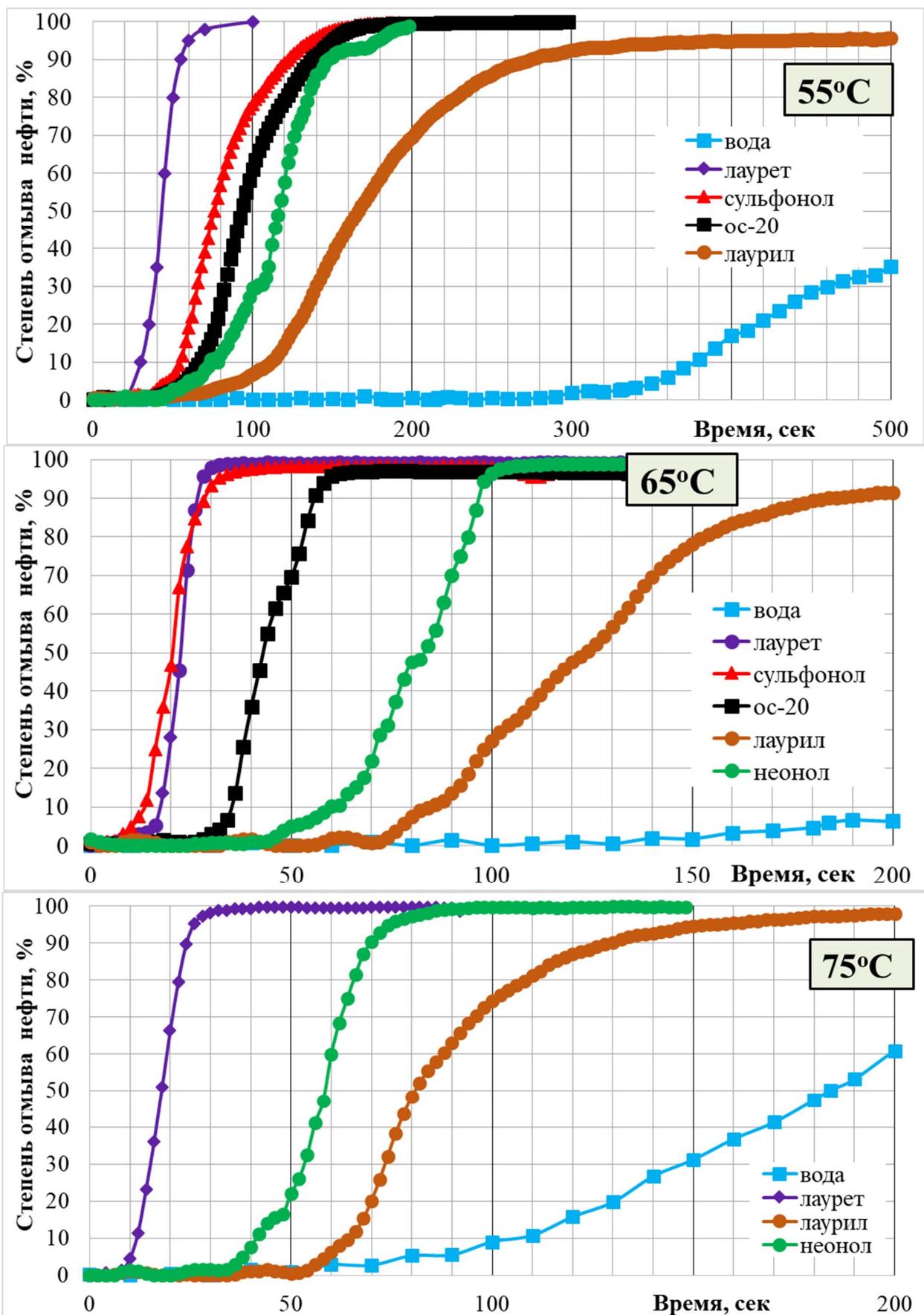


Рисунок 3.2.4 Сопоставление кинетик отмыва пленок нефти 0,5% растворами разных ПАВ на дистиллированной воде при температурах: 55-75°C

В результате уже при 65°C эффективность 0,5% водных растворов неонала на дистиллированной воде по способности отмывать нефть оказывается ниже, чем у аналогичных растворов сульфонола и ос-20 – рисунок 3.2.4.

Было также установлено, что в температурном интервале 25–75°C значительно повышается моющая способность не только растворов ПАВ, но и воды, использованной для приготовления этих растворов (рисунки 3.2.1 (А), 3.2.3–3.2.4). Поэтому эффективность от применения ПАВ для ускорения отмыва нефти более корректно определять по величине параметра $Y=(t_{\text{воды}}/t_{\text{ПАВ}})$, равного отношению времени $t_{\text{воды}}$ и $t_{\text{ПАВ}}$, через которое достигается определенная степень отмыва нефти ϕ чистой водой и раствором ПАВ на этой воде. Рекомендация оценивать значения при $j = 70\%$ основывается на том, что при $j < 50\%$ такая оценка может быть не корректной из-за пересечения кинетических кривых, а использование $j > 70\%$ не рекомендуется из-за того, что в случае пленок из высоковязких нефтей такая степень их отмыва не только водой, но и рядом ПАВ требует многочасовых экспериментов и может даже не достигаться.

Температурная зависимость данного отношения для 0,5% растворов исследованных ПАВ на дистиллированной воде при $\phi = 70\%$ представлена на рисунке 3.2.5.

Согласно данным на рисунке 3.2.5, величина отношения $t_{\text{воды}}/t_{\text{ПАВ}}$ существенно зависит от температуры используемого ПАВ. Причем условиям, при которых величина данного отношения максимальна, соответствует достижение максимальной эффективности от использования ПАВ для отмыва нефти. Как видим, в случае растворов ПАВ на дистиллированной воде наибольшей моющей способностью обладают анионоактивные реагенты лаурет и сульфонол, причем максимум их эффективности наблюдается при $T \sim 65^\circ\text{C}$. Раствор неонала на дистиллированной воде имеет более высокую моющую способность по сравнению с другими исследованными ПАВ только при $T \leq 35^\circ\text{C}$.

Следует обратить особое внимание и на выявленное в этих экспериментах резкое снижение величины отношения $t_{\text{воды}}/t_{\text{ПАВ}}$ при $T \geq 75^\circ\text{C}$ для всех растворов

исследованных ПАВ. Поскольку оно наблюдается как для НПАВ, так и АПАВ, то полагается, что его основной причиной является резкое повышение моющего действия использованной для их приготовления воды. Это следует из сопоставления кинетик отмыва нефти водой и растворами ПАВ по мере повышения температуры (рисунки 3.2.3–3.2.4).

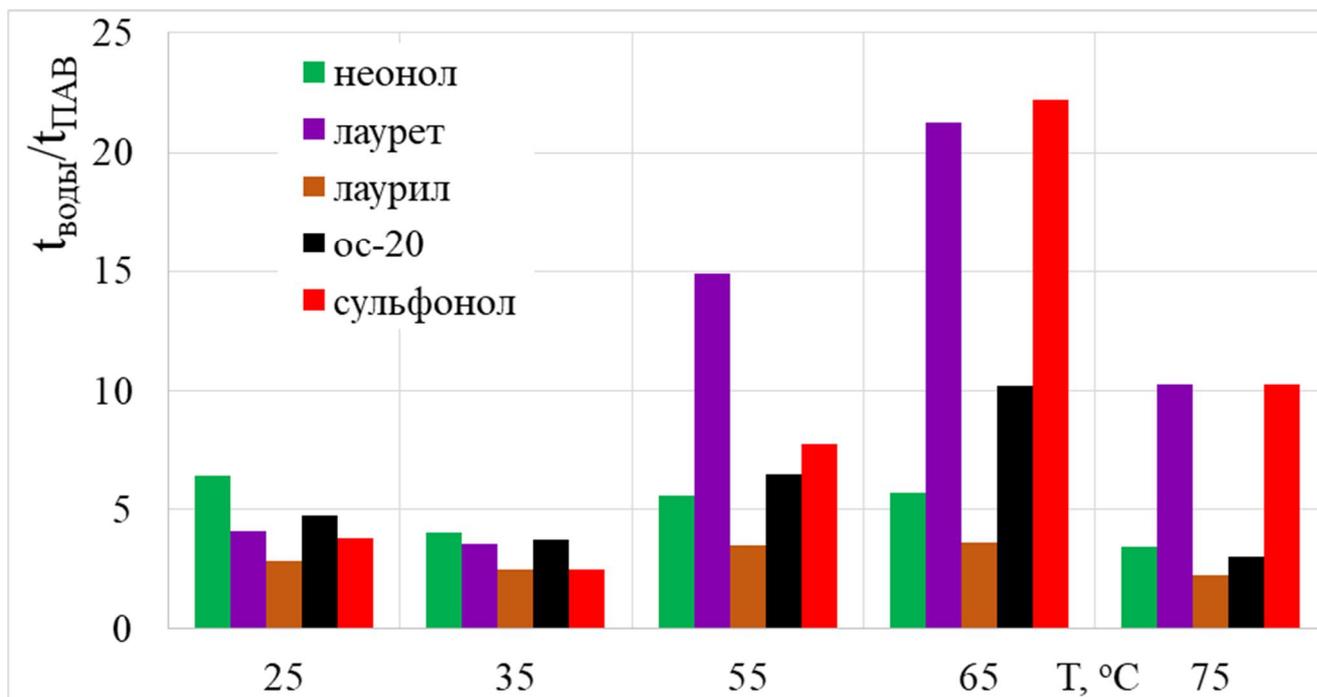


Рисунок 3.2.5 Температурная зависимость отношения времени $t_{\text{воды}}$ и $t_{\text{ПАВ}}$, через которое достигается степень отмыва нефти $\varphi=70\%$ дистиллированной водой ($t_{\text{воды}}$) и раствором ПАВ на ней ($t_{\text{ПАВ}}$), для различных ПАВ

В заключение, на примере оксиПАВ и нефтенола-К рассмотрим влияние температуры на кинетику отмыва нефтяных пленок водными растворами ПАВ с низкой моющей способностью (рисунок 3.2.6). Как видим, повышение температуры повысило способность отмывать нефть у водных растворов и этих ПАВ, но в гораздо меньшей степени, чем у выявленных выше лучших ПАВ. Более того, моющее действие раствора нефтенола-К при $T=55^{\circ}\text{C}$ оказалось даже значительно ниже моющего действия воды. Этот результат демонстрирует, что разработанная в данной работе методика имеет существенную практическую значимость, поскольку позволяет более корректно разрабатывать реагенты для химических МУН с высокой моющей способностью.

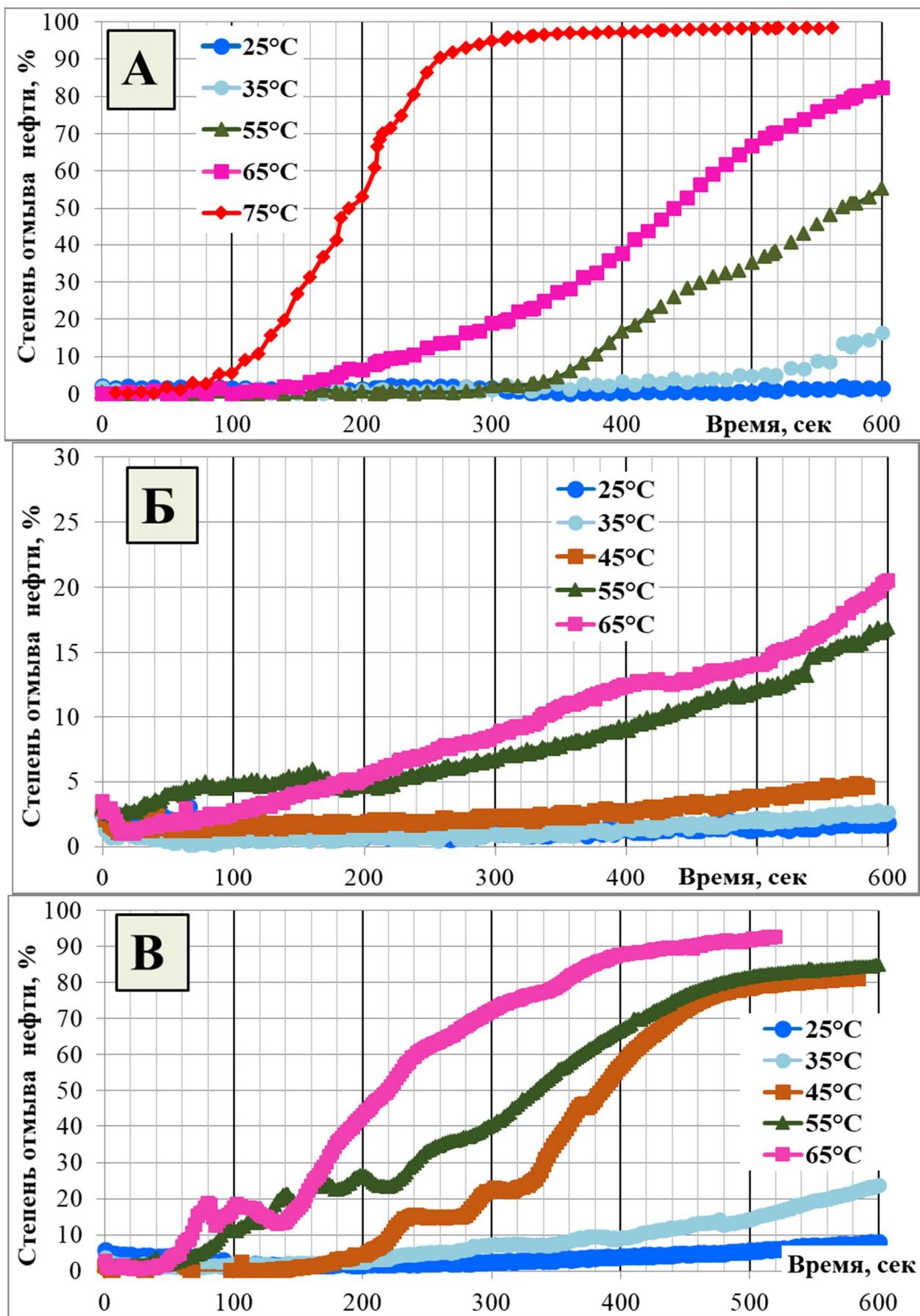


Рисунок 3.2.6 Кинетики отмыва нефти дистиллированной водой (А) и 0,5% растворами на ней нефтенола-К (Б) и оксиПАВ (В) при температурах 25-75°C

3.3 Влияние минерального состава воды на взаимодействие растворов ПАВ на ней с нефтяными пленками

3.3.1 Взаимодействие минерализованной воды с нефтяными пленками

Влияние минерализации воды без ПАВ на ее взаимодействие с нефтяными пленками продемонстрировано на рисунке 3.3.1.

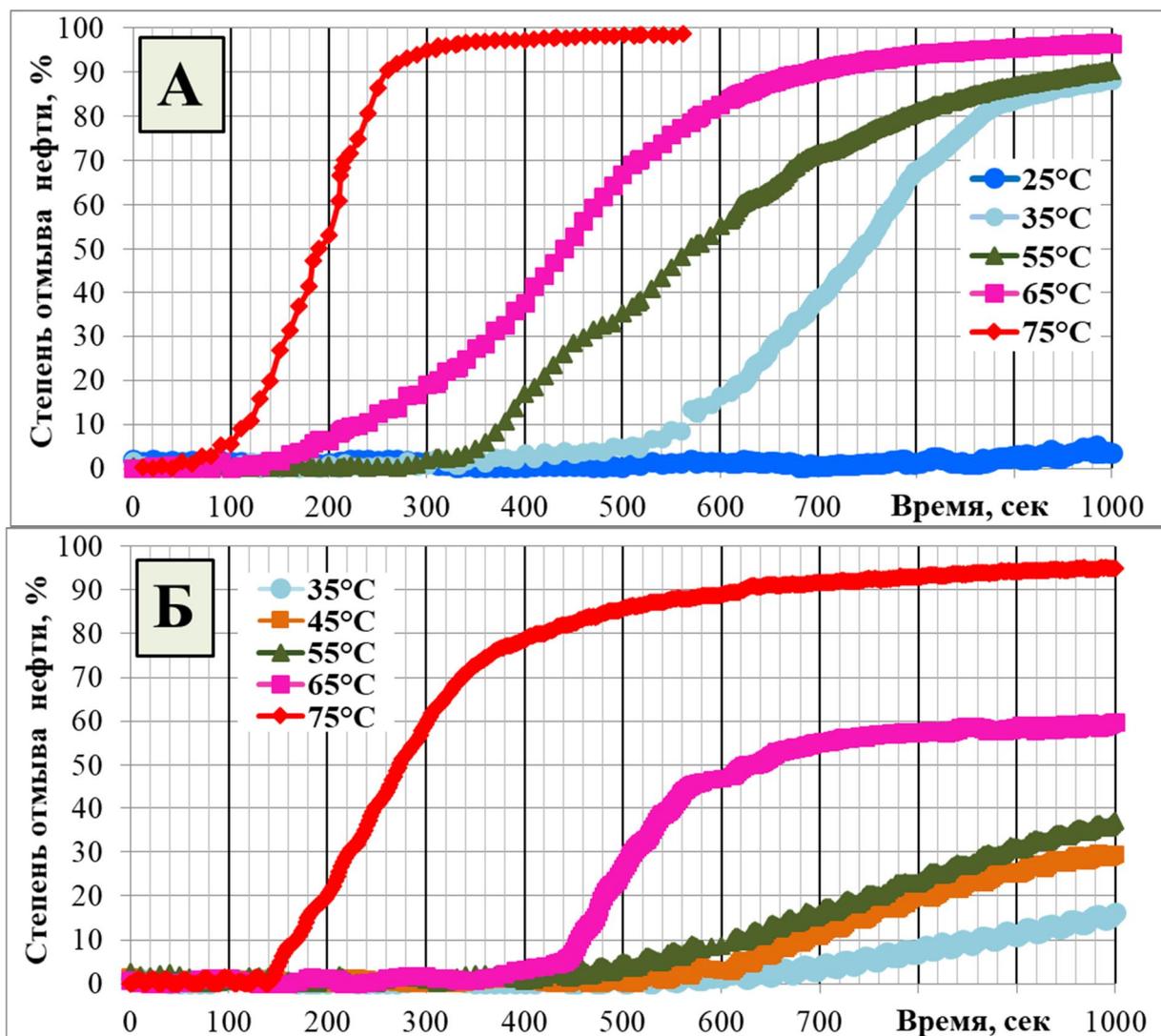


Рисунок 3.3.1 Сопоставление кинетик отмыва пленок нефти дистиллированной водой (А) и моделью пластовой воды №1 (Б) без ПАВ при температурах 25-75°С

Представленные на данном рисунке кинетические кривые отмыва идентичных нефтяных пленок дистиллированной водой и моделью №1 минерализованной воды с солями жесткости указывают на то, что присутствие в воде солей существенно снижает моющую способность воды, особенно при $T < 75^{\circ}\text{C}$.

3.3.2 Влияние минерализации воды на взаимодействие 0,5% растворов ПАВ на ней с нефтяными пленками

Влияние минерализации воды на взаимодействие с нефтяными пленками растворов ПАВ на ней наиболее подробно было исследовано на примере неанола – реагента, который наиболее часто используется в составах химических МУН. Сопоставление кинетик моющего действия 0,5% растворов неанола на дистиллированной воде и двух моделях пластовой воды различной жесткости (раздел 2.1) приведено на рисунке 3.3.2. Как оказалось, моющее действие водных растворов данного ПАВ при увеличении не только минерализации, но и солей жесткости в воде, использованной для приготовления его растворов, даже повышается, несмотря на то, что моющее действие воды при этом снижается. В этом заключается уникальность неанола и особая его значимость для химических МУН. При каких температурах данный эффект проявляется в наибольшей степени демонстрирует таблица 3.3.1.

Таблица 3.3.1 Значения времени, через которые достигается 70% степень отмыва пленки нефти 0,5% растворами неанола на воде различного минерального состава, при температурах 25-75°С

Т°С	Значения времени отмыва 70% пленки нефти 0,5% растворами неанола на воде разного состава (сек)				
	Дистиллированная вода	0,5%NaCl на дистиллированной воде	1% NaCl на дистиллированной воде	Модели пластовой воды	
				№1	№2
25	340				611
35	230	165	160	156	213
55	124	125	120	98	96
65	94	95	90	74	74
75	62			58	59

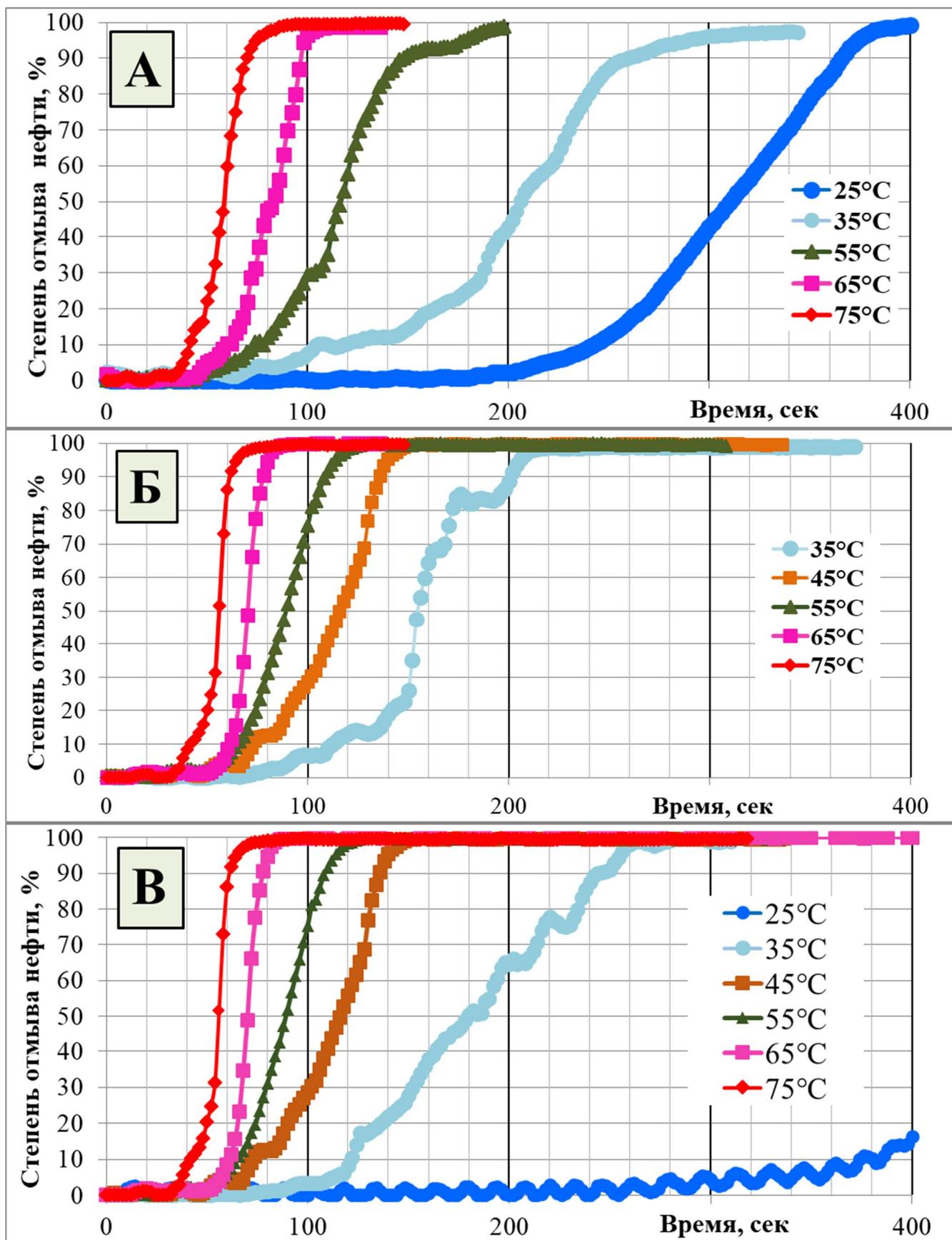


Рисунок 3.3.2 Кинетики отмыва нефти 0,5% растворами неонла на дистиллированной воде (А), модели пластовой воды №1 (Б) и модели пластовой воды №2 (В) при температурах 25-75°C

Повышение моющего действия на минерализованной воде с солями жесткости выявлено лишь в случае растворов неонола. Моющее действие всех других исследованных ПАВ на моделях пластовых вод существенно снижалось. Этот вывод подтверждают представленные на рисунках 3.3.3 и 3.3.4 экспериментальные данные, полученные на примере сульфанола (рисунок 3.3.3) и лаурета (рисунок 3.3.4).

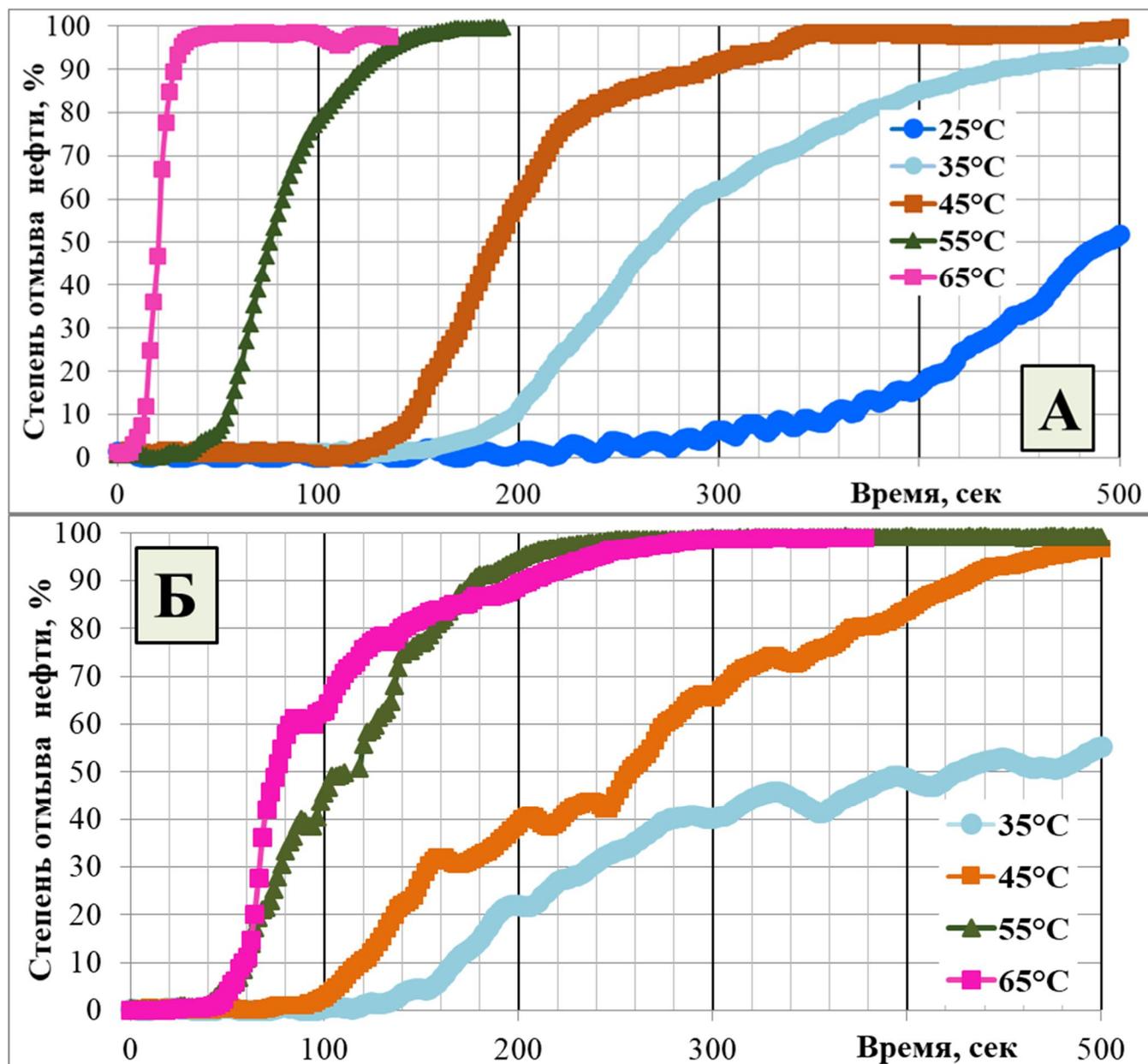


Рисунок 3.3.3 Кинетики отмыва нефти 0,5% растворами сульфанола на дистиллированной воде (А) и модели пластовой воды №1 (Б) при температурах 25-65°C

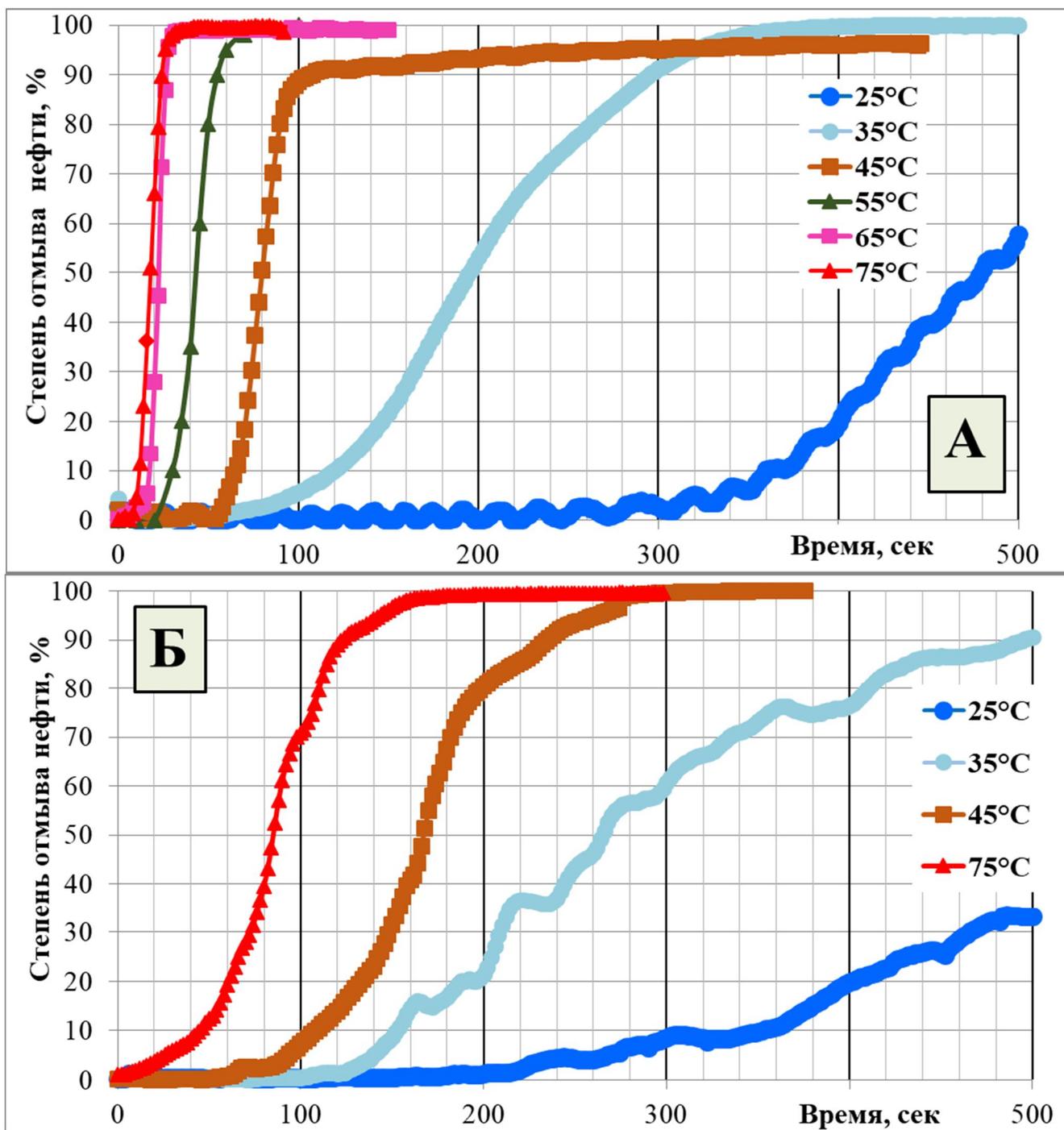


Рисунок 3.3.4 Кинетики отмыва нефти 0,5% растворами лаурета на дистиллированной воде (А) и модели пластовой воды №1 (Б) при температурах 35-75°C

Поскольку моющее действие растворов ПАВ на моделях пластовых вод в случае неонола повышается, а у всех других исследованных ПАВ понижается, то лидером по моющему действию растворов на пластовых водах оказывается именно неонол во всей области изученных температур (рисунок 3.3.5).

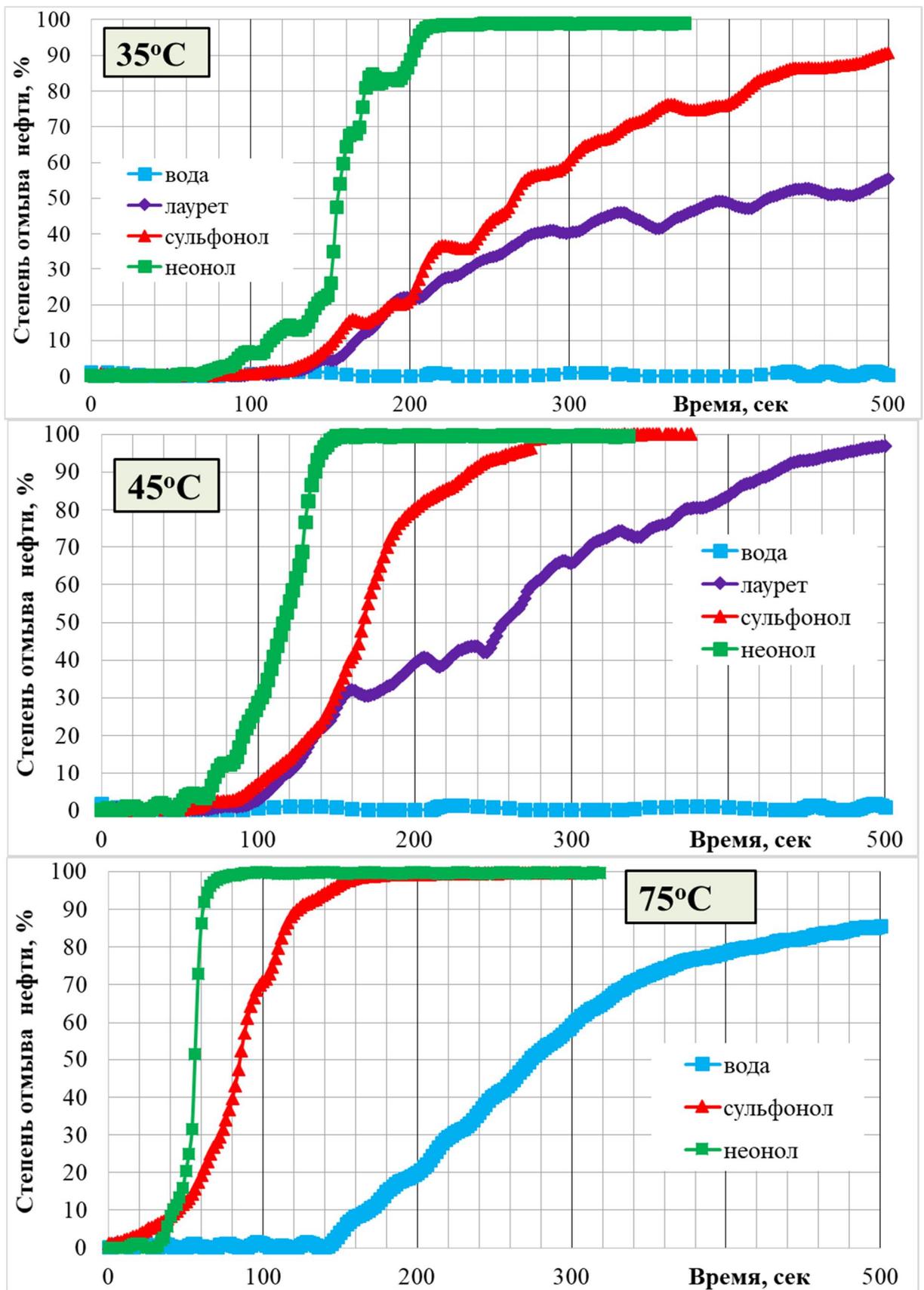


Рисунок 3.3.5 Кинетики отмыва нефти 0,5% растворами разных ПАВ на модели пластовой воды №1 при температурах 35-75°C

Влияние состава воды для разных ПАВ было оценено и сопоставлено по отношению времени $t_{70\%}$, через которое степень отмыва пленки нефти их растворами на разной воде достигнет 70%. Результаты такого сопоставления представлены в таблице 3.3.2.

Таблица 3.3.2 Сопоставление влияния состава воды на моющую способность ПАВ

ПАВ	$t_{70\%}$ на дистиллированной воде, сек	$t^*_{70\%}$ на модели пластовой воды, сек	Отношение $t^*_{70\%} / t_{70\%}$
лаурет	24	72	3
ос-20	50	143	2,86
неонол	92	73	0,8
сульфонол	23	112	4,86
IOS 20-24	55	Более 330 сек	Более 6

Как видим, изменение состава воды ухудшает моющую способность большинства исследованных ПАВ в 3-6 раз, и только моющая способность неионогенного неонола увеличилась в 1,26 раз.

Еще более значительно ухудшилась моющая способность у импортного анионного ПАВ - внутреннего олефин сульфоната с числом атомов углерода в углеводородном радикале 20-24 (IOS 20-24) (таблица 3.3.2). Этот ПАВ был разработан компанией SHELL для ASP-технологии заводнения пластов с целью повышения коэффициента извлечения нефти [155; 165]. Сутью данной технологии заводнения является необходимость образования на границе раздела нефть-водный раствор ПАВ особой микроэмульсионной фазы Винзор III с очень низким межфазным натяжением. Проведенные нами эксперименты подтвердили способность композиций ПАВ на основе IOS 20-24 образовывать такое микроэмульсионное состояние [165–168]. Но согласно таблице 3.3.2, этот ПАВ обладает при этом очень низкой моющей способностью по отношению к нефти. Данный результат воспроизводим, но является достаточно неожиданным, поскольку низкая моющая способность должна приводить не к повышению, а к снижению эффективности ASP-технологии заводнения пластов с этими ПАВ при практическом их использовании.

Наиболее оптимальная температура использования растворов ПАВ в химических МУН на реальных пластовых водах месторождений выявляется по температурной зависимости отношения $Y=(t_{\text{воды}}/t_{\text{ПАВ}})$, где $t_{\text{воды}}$ и $t_{\text{ПАВ}}$ - время, через которое достигается та или иная степень отмыва нефтяной пленки водой и раствором ПАВ на этой воде.

Согласно данным на рисунке 3.3.6, в случае растворов ПАВ на модели пластовой воды №1 оптимальной температурой их использования для повышения моющего действия воды является температура $\sim 55^{\circ}\text{C}$, при которой параметр $Y=(t_{\text{воды}}/t_{\text{ПАВ}})$ имеет максимальное значение.

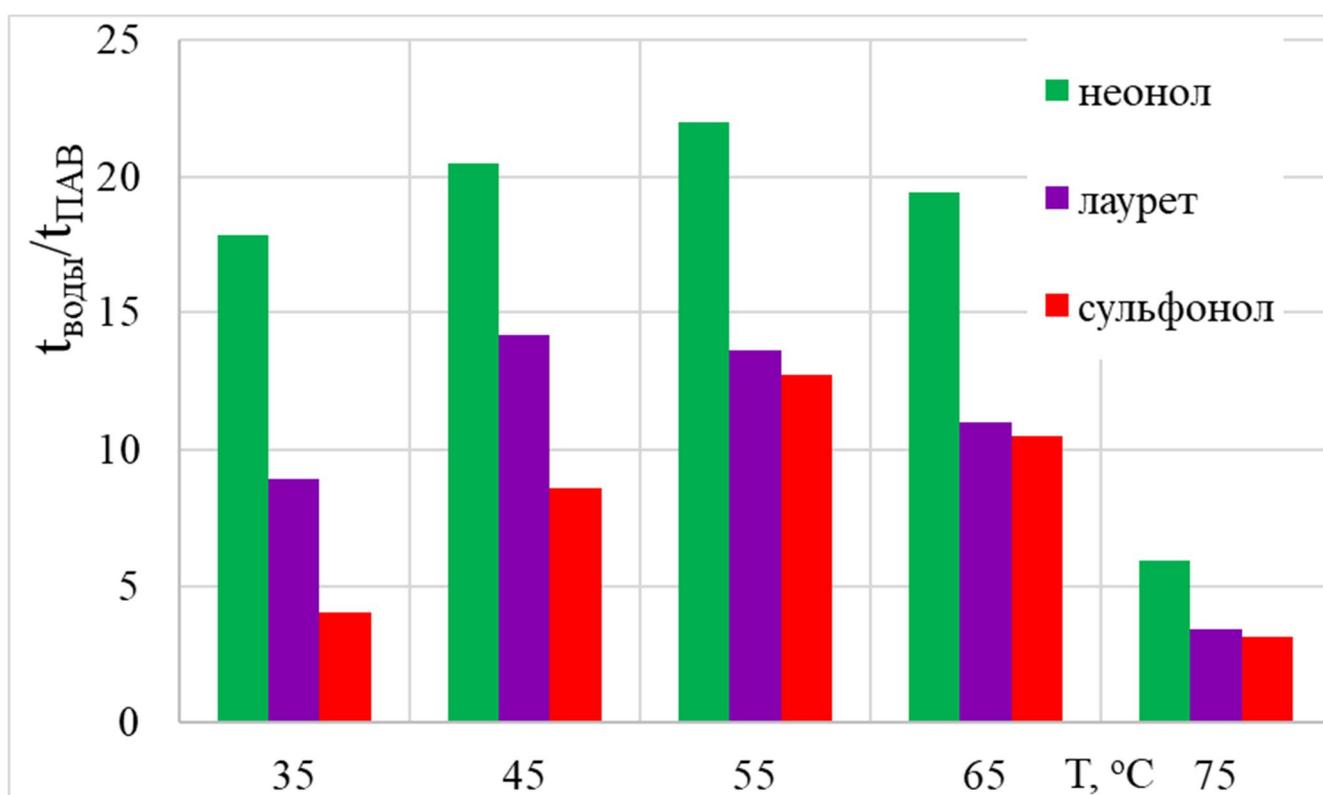


Рисунок 3.3.6 Температурная зависимость отношения времен $t_{\text{воды}}$ и $t_{\text{ПАВ}}$, через которые достигается степень отмыва нефти $\varphi=70\%$ моделью пластовой воды №1 и 0,5% растворами ПАВ на ней

Сопоставляя температурные зависимости $t_{\text{воды}}/t_{\text{ПАВ}}$ на рисунках 3.3.6 и 3.2.5 для 0,5% растворов одних и тех же ПАВ, но приготовленных на воде разного состава, приходим к выводу, что повышение минерализации воды приводит к смещению оптимальной температуры, при которой достигается максимальный эффект от использования ПАВ при отмыве нефтяных пленок, в область более

низких температур. Кроме того, величина отношения $t_{\text{воды}}/t_{\text{ПАВ}}$ при $T=75^{\circ}\text{C}$ в случае растворов ПАВ на минерализованной воде с солями жесткости оказывается кратно меньше по сравнению с растворами на дистиллированной воде.

Из выявленного эффекта фактически следует снижение рентабельности заводнения водными растворами ПАВ глубоко залегающих нефтяных пластов с пластовой температурой $T\sim 75^{\circ}\text{C}$ и выше, а именно такую температуру имеют большинство нефтяных месторождений Уральского региона.

Для проверки данного вывода мы попытались сопоставить результаты описанных в работах [7–9; 11–14] промысловых испытаний заводнения растворами ПАВ различных нефтяных пластов. В результате было выявлено, что температуру пласта при анализе эффективности закачки в него ПАВ зачастую в работах даже не указывают. А неучет пластовой температуры вполне может являться одной из основных причин противоречивых данных об эффективности заводнения пластов растворами ПАВ с точки зрения достигнутого повышения нефтеотдачи.

3.4 Влияние концентрации растворов ПАВ на кинетику их взаимодействия с нефтяными пленками

Во всех описанных выше экспериментах исследовались и сопоставлялись по моющему действию по отношению к нефтяным пленкам водные растворы ПАВ одной и той же 0,5% (масс) концентрации.

Влияние концентрации растворов ПАВ на их моющее действие по отношению к нефтяным пленкам было исследовано на примере водных растворов неонола на минерализованной воде (1,5% соли NaCl в дистиллированной воде). Результаты этого исследования в виде зависимости времени (t сек), через которое степень отмыва нефтяной пленки достигает значения $\varphi=50\%$, от концентрации неонола представлены на рисунке 3.4.1, а кинетические кривые, по которым получены эти зависимости на рисунках 3.4.2–3.4.3.

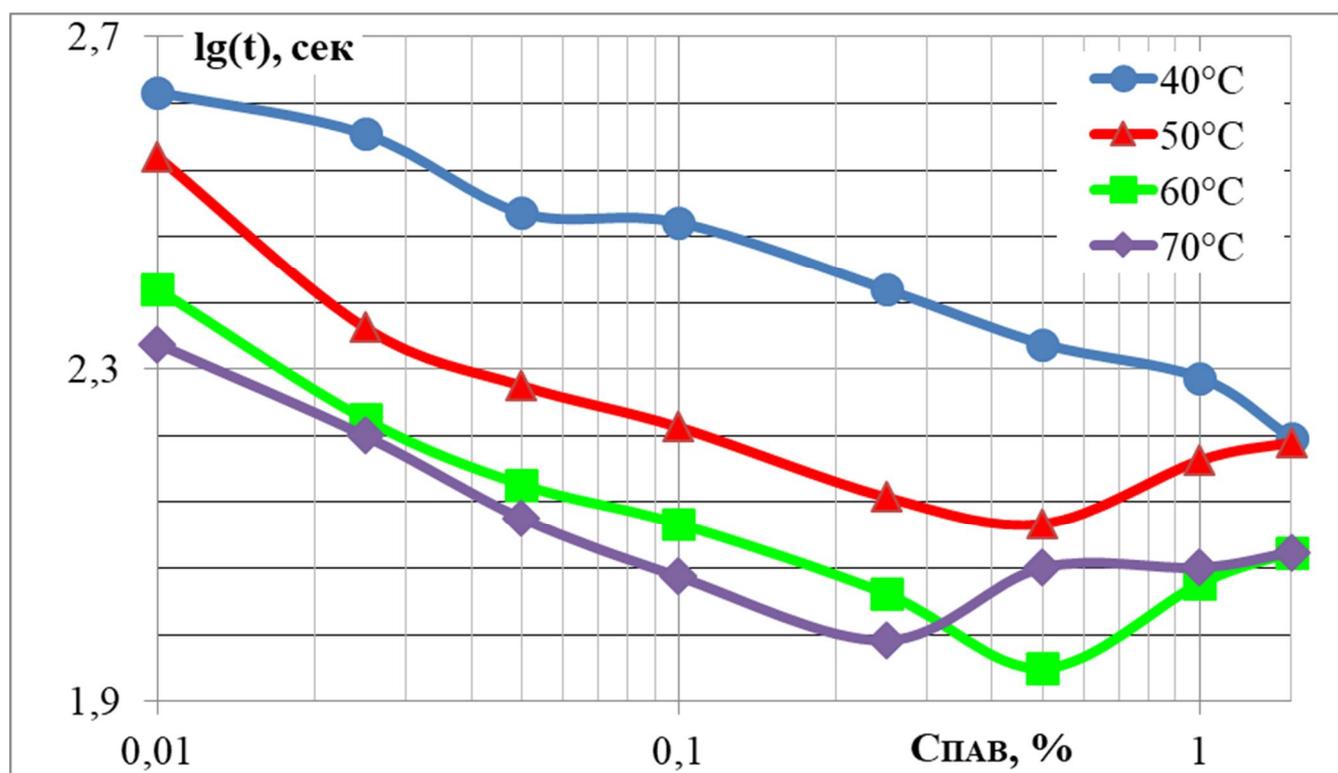


Рисунок 3.4.1 Зависимость времени, через которое достигается степень отмыва нефти $\varphi=50\%$ от концентрации неонола, на воде, содержащей 1,5% NaCl при температурах 40-70°C

Как видим, представленные на рисунке 3.4.1 зависимости имеют минимум, которому соответствует наиболее высокая моющая способность раствора ПАВ.

При $T=50-60^{\circ}\text{C}$ этот минимум наблюдается при 0,5% концентрации, при $T=70^{\circ}\text{C}$ этот минимум наблюдается при более низкой температуре.

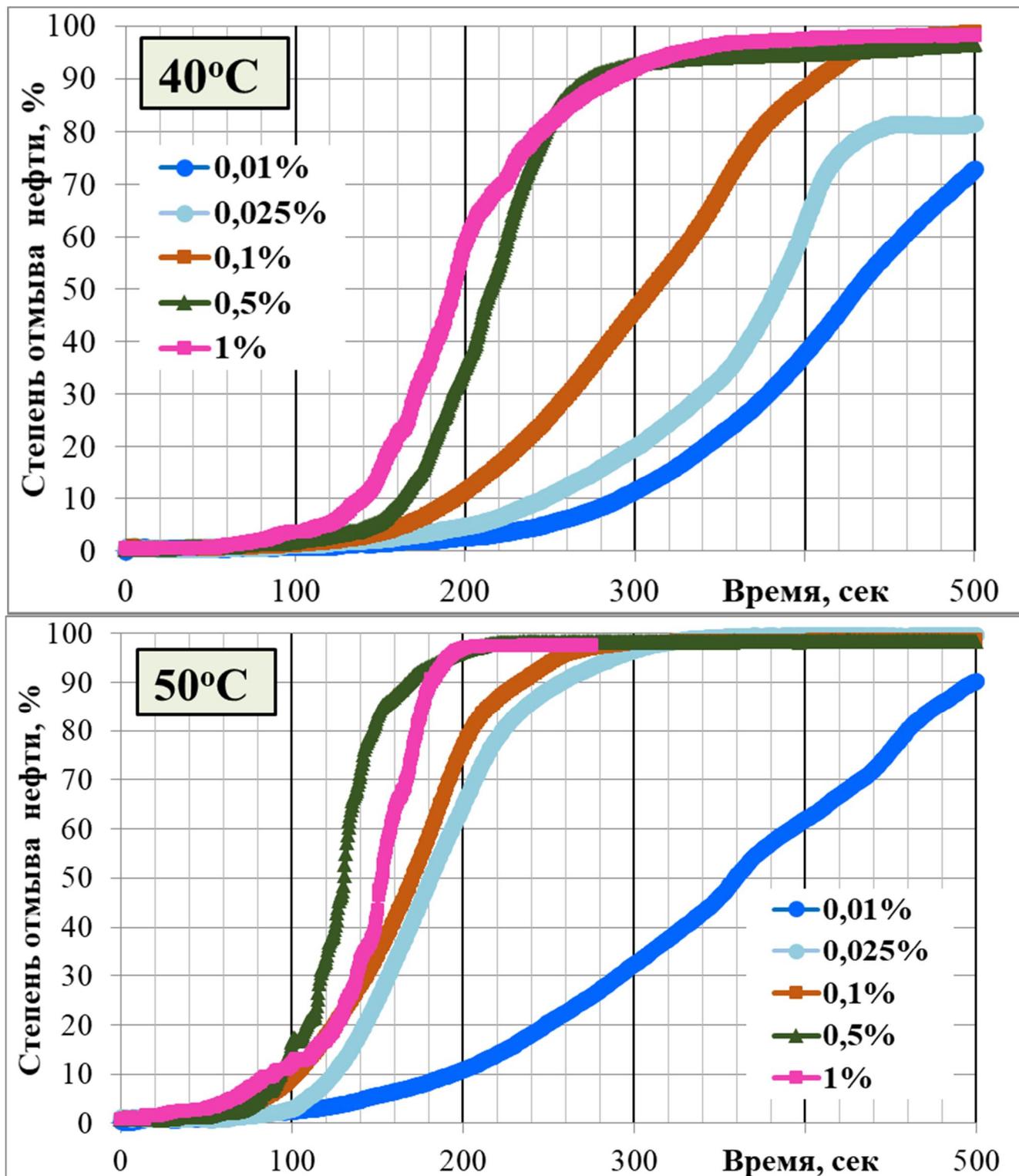


Рисунок 3.4.2 Кинетики отмыва нефти растворами неонла разных концентраций, приготовленных на дистиллированной воде с 1,5% NaCl, при температурах 40°C (вверху) и 50°C (внизу)

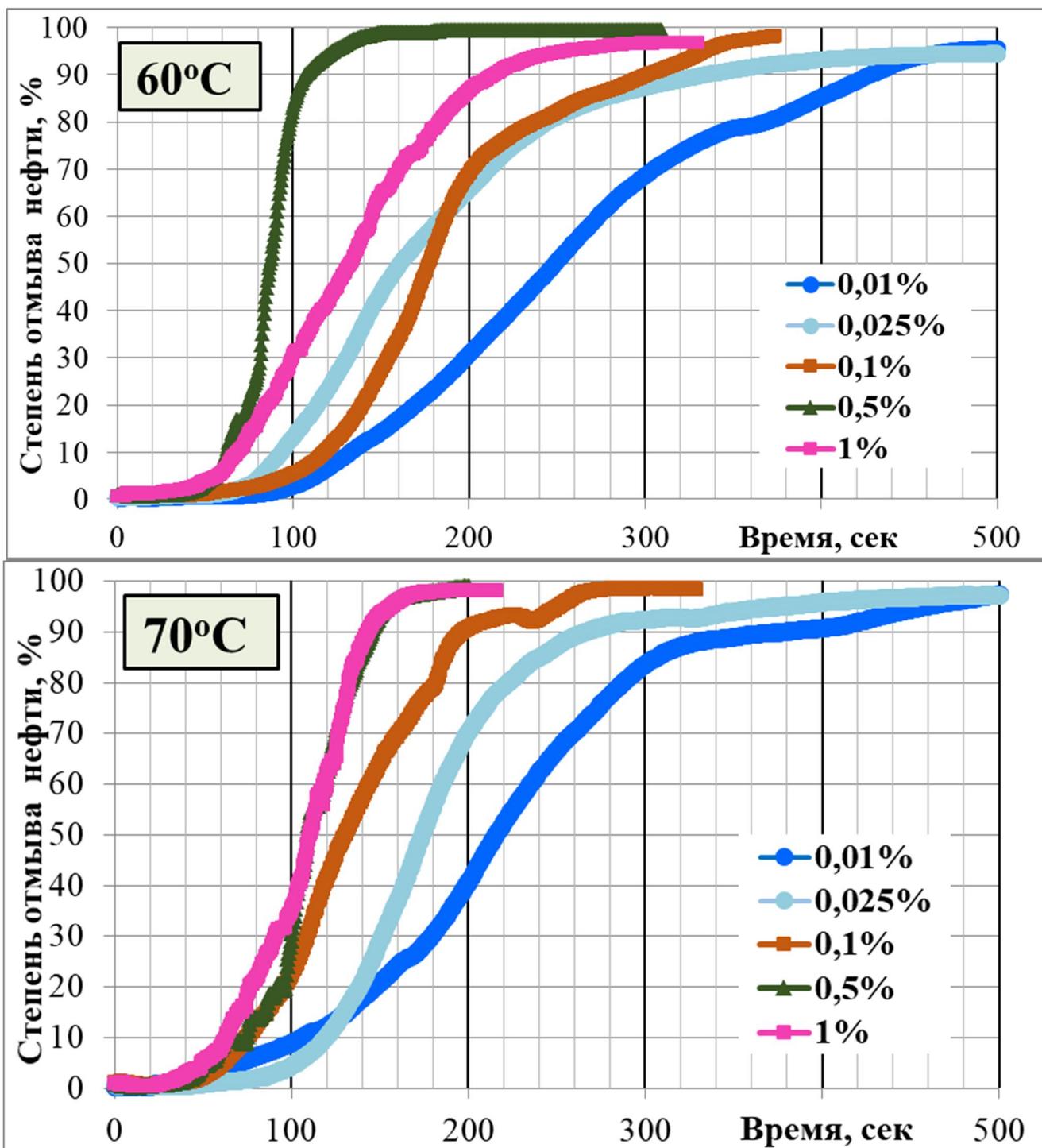


Рисунок 3.4.3 Кинетики отмыва нефти растворами ненола разных концентраций, приготовленных на дистиллированной воде с 1,5% NaCl, при температурах 60°C (вверху) и 70°C (внизу)

4. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ МОЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ПАВ ПО ОТНОШЕНИЮ К НЕФТЯНЫМ ПЛЁНКАМ

4.1 Проверка зависимости моющего действия от изменения энергии адгезии частицы нефти к поверхности твёрдого тела в присутствии ПАВ

Как уже отмечалось во введении и разделе 1.2, существующее представление о способности растворов ПАВ отмывать с поверхности твердого тела нефть, а также другие примеси (масла, жиры и т. п.), основывается на выражении для работы адгезии W_{ad} частицы этой примеси к поверхности твердого тела, численно равной изменению потенциала Гиббса в этом процессе:

$$W_{ad}=DG = s_{ТВ}+s_{МВ}-s_{ТМ}=s_{МВ}(1-\cos\varphi), \quad (4.1)$$

где $s_{ТВ}$, $s_{ТМ}$ и $s_{МВ}$ – межфазные натяжения на границах раздела твердое тело-вода, примесь (масло) и примесь (масло)-вода соответственно, φ – краевой угол смачивания (рисунок 2.14). Для растворов ПАВ с наиболее высокой скоростью отмыва нефти (масла) величина W_{ad} должна быть минимальна.

Поэтому для выяснения механизма моющего действия водных растворов ПАВ по отношению к сплошным нефтяным пленкам необходимо было, прежде всего, выяснить наличие корреляции между величиной $W_{ad}=DG$ и найденными в главе 3 параметрами этого моющего действия. С этой целью для исследованных растворов ПАВ по описанным в разделах 2.3 и 2.4 методикам были найдены значения $s_{МВ}$ и φ , по которым затем по уравнению (1) были рассчитаны значения $W_{ad}=DG$. Полученные значения приведены в таблице 4.1. На рисунке 4.1 приведено сопоставление рассчитанных по (1) значений DG для растворов ПАВ с их способностью отмывать нефть, оцениваемой по величине отношения времени $t_{воды}/t_{ПАВ}$, через которое достигается отмыв 70% нефти водой и водными растворами нескольких исследованных ПАВ при $T=25^{\circ}\text{C}$.

Таблица 4.1 Значения $s_{мв}$, q , $t_{воды}/t_{ПАВ}$ для ряда исследованных ПАВ при 25°C, а также рассчитанные по ним значения $W_{ад}=DG$

ПАВ	$t_{воды}/t_{ПАВ}$	σ (мН/м)	Θ°	$W_{ад}$ (Дж/см ²)
неонол	6,41	2,77	20	1,69
ос-20	4,73	9,27	27	9,87
лаурет	4,07	7,4	21	7,37
оп-10	3,81	3,54	17	1,56
сульфонол	3,79	0,5	15	0,30
лаурил	2,85	2,44	14	0,72

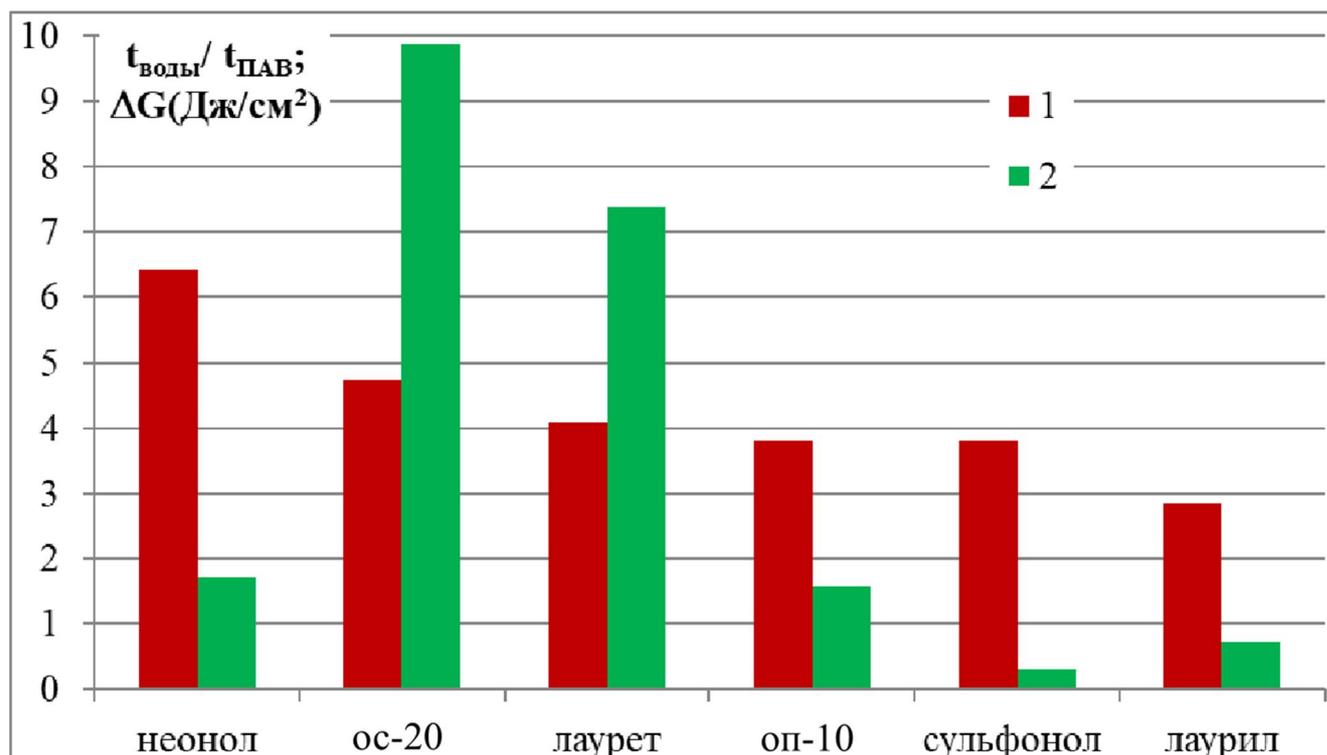


Рисунок 4.1 Сопоставление для ряда исследованных ПАВ при 25°C значений: 1 - параметра моющего действия $t_{воды}/t_{ПАВ}$; 2 - величины DG (Дж/см²)

Как видим, четкая корреляция между DG и способностью растворов ПАВ отмыывать сплошные пленки нефти отсутствует. Например, сульфонол, с минимальной величиной $s_{мв}$ и DG среди исследованных ПАВ, обладает не самой высокой скоростью отмыва нефти. И наоборот, скорость отмыва нефти раствором ос-20 оказалась высокой, несмотря на большие значения $s_{мв}$ и DG у него.

Предполагается, что причина выявленного несоответствия обусловлена тем, что начальной стадией удовлетворяющего уравнению (1) механизма отмыва нефти является проникновение частиц ПАВ в пространство между частицами масла

(нефти) и подложкой, что приводит к снижению взаимодействия частиц масла с поверхностью твердого тела и их отрыву от подложки. В этом случае тонкие пленки масляных загрязнений должны постепенно «скатываться» в шарики, которые затем легко удаляются.

Однако проведенные в данной работе исследования показали, что взаимодействие водных растворов ПАВ с нефтяными пленками по такому механизму происходит лишь в случае малоэффективных ПАВ. Данный вывод подтверждает фото внешнего вида нефтяной пленки при ее отмыве раствором оксиПАВ на рисунке 4.2 (смотри также рисунок 3.1.2). Как видим, отмыв нефтяной пленки водным раствором этого ПАВ, в полном соответствии с описанным выше механизмом, происходит с краев пленки, путем ее постепенного «стягивания» в центральной части, где толщина пленки возрастает.



Рисунок 4.2 Фото состояния нефтяной пленки после её 20 минутного взаимодействия с 0,5 % водным раствором оксиПАВ при 25°С

Было замечено, что взаимодействие водных растворов современных высокоэффективных ПАВ с нефтяными пленками, которым в данной работе было уделено особое внимание (неонол, сульфонол, ос-20, лаурет и лаурил), осуществляется по принципиально иному механизму, не описанному ранее в литературе. В следующем разделе представлена возможная теоретическая интерпретация этого механизма.

4.2 Разработка аналитического уравнения для кинетики отмыва нефтяных плёнок водными растворами высокоэффективных ПАВ

Выяснилось, что особенностью рассмотренных в главе 3 высокоэффективных ПАВ (неонол, сульфонол, ос-20, лаурет и лаурил) является их способность отмывать нефтяные пленки не только с их краев, но и с их прорывов вдоль всей поверхности. После этого разорванная нефтяная пленка стягивается в капли и удаляется с поверхности твердого тела в соответствии с описанным выше известным механизмом. Возникновение таких прорывов вдоль нефтяной пленки при ее контакте с водным раствором ПАВ продемонстрировано на рисунке 4.3 на примере 0,5% раствора сульфонола при двух температурах.

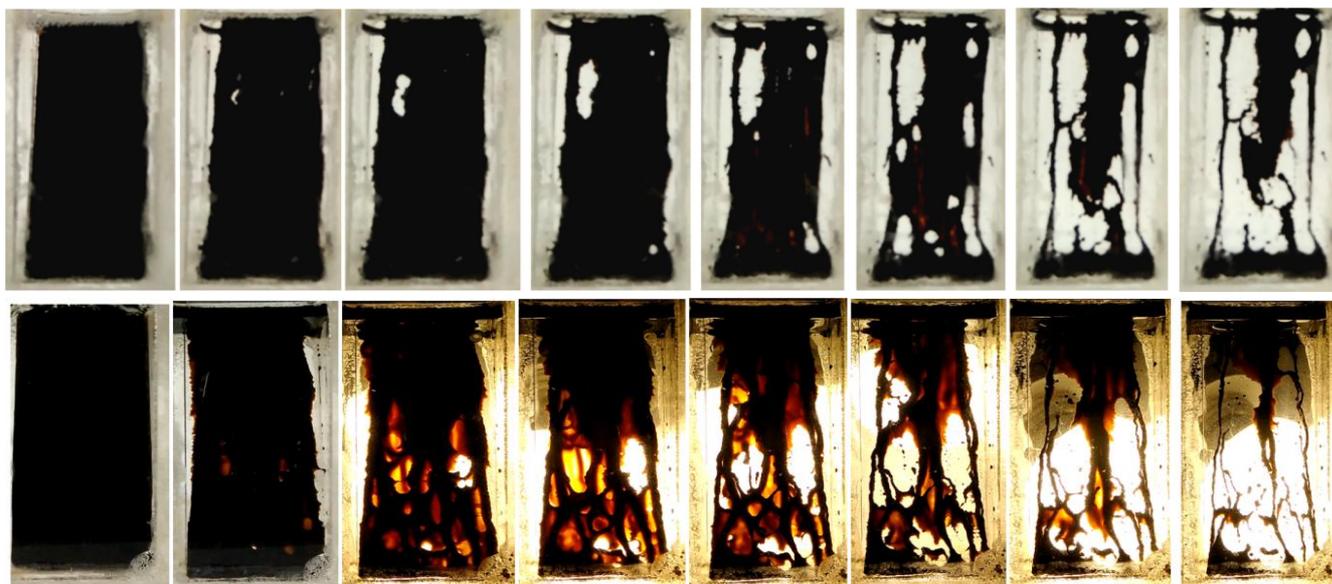


Рисунок 4.3 Фото последовательного изменения состояния нефтяной пленки из высоковязкой нефти после ее помещения в раствор ПАВ на примере 0,5 % раствора сульфонола на модели пластовой воды №2: сверху – в течение 20 мин при $T=25^{\circ}\text{C}$; внизу – в течение 3,5 мин при $T=55^{\circ}\text{C}$. С целью лучшей визуализации процесса в данном эксперименте использован образец нефти с вязкостью в 2 раза выше, чем на рисунках в главе 3

Следующий факт, который учитывался при выяснении механизма моющего действия высокоэффективных ПАВ, это наличие индукционного периода t , в течение которого отмыва нефтяной пленки практически не происходит, то есть значение степени её отмыва $j \approx 0$ – рисунок 4.4.

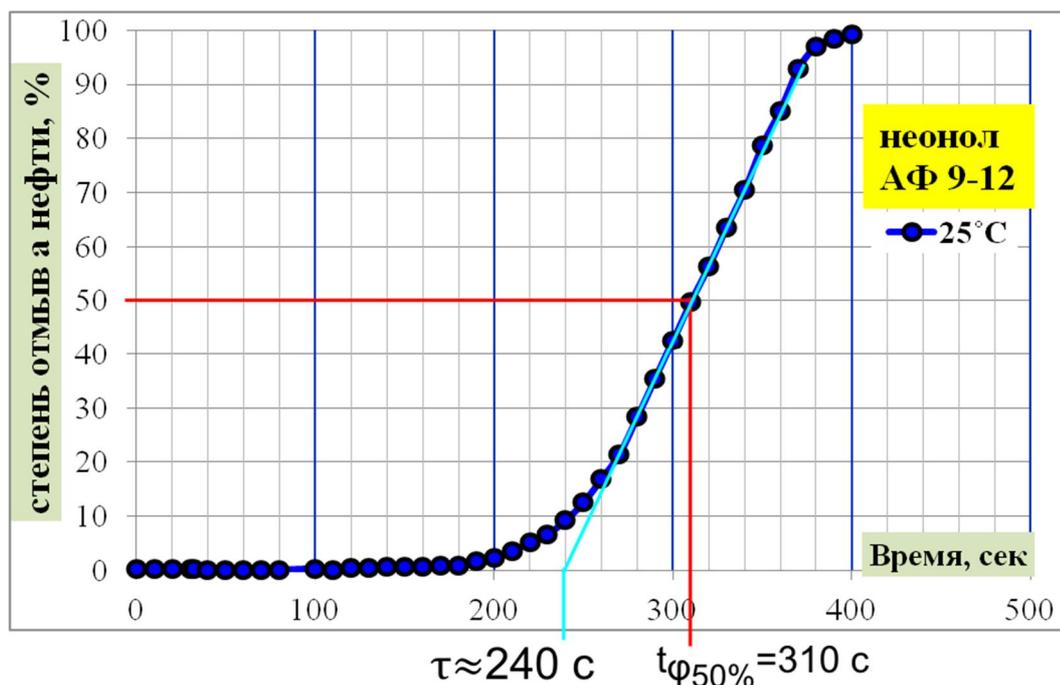


Рисунок 4.4 Наличие индукционного времени t на кинетике отмыва пленки нефти и его определение

Наличие времени t фактически указывает на то, что для начала моющего действия (прорыва пленки нефти) молекулы ПАВ должны преодолеть некий потенциальный барьер. Следовательно, моющее действие водных растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам является некоторым активационным процессом. Примерами таких активационных процессов являются все явления переноса в жидкостях (диффузия, электропроводность, вязкое трение). В частности, для температурной зависимости коэффициента динамической вязкости жидкости (η) справедливо соотношение Аррениуса-Френкеля [152]:

$$\eta = B \exp(E_m/RT), \quad (4.2)$$

где $R=8,314$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная; E_m – энергия активации вязкого течения в данной жидкости. Энергия E_m – это минимальная энергия, необходимая молекулам и частицам жидкости для преодоления потенциального барьера сил взаимодействия с ближайшим окружением и перемещения их на новое положение равновесия. Поэтому величина E_m определяется межмолекулярными и межчастичными взаимодействиями, а также микроструктурной упорядоченностью в жидкости при сдвиговых деформациях.

По аналогии с (4.2), представим температурную зависимость моющего действия «М» водных растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам в виде:

$$M = V_M \cdot \exp(E_M/RT), \quad (4.3)$$

где E_M – энергия активации моющего действия.

Отметим, что уравнение (4.3) было ранее использовано в [80] при получении уравнения моющего действия при стирке тканей. Причем на основании ГОСТ на моделирование процесса стирки тканей, за «М» в [80] было принято изменение содержания загрязнений на ткани за конкретное время (20мин).

В нашей работе в качестве «М» в уравнении (4.3) для процесса отмыва нефтяных пленок растворами ПАВ был использован безразмерный кинетический параметр

$$M = (t - t_0) / \varphi t_0, \quad (4.4)$$

где t – время (сек), через которое достигается степень отмыва нефтяной пленки $\varphi = 0, 1$; $t_0 = 1$ сек – нормировочный коэффициент для обеспечения безразмерности параметра M ; t – индукционный период, в течение которого $\varphi \approx 0$.

Комбинируя уравнения (4.3) и (4.4), получаем после логарифмирования и введения параметра $A = \ln V_M$ уравнение моющего действия ПАВ в виде:

$$\ln M = \ln[(t - t_0) / \varphi t_0] = E_M / RT + A. \quad (4.5)$$

Из (4.5) получаем уравнение для расчета кинетических зависимостей в виде:

$$t = \tau + \varphi t_0 \cdot \exp(E_M / RT + A), \quad (4.6)$$

где t – время, через которое достигается степень отмыва нефтяной пленки, равная $\varphi = 0, 1$. Как видим, полученное уравнение является трехпараметрическим, то есть кинетика моющего действия ПАВ определяется значениями трех параметров:

- 1) энергии активации моющего действия E_M ,
- 2) индукционного времени t ;
- 3) значением $A = \ln V_M$, где V_M – предэкспоненциальный множитель в (4.3).

4.3 Проверка корректности полученного аналитического уравнения для моющего действия на примере растворов неолола АФ 9-12 на дистиллированной воде

Согласно уравнению (4.5), каждой кинетической кривой моющего действия водного раствора ПАВ будет соответствовать только одно вполне определенное значение энергии активации $E_M = \text{const}$ лишь в том случае, если при $T = \text{const}$ будет справедливо также условие

$$\ln M = \text{const} \quad (4.7)$$

Представленные в таблице 4.2 результаты расчетов значений $\ln M$ для 0,5% раствора неолола на дистиллированной воде демонстрируют справедливость условия (4.7) при $\varphi = 0,2, 0,8$ с погрешностью менее 1%.

Таблица 4.2 Значения $\ln M = \ln[(t-t)/\varphi t_0]$, рассчитанные по кинетикам отмыва пленок нефти 0,5% растворами неолола на дистиллированной воде при различных температурах (смотри рисунок 3.2.1)

Т°С	Значения $\ln M$ при степени отмыва j							М среднее	Погрешность М, %
	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8		
25	5.27	5.25	5.19	5.15	5.11	5.09	5.07	5.16	0.6
35	4.83	4.92	4.94	4.84	4.88	4.83	4.81	4.86	0.4
50	4.32	4.42	4.44	4.36	4.27	4.25	4.25	4.33	0.7
65	3.91	3.91	3.86	3.91	3.93	3.94	3.88	3.91	0.3
75	3.56	3.51	3.56	3.53	3.40	3.40	3.40	3.48	0.8

Таким образом, с погрешностью менее 1%, каждой кинетической кривой моющего действия водного раствора ПАВ при данной температуре T соответствует одно вполне определенное значение энергии активации E_M .

Дальнейшие исследования показали, что кинетические кривые отмыва нефтяных пленок растворами ПАВ описываются уравнением (4.5) с одними и теми же значениями E_M и A не только при данной температуре, а фактически во всем изученном температурном интервале (25°С-75°С). На данный вывод указывает хорошая спрямляемость кинетик взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками в переменных $\ln[(t-t)/\varphi t_0]$ и $1/T$, что продемонстрировано на

рисунке 4.5 при $\varphi=0,2-0,8$ на примере растворов неанола на дистиллированной воде. Как видим, в данном случае достоверность R^2 линейной аппроксимации зависимости средних значений $\ln[(t-t)/\varphi t_o]$ от $1/T$ высока и составляет 0,983.

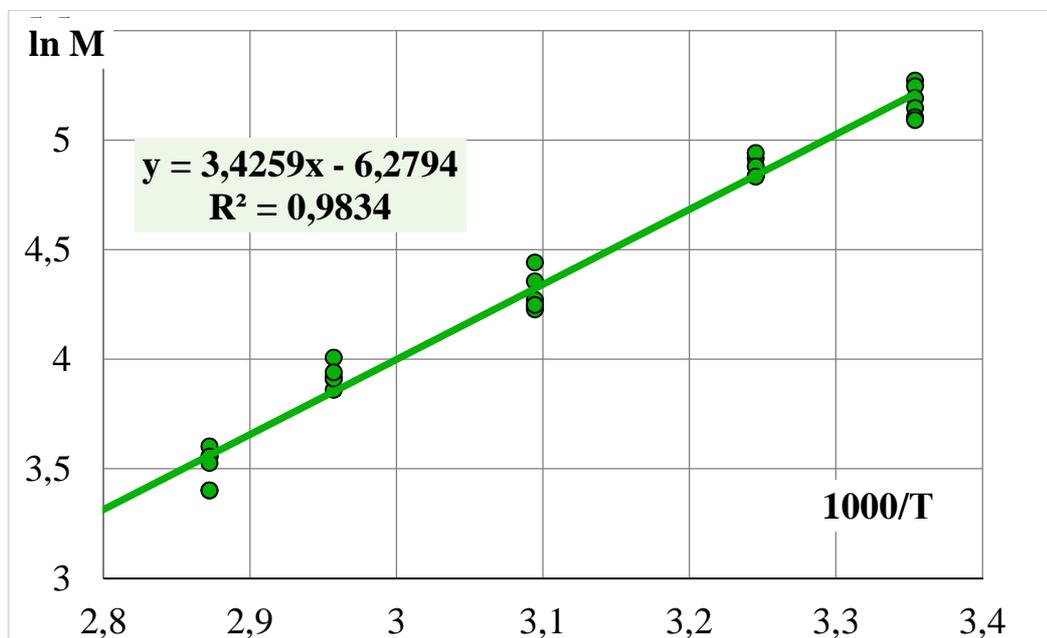


Рисунок 4.5 Зависимость $\ln[(t-t)/\varphi t_o]$ от $1/T$ для моющего действия 0,5% растворов неанола на дистиллированной воде, построенная по данным таблицы 4.2. Приведено также уравнение линии тренда данной зависимости и достоверность R^2 ее линейной аппроксимации.

На рисунке 4.5 приведено также уравнение линейной линии тренда полученной зависимости, в котором

$$y = \ln M; \quad x = 10^3/T; \quad \text{коэффициент } k = 3,425 \text{ при «x» равен } E_M \cdot 10^{-3}/R. \quad (4.8)$$

Из (4.8) находим значение E_M для моющего действия 0,5% растворов неанола на дистиллированной воде с 1% погрешностью ($\pm 0,3$ кДж/моль):

$$E_M = kR \cdot 10^3 (\text{Дж/моль}) = 3,425 \cdot 8,314 (\text{кДж/моль}) = 28,5 (\text{кДж/моль}). \quad (4.9)$$

Далее, для расчета кинетик моющего действия 0,5% растворов неанола на дистиллированной воде на основании (4.6) и уравнения на рисунке 4.5 получаем уравнение

$$t = \tau + \varphi t_o \cdot \exp(3,425 \cdot 10^3/T - 6,279). \quad (4.10)$$

На рисунке 4.6 показано, что экспериментальные кинетические кривые отмыва нефтяных пленок растворами неанола в температурном интервале 25°C–75°C достаточно хорошо описываются уравнением (4.10).

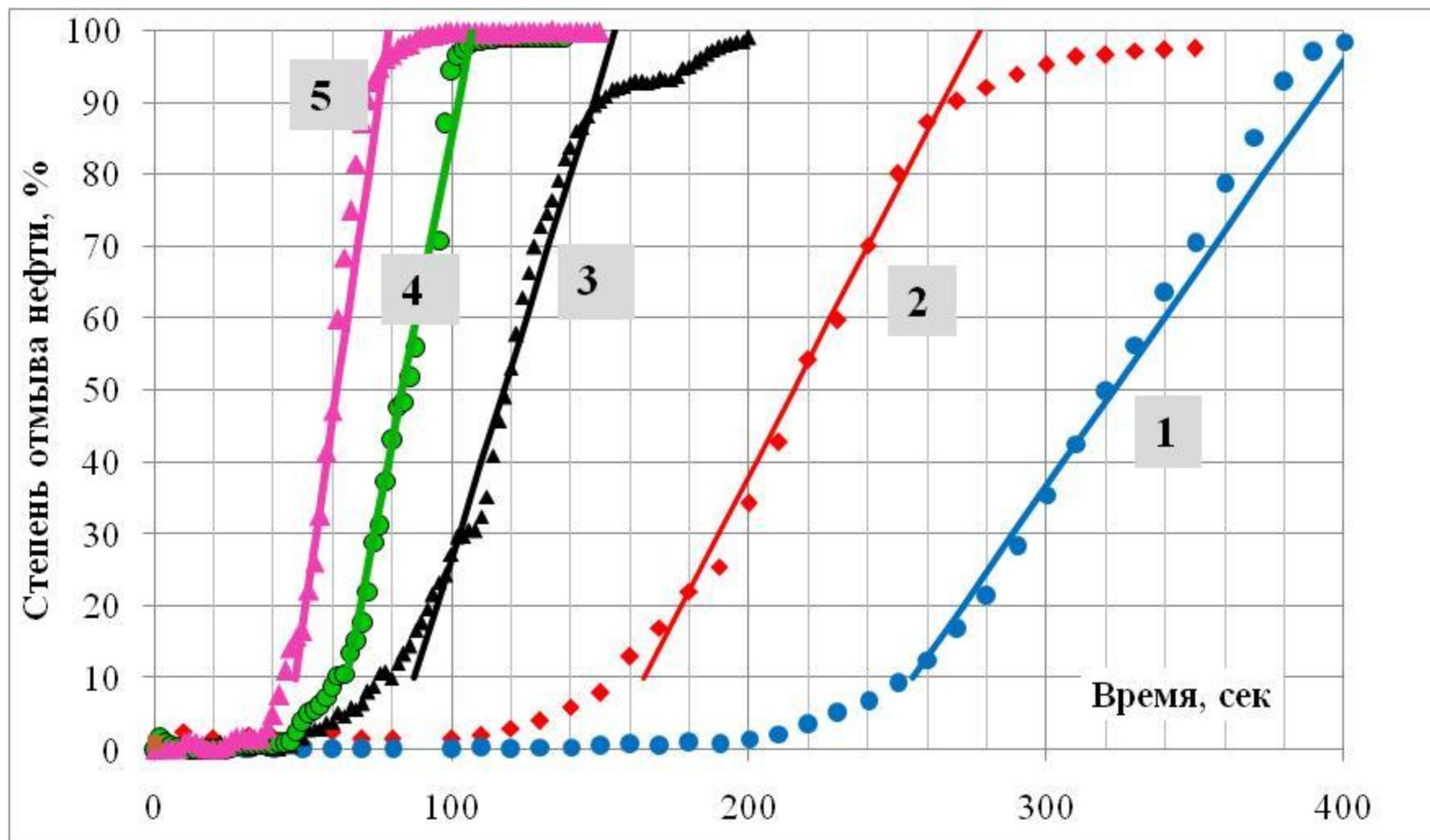


Рисунок 4.6 Сопоставление кинетик отмыва нефти с поверхности стеклянной пластины 0,5% раствором **неона** на дистиллированной воде, полученных экспериментально (точки) и рассчитанных по уравнению (4.10) (линии), при температурах: 1- 27°C; 2- 35°C; 3- 50°C; 4- 65°C; 5- 75°C

При расчетах кинетик моющего действия на рисунке 4.6 по уравнению (4.10) в качестве третьего параметра моющего действия – индукционного времени t , использовались его экспериментальные значения.

В ходе дальнейшего анализа полученных данных было установлено, что это время является линейной функцией от вязкости нефти, использовавшейся для получения нефтяных пленок (рисунок 4.7).

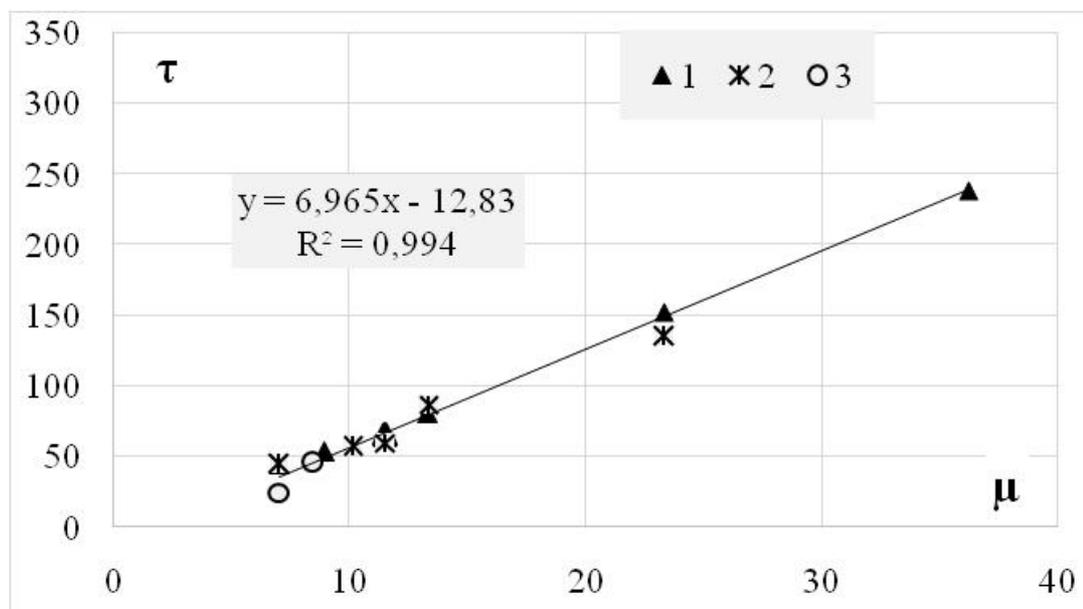


Рисунок 4.7 Линейная зависимость от вязкости нефти значений t при отмыве пленок из образцов нефти Западно-Салымского (1-2) и Муравленковского месторождений (3) при различных температурах 0,5 % раствором неолола на дистиллированной воде (1 и 3) и модели пластовой воды №2 (2)

На основании линейной зависимости t от μ нефти и уравнения (4.2) для вязкости нефти получаем уравнение для t :

$$t = a \cdot \exp(E_m/RT) + C. \quad (4.11)$$

Таким образом, время t , через которое фактически начинается процесс отмыва нефтяных пленок, определяется неким активационным процессом с энергией активации, равной E_m – энергии активации сдвиговых деформаций в нефти. В таком случае возникает вопрос о соотношении значений энергий активации E_m и E_M для моющего действия водных растворов ПАВ. Для ответа на данный вопрос было проведено сопоставление зависимостей $\ln M$ и $\ln m$ от $1/T$ на примере образцов нефтей двух месторождений (рисунок 4.8).

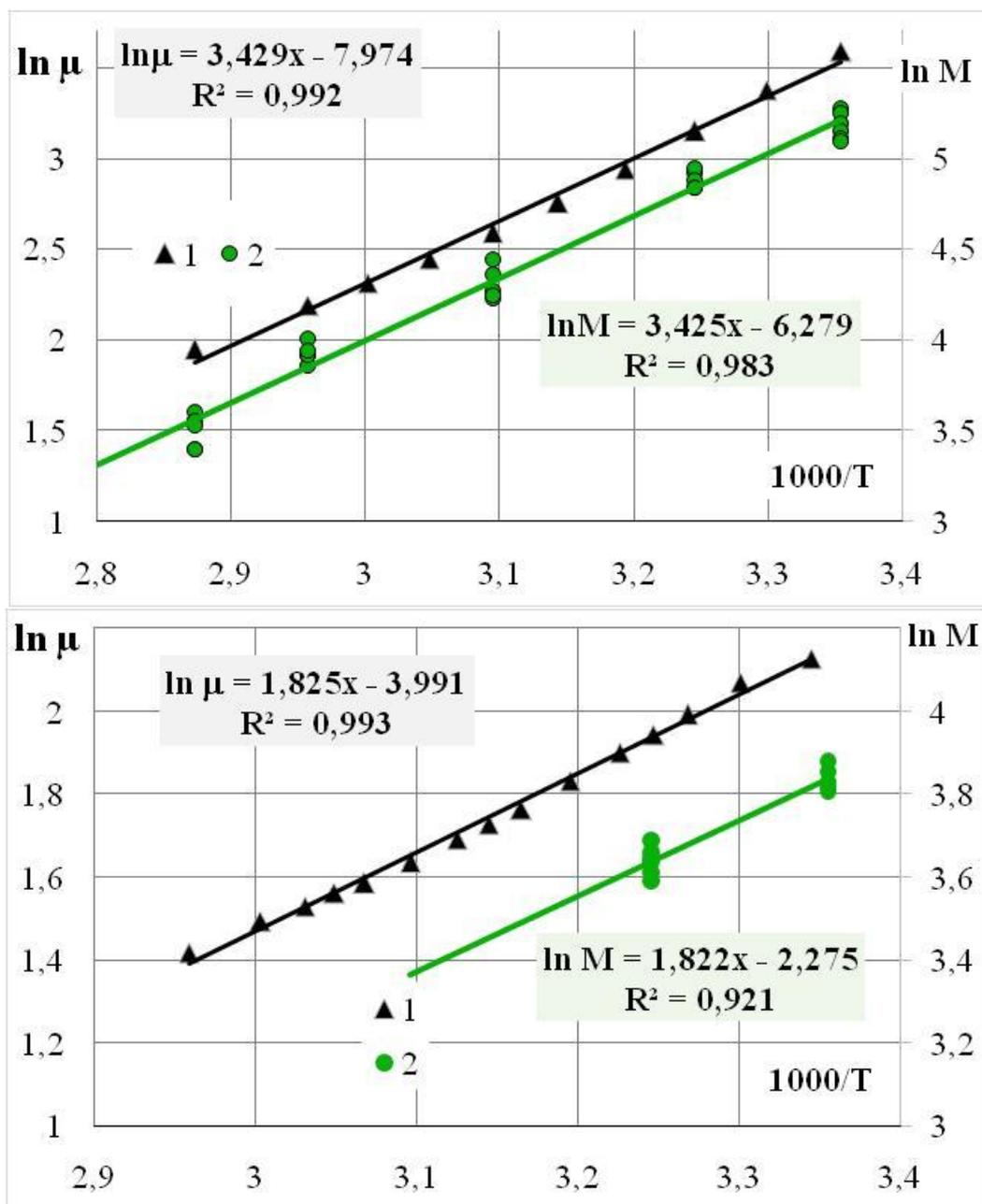


Рисунок 4.8 Сопоставление зависимостей $\ln M$ и $\ln(\eta)$ мПа·сек) от $1000/T(K)$ для образцов нефти Западно-Салымского (вверху) и Муравленковского (внизу) месторождений. Приведены также уравнения и достоверности R^2 их линейной аппроксимации

Как видим, зависимости $\ln M$ и $\ln \eta$ от $1/T(K)$ для обоих образцов нефтей с достоверностью R^2 не ниже 0,9 аппроксимируются линейными линиями тренда. Причем различия коэффициентов «к» при «х» их уравнений, а также найденные по ним значения энергии E_M и E_η составляют менее 1% и не превышают погрешности их экспериментального определения – таблица 4.3.

Таблица 4.3 Сопоставление значений E_{μ} , E_M на примере образцов нефтей Западно-Салымского и Муравленковского месторождений

Параметр		Западно-Салымская нефть	Муравленковская нефть
Уравнения для	lnM	3,425x-6,279	1,822x-2,275
	lnm	3,429x-7,974	1,825x-3,991
Коэффициент «k» при «x» в уравнении для	lnM	3,425	1,822
	lnm	3,429	1,825
Энергии активации, кДж/моль	E_M ,	28,48	15,15
	E_{μ} ,	28,51	15,17
Различие значений E_{μ} и E_M , %		0,1	0,2

Достоверность R^2 определения E_M для моющего действия водного раствора ПАВ в случае пленок из нефти Муравленковского месторождения ниже по той причине, что аппроксимация для них ведется по данным лишь при двух температурах (но по 8 почти совпадающим точкам при каждой температуре). Из-за низкой вязкости этой нефти оказалось проблематичным исследовать моющее действие растворов ПАВ на примере ее пленок при высокой температуре, так как даже при 25°C их полный отмыв достигался уже через 100 сек (рисунок 4.9).

На рисунке 4.9 на примере пленок из двух нефтей показано, что представленные в таблице 4.3 уравнения позволяют с хорошей точностью рассчитывать кинетики их отмыва.

Выявленное с высокой точностью совпадение значений энергии активации E_M и E_{μ} , полученных на основании двух принципиально разных методик эксперимента на примере взаимодействия 0,5% раствора неонала на дистиллированной воде с плёнками из двух образцов нефтей с различными значениями E_M :

подтверждает достоверность полученного аналитического уравнения (4.6) для кинетики моющего действия растворов ПАВ и возможности оценки по нему энергии активации моющего действия с погрешностью не более 1%;

отражает реальную физико-химическую сущность моющего действия исследуемого раствора ПАВ и указывает, что во время моющего действия

нефтяные пленки подвергаются сдвиговым деформациям со стороны водных растворов.

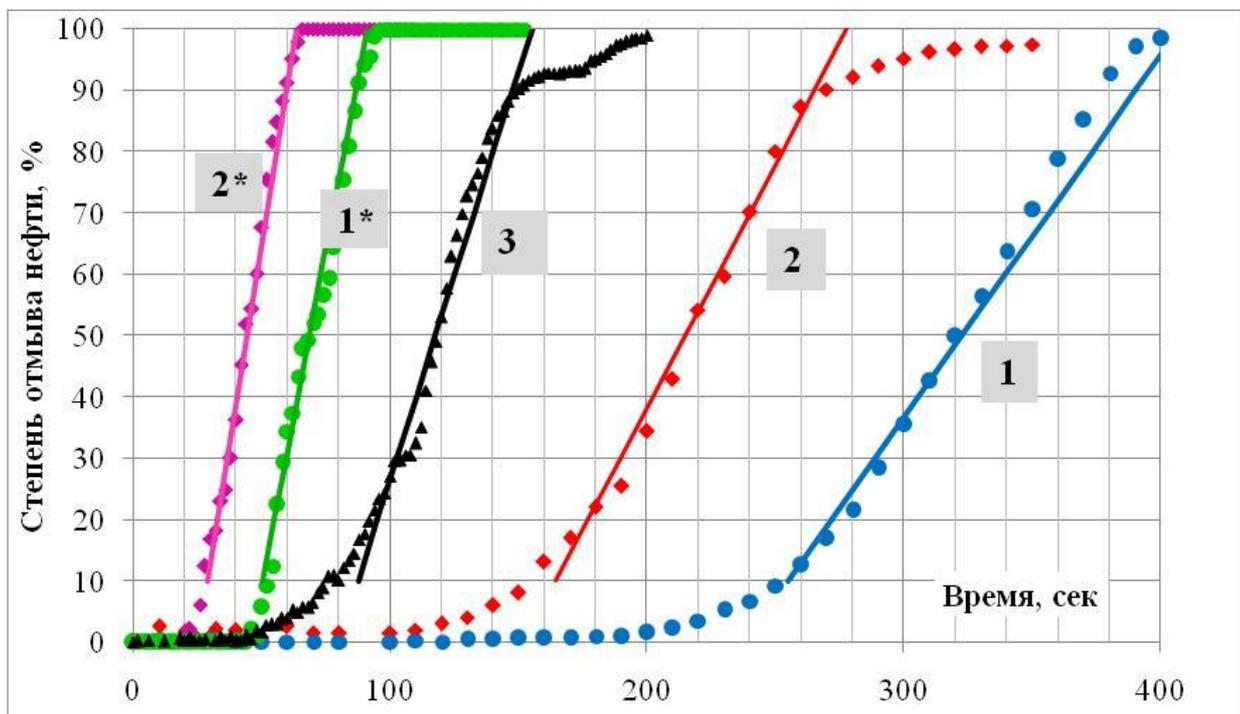


Рисунок 4.9 Кинетики отмыва 0,5% растворами неонала на дистиллированной воде пленок из нефти Западно-Салымского (1-3) и Муравленковского (1*, 2*) месторождений при температурах 27°C (1, 1*) и 35°C (2, 2*) и 50°C (3)

4.4 Сопоставление термодинамических и кинетических параметров моющего действия разных водных растворов по отношению к нефтяным пленкам

Было установлено, что кинетические кривые отмыва нефтяных пленок водными растворами ПАВ хорошо удовлетворяют уравнениям (4.5) - (4.6) не только в случае неонола, но и в случае всех других исследованных в данной работе высокоэффективных ПАВ – сульфонола, ос-20, лаурета и лаурила. Данный вывод подтверждается тем, что кинетические кривые моющего действия и этих ПАВ с достоверностью R^2 не менее 0,9 в переменных $\ln[(t-t_0)/\varphi t_0]$ и $1/T$ аппроксимируются линейными линиями тренда, что подтверждают приведенные на рисунках 4.10–4.13 примеры. А в таблице 4.4 приведены найденные для 0,5% растворов данных ПАВ на дистиллированной воде уравнения кинетик их моющего действия, а также значения соответствующих им энергий E_M .

Таблица 4.4 Сопоставление вида уравнений (4.5) и его параметров для 0,5% растворов ПАВ на дистиллированной воде, рассчитанных по кинетическим кривым на рисунках 4.5, 4.10, 4.12

ПАВ	Уравнение для $\ln M$	A	E_M , кДж/моль
неонол	$3,425 x - 6,279$	-6,3	$28,5 \pm 0,3$
ос-20	$4,7 x - 10,2$	-10,2	$39,1 \pm 0,4$
лаурил	$6,5 x - 15,0$	-15	$54,0 \pm 0,5$
лаурет	$6,47 x - 15,7$	-15,7	$54,5 \pm 0,5$
сульфонол	$6,5 x - 15,9$	-15,9	$54,0 \pm 0,5$

Как видим, среди исследованных 0,5% растворов ПАВ на дистиллированной воде минимальным значением энергии активации E_M обладает неонол, у второго неионогенного исследованного ПАВ – ос-20 эта энергия примерно в 1,4 раза больше, а у всех исследованных анионных ПАВ (сульфонола, лаурила и лаурета) значения E_M практически одинаковы и почти в 2 раза больше, чем у неонола.

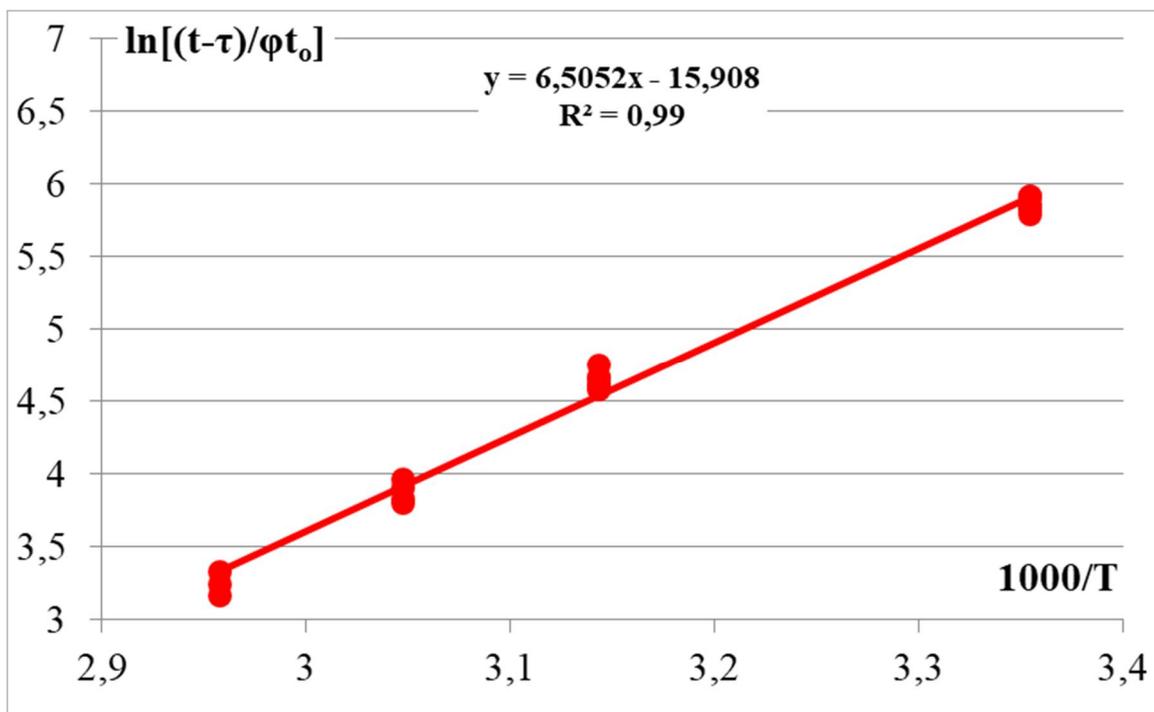


Рисунок 4.10 Спрямолинейность кинетик отмыва нефтяных пленок 0,5% растворами сульфанола на дистиллированной воде в переменных $\ln[(t - \tau)/\phi t_0]$ и $1000/T$ с достоверностью $R^2=0,99$

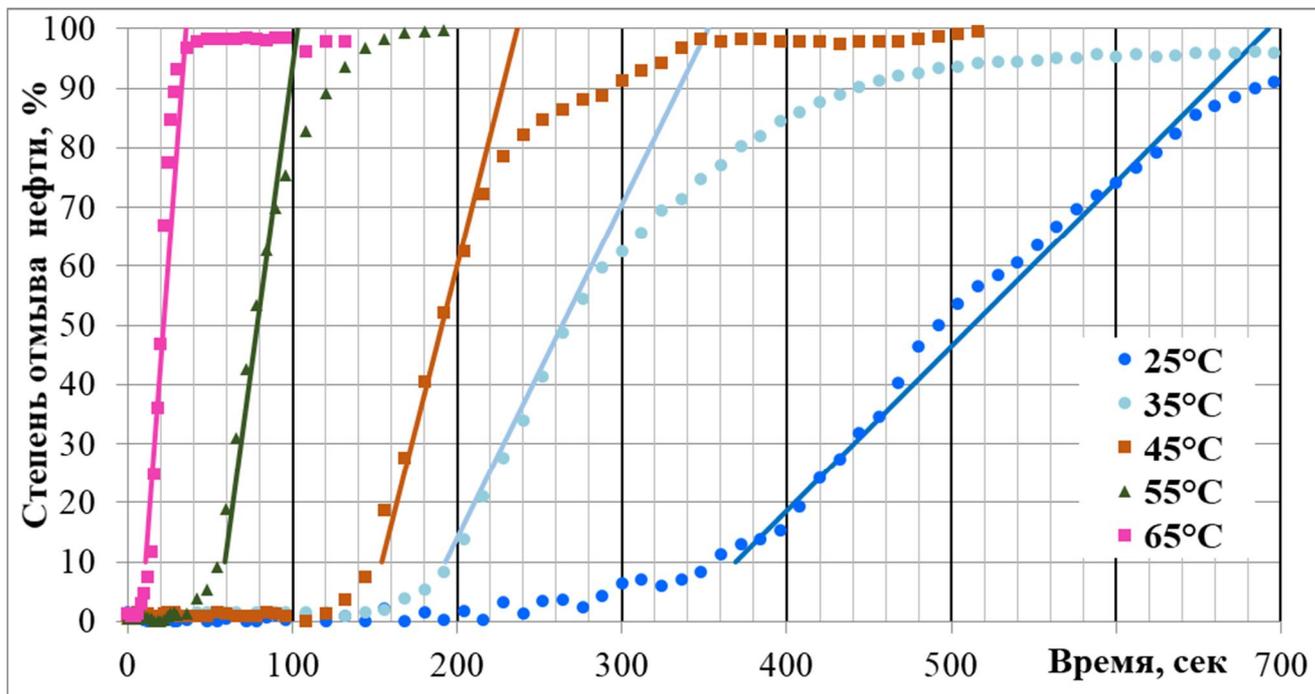


Рисунок 4.11 Сопоставление кинетик отмыва нефти с поверхности стеклянной пластины 0,5% раствором сульфанола на дистиллированной воде при температурах 25-65°C, полученных экспериментально (точки) и рассчитанных по уравнению (4.6) (линии) по приведенным в таблице 4.4 параметрам

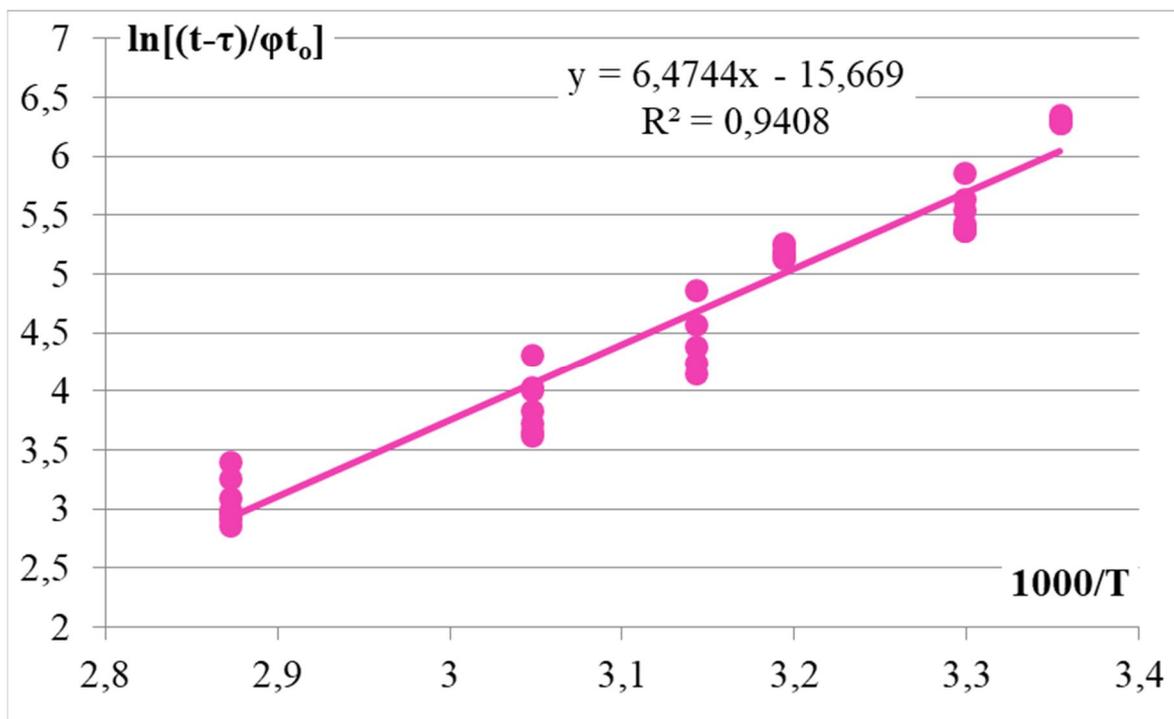


Рисунок 4.12 Спрямолинейность кинетик отмыва нефтяных пленок 0,5% растворами лаурета на дистиллированной воде в переменных $\ln[(t - \tau)/\phi t_0]$ и $1000/T$ с достоверностью $R^2=0,94$

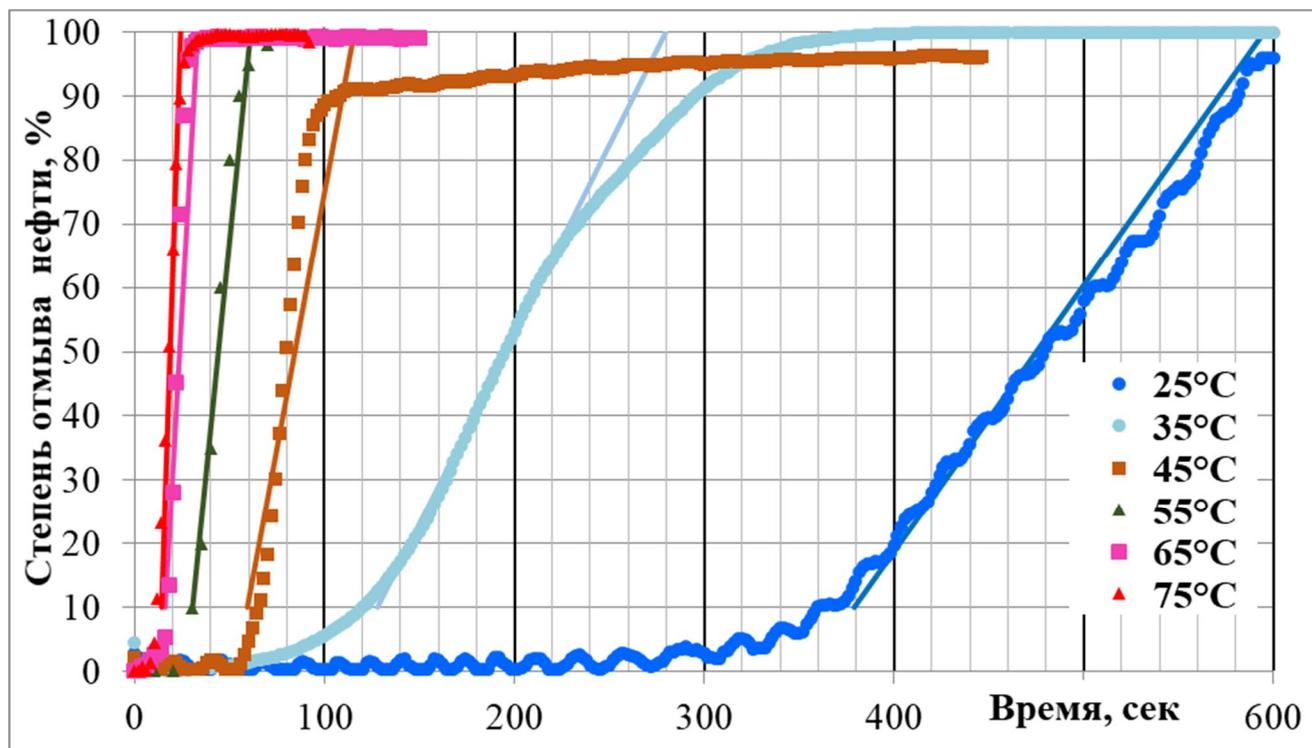


Рисунок 4.13 Сопоставление кинетик отмыва нефти с поверхности стеклянной пластины 0,5% раствором лаурета на дистиллированной воде при температурах 25-75°C, полученных экспериментально (точки) и рассчитанных по уравнению (4.6) (линии) по приведенным в таблице 4.4 параметрам

Таблица 4.5 демонстрирует влияние состава воды на величину E_M на примере 0,5% растворов неонола, приготовленных на этой воде. Как видим, повышение минерализации воды приводит к увеличению E_M этого ПАВ почти в 2 раза, практически до уровня, свойственного 0,5% растворам АПАВ на дистиллированной воде (таблица 4.4). Причем для этого достаточно наличия в воде всего 0,5% NaCl. Влияние дальнейшего повышения минерализации воды, а также введения в воду солей жесткости на E_M водных растворов неонола оказывается порядка точности определения этого параметра.

Таблица 4.5 *Параметры моющего действия 0,5% растворов неонола на воде разного состава, рассчитанных по кинетическим кривым на рисунках 4.5, 4.14, 4.17*

Растворитель	Уравнение для М	к	А	E_M , кДж/моль
дистиллированная вода	$3,425 x - 6,279$	3,425	-6,279	28,5
0,5% NaCl	$6,36 x - 16,1$	6,36	-16,1	52,9
1,5% NaCl	$6,31 x - 15,4$	6,31	-15,4	52,5
модельная вода 1	$6,27 x - 15,4$	6,27	-15,4	52,1
модельная вода 2	$6,37 x - 15,5$	6,37	-15,5	53,0

Сопоставление влияния состава воды на величину E_M для 0,5% растворов различных ПАВ, рассчитанного по кинетическим кривым, представленным на рисунках 4.5, 4.10, 4.12, 4.14, 4.17 приведено в таблице 4.6.

Таблица 4.6 *Влияние состава водного растворителя на параметры моющего действия 0,5% растворов ПАВ, рассчитанных по кинетическим кривым на рисунках 4.5, 4.10, 4.12, 4.14, 4.17*

ПАВ	Растворитель	Уравнение для М	А	Е, кДж/моль
неонол	дистиллированная вода	$3,44 x - 6,3$	-6,3	28,6
	модельная вода 1	$6,27 x - 15,4$	-15,4	52,1
	модельная вода 2	$6,37 x - 15,5$	-15,5	53,0
сульфонол	дистиллированная вода	$6,5 x - 15,9$	-15,9	54,0
	модельная вода 1	$9,13 x - 23,0$	-23	75,8
ос-20	дистиллированная вода	$4,7 x - 10,2$	-10,2	39,1
	модельная вода 2	$4,94 x - 9,6$	-9,6	38,7
лаурет	дистиллированная вода	$6,47 x - 15,7$	-15,9	54,5
	модельная вода 1	$7,57 x - 18,6$	-18,6	62,9

Данные на рисунках 4.14–4.18 на примере 0,5% растворов неолола и лаурета на модели воды №1 и №2 демонстрируют, что кинетические кривые отмыва ими нефтяных пленок в температурном интервале 35°C–75°C, как и в случае растворов на дистиллированной воде, хорошо описываются уравнением (4.6) с одними и теми же значениями E_M и A , приведенными в таблице 4.6.

Как видим, повышение минерализации воды приводит к увеличению E_M у всех исследованных ПАВ, причем в наибольшей степени, почти в 2 раза, у неолола, примерно в 1,5 раза у сульфонола, минимальное изменение E_M выявлено у ос-20. Выявленный эффект полностью соответствует хорошо известному факту, что стирка тканей моющими средствами в жесткой воде ухудшается. Его причиной является снижение моющего действия самой воды, на которой готовятся растворы ПАВ (раздел 3.3.1). В следующем разделе будет показано, что причиной снижения моющего действия водных растворов ПАВ является также зависимость размеров мицелл ПАВ от состава воды.

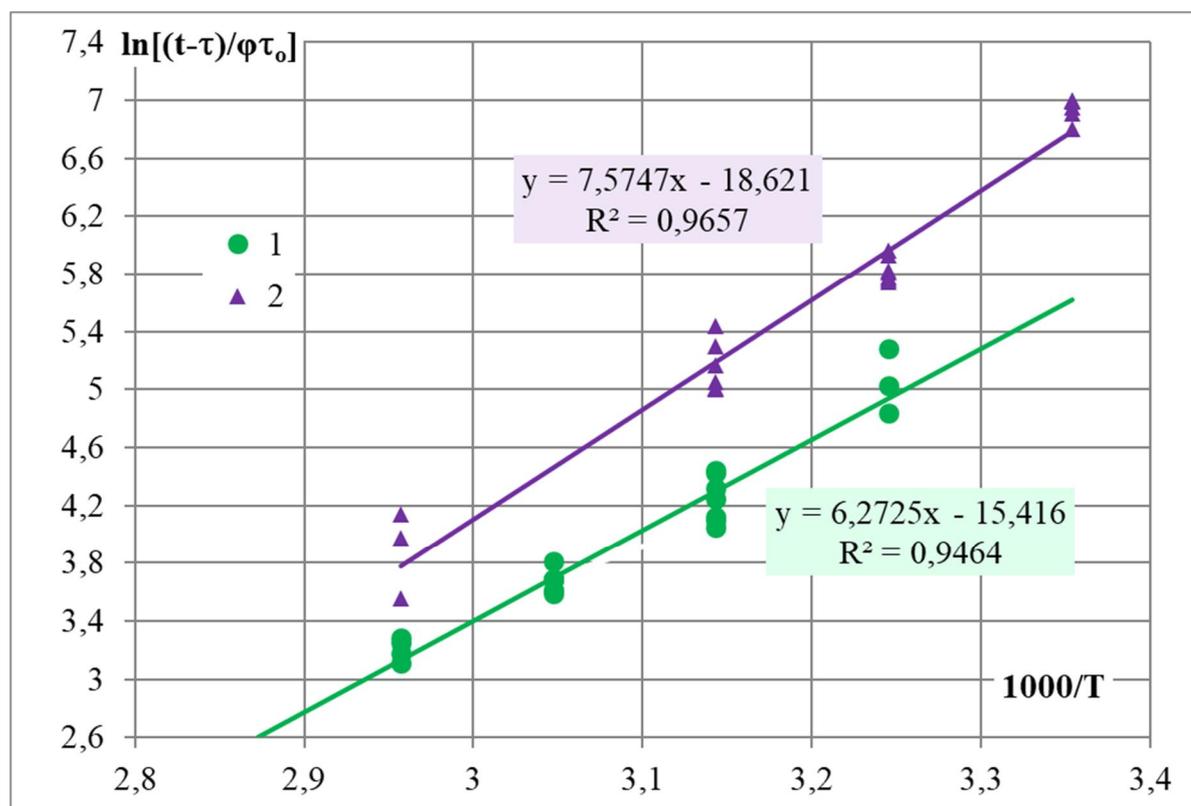


Рисунок 4.14 Спрямляемость кинетик отмыва нефтяных пленок 0,5% растворами неолола (1) и лаурета (2) на модели пластовой воды №1 в переменных $\ln[(t - t_0)/\phi t_0]$ и $1000/T$

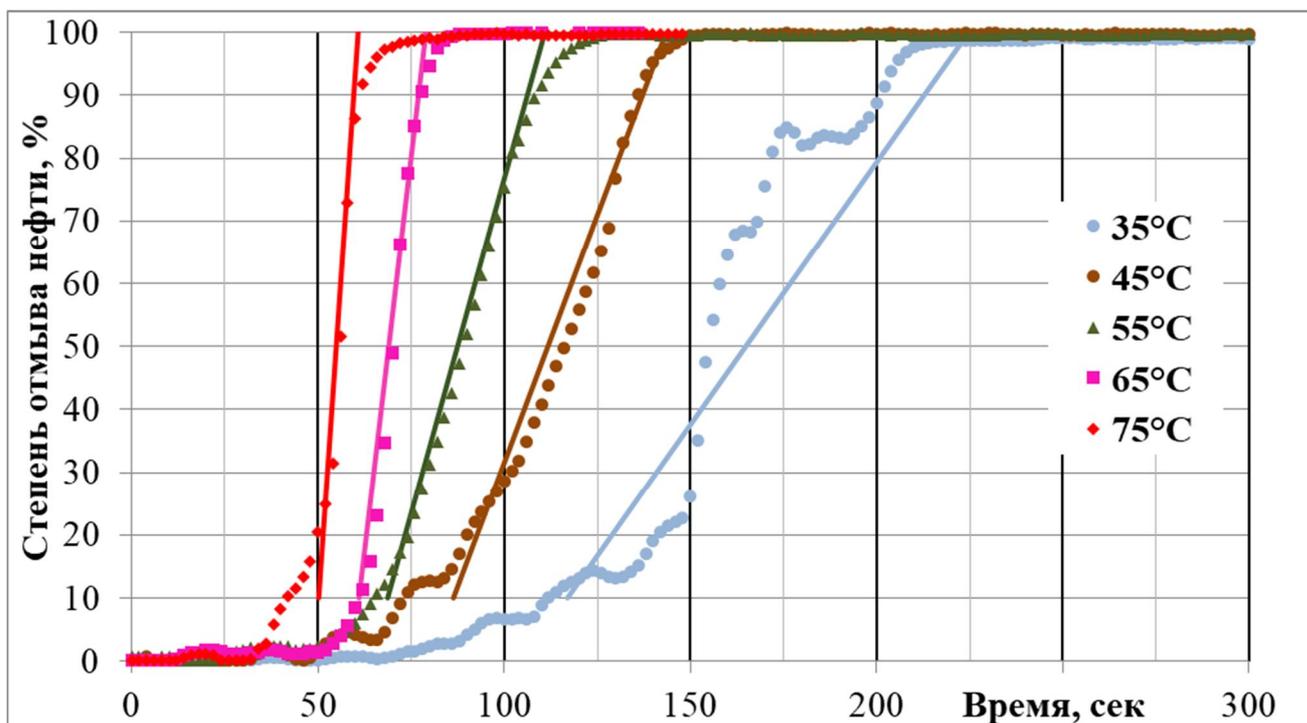


Рисунок 4.15 Сопоставление экспериментальных (точки) и рассчитанных по уравнению (5) при $E=51,7$ кДж/моль и $A=15,4$ (линии) кинетик отмыва нефти с поверхности стеклянной пластины 0,5% растворов неанола на модели воды №1 при температурах: 35-75°C.

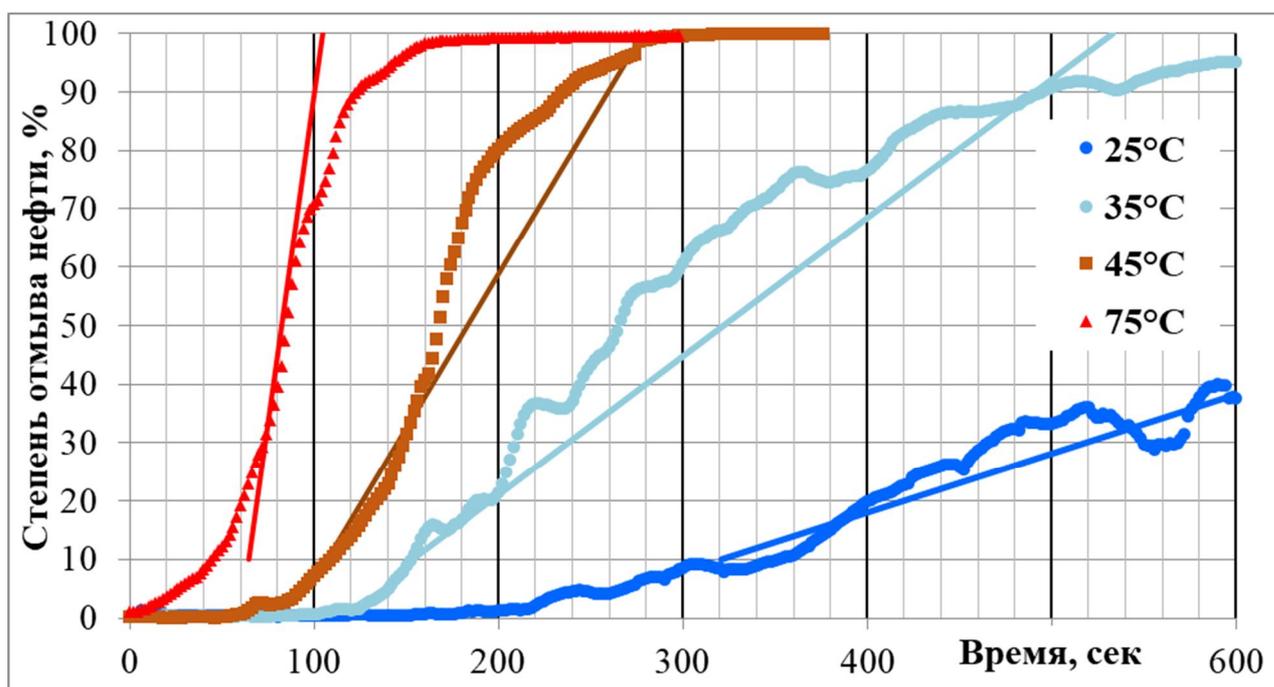


Рисунок 4.16 Сопоставление кинетик отмыва нефти с поверхности стеклянной пластины 0,5% водным раствором лаурета на модели воды №1 при температурах 25-75°C, полученных экспериментально (точки) и рассчитанных по уравнению (4.5) (линии) по приведенным в таблице 4.3 параметрам

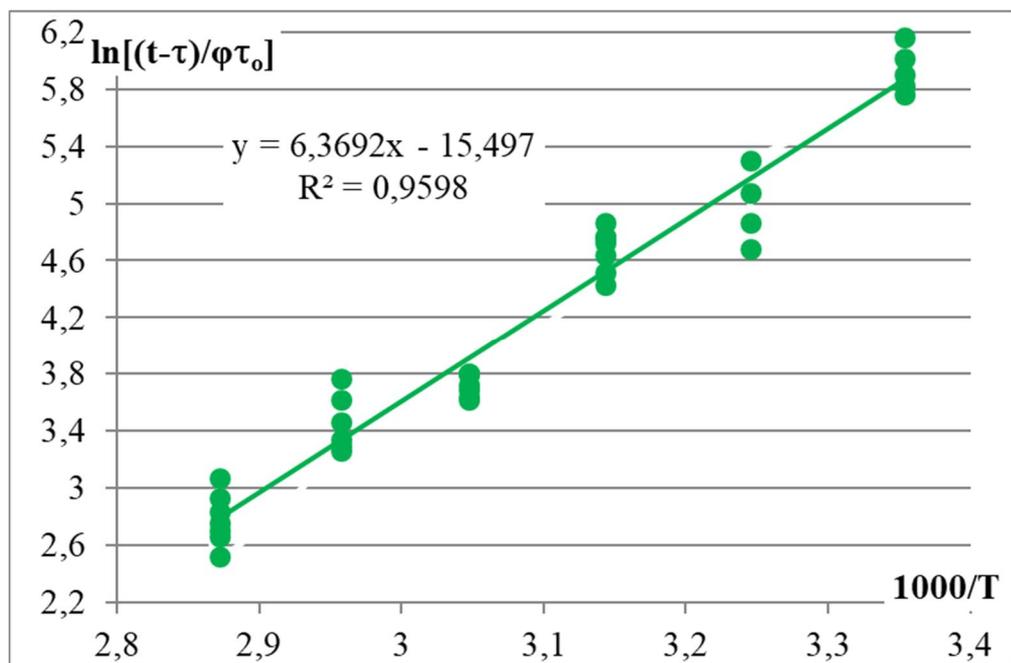


Рисунок 4.17 Спрямолинейность кинетик отмыва нефтяных пленок 0,5% растворами неанола на модели пластовой воды №2 в переменных $\ln[(t - \tau)/\varphi\tau_0]$ и $1000/T$

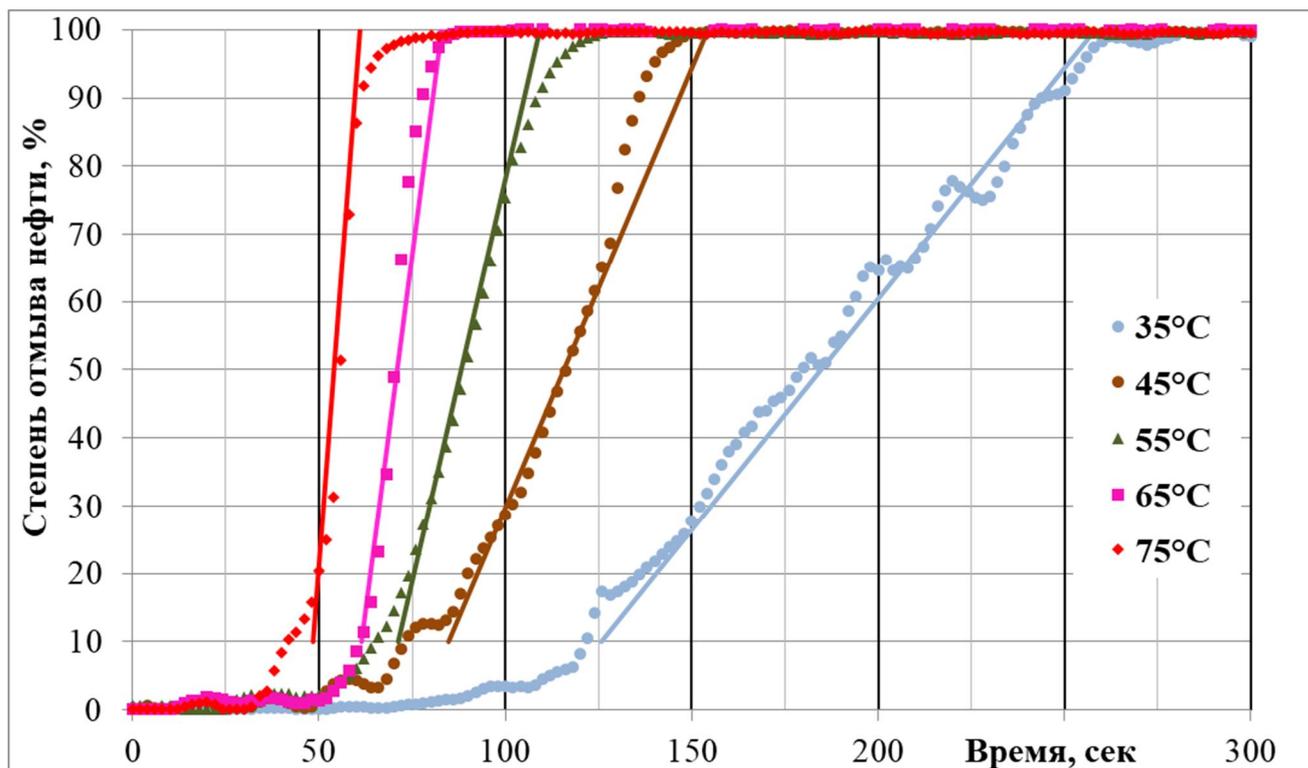


Рисунок 4.18 Сопоставление кинетик отмыва нефти с поверхности стеклянной пластины 0,5% водным раствором неанола на модели воды №2 при температурах 35-75°C, полученных экспериментально (точки) и рассчитанных по уравнению (4.5) (линии) по приведенным в таблице 4.3 параметрам

4.5 Корреляция между размерами мицелл ПАВ в водных растворах с величиной энергии активации E_M их моющего действия

Как уже отмечалось выше, наличие для каждого водного раствора высокоэффективного ПАВ вполне определенной энергии активации их моющего действия E_M говорит о том, что для начала моющего действия частицы ПАВ должны преодолеть некий потенциальный барьер. Достаточно очевидно, что этим барьером является межфазный слой на границе раздела водный раствор-нефть. Поэтому значения E_M фактически определяются способностью частиц ПАВ проникать внутрь нефтяной плёнки, вызывая в дальнейшем её прорыв и зависят от целого ряда факторов. Основными факторами являются вязкость нефти, использованной для приготовления пленок и размер мицелл ПАВ, зависящий в свою очередь от целого ряда свойств данного ПАВ: его типа, химической структуры молекулы, растворимости в воде и нефти, критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Поэтому, если взаимодействие водных растворов ПАВ с нефтяными пленками действительно обусловлено проникновением их частиц внутрь нефтяной пленки, то должна наблюдаться корреляция значений E_M с вязкостью нефти и размерами этих частиц (молекулы, мицеллы, ассоциаты), поскольку чем крупнее эти частицы, тем больший потенциальный барьер они должны преодолеть для этого (сила вязкого трения пропорциональна диаметру частиц и вязкости жидкости).

Взаимосвязь параметров моющего действия с вязкостью нефти показана в разделе 4.3. А для выявления влияния на эти параметры размеров частиц ПАВ, рассмотрим примеры распределения их частиц по размерам в водных растворах двух разных составов, полученные с помощью лазерного анализатора Zetatrac по описанной в разделе 2.2 методике (рисунок 4.19).

Сопоставление найденных размеров мицелл ПАВ в водных растворах на рисунке 4.19 со значениями E_M в таблицах 4.4 и 4.6 выявляют достаточно четкую корреляцию между этими свойствами ПАВ, подтверждая тем самым предлагаемый

в данной работе механизм взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками.

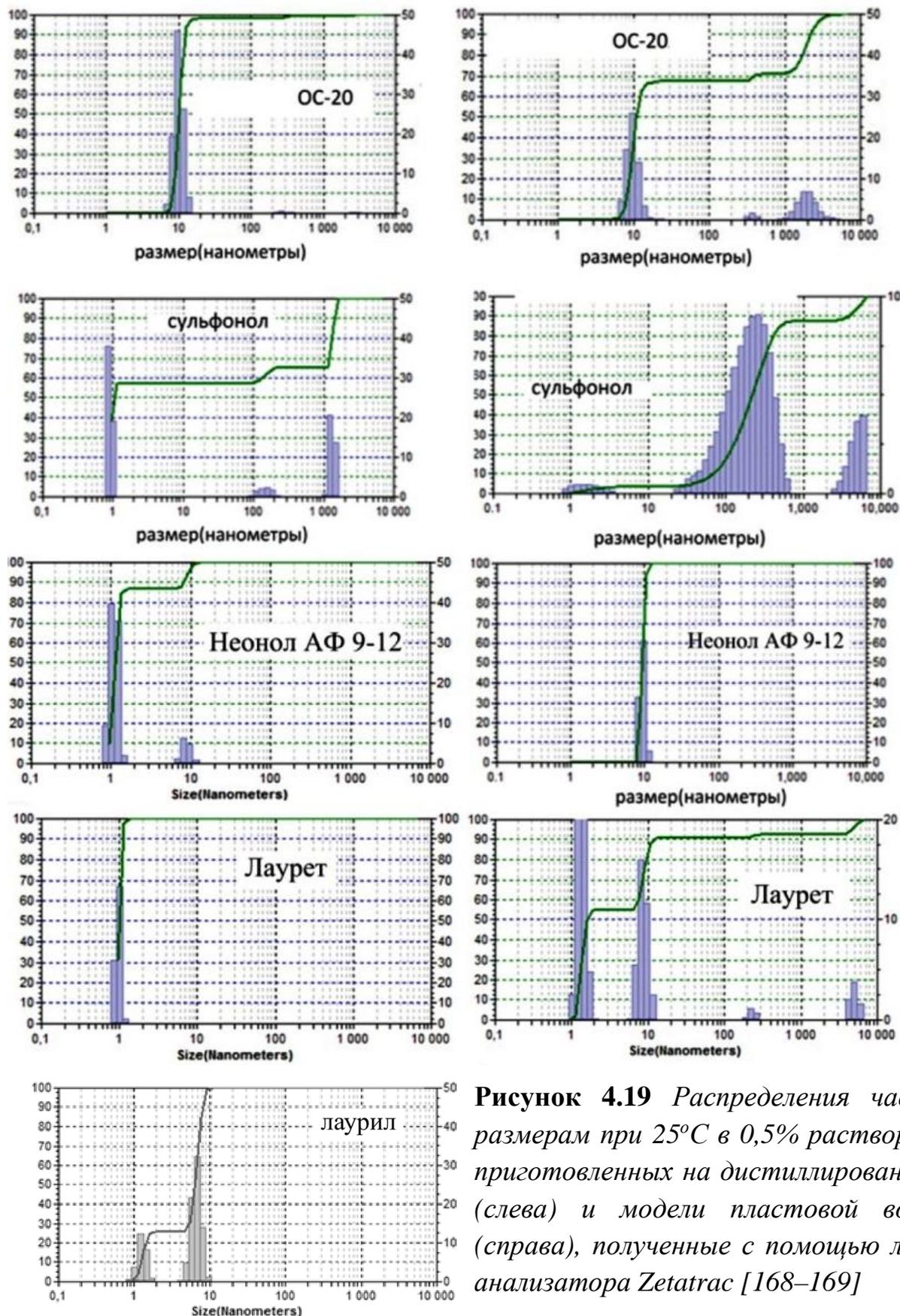


Рисунок 4.19 Распределения частиц по размерам при 25°C в 0,5% растворах ПАВ, приготовленных на дистиллированной воде (слева) и модели пластовой воды №1 (справа), полученные с помощью лазерного анализатора Zetatracs [168–169]

Например, очень близкие значения $E_M=54\div 54,5$ кДж/моль у 0,5% растворов АПАВ на дистиллированной воде в таблице 4.4 (сульфонол, лаурет и лаурил) согласуются с небольшим различием размеров их мицелл в данных растворах ~ 1 нм (рисунок 4.19). Подчеркнем, что несмотря на достаточно значительное различие их межфазного натяжения σ на границе с нефтью (σ раствора сульфонола почти в 5 раз меньше, чем у раствора лаурила и почти в 15 раз меньше, чем у лаурета) обеспечивается близость E_M данных растворов АПАВ. Почти в 2 раза меньшие значения E_M у раствора неионогенного неонола на дистиллированной воде по сравнению с аналогичными АПАВ с практически идентичными размерами мицелл (~ 1 нм), по-видимому, обусловлены его более высокой растворимостью в нефти по сравнению с АПАВ. Влияние этого фактора на кинетику взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками также подтверждает выдвинутый в данной работе механизм этого процесса, поскольку повышенная растворимость ПАВ в нефтяной фазе будет способствовать более быстрому проникновению его частиц внутрь нефтяной пленки.

Более высокие значения E_M растворов неионогенного ос-20 на дистиллированной воде по сравнению с неололом обусловлены в ~ 10 раз большим размером его мицелл (рисунок 4.19) из-за большого количества $m=20$ оксиэтилированных групп в его молекуле (таблица 2.1), увеличивающих гидрофильность молекулы и снижающих, тем самым, их растворимость в нефти.

Влиянием размеров частиц ПАВ в растворе объясняется и очень низкое моющее действие водных растворов внутренних олефин сульфонов IOS 20-24 по сравнению с IOS 15-18 и другими ПАВ (рисунок 4.20). Согласно представленным на рисунке 4.21 распределениям размеров мицелл этих ПАВ в их растворах, мицеллы в 0,5% растворах в случае IOS 20-24 даже на дистиллированной воде имеют, преимущественно, размер более 1000 нм, в то время как большинство других ПАВ, в том числе и IOS 15-18, лишь несколько нанометров (рисунок 4.21).

Особая значимость IOS 20-24 в том, что он является основным ПАВ в составе композиционного реагента для так называемой ASP-технологии повышения

нефтеотдачи пластов [166–170]. Поэтому низкое моющее действие IOS 20-24 снижает эффективность всего состава реагентов. Снижения этого эффекта добиваются введением в состав композиционного реагента соединений с высокой моющей способностью, например, IOS 15-18, спирта и щелочи.

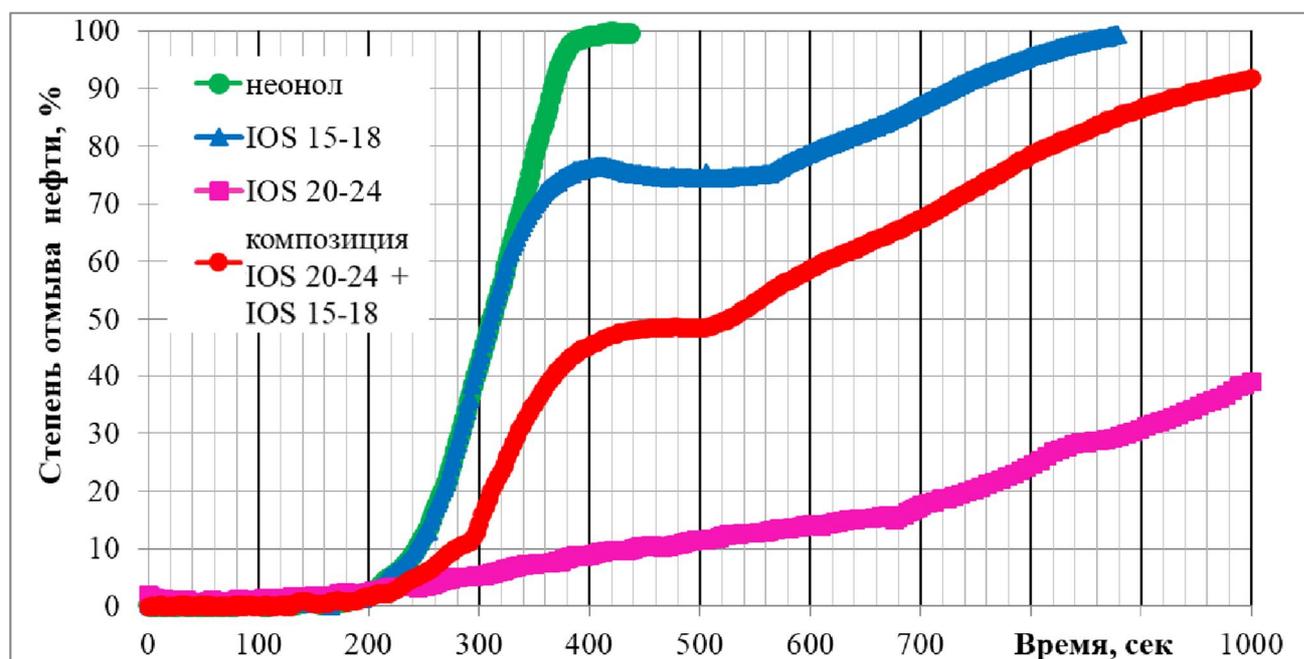


Рисунок 4.20 Кинетики отмыва нефти 0,5% растворами различных ПАВ на дистиллированной воде при температуре 25°C

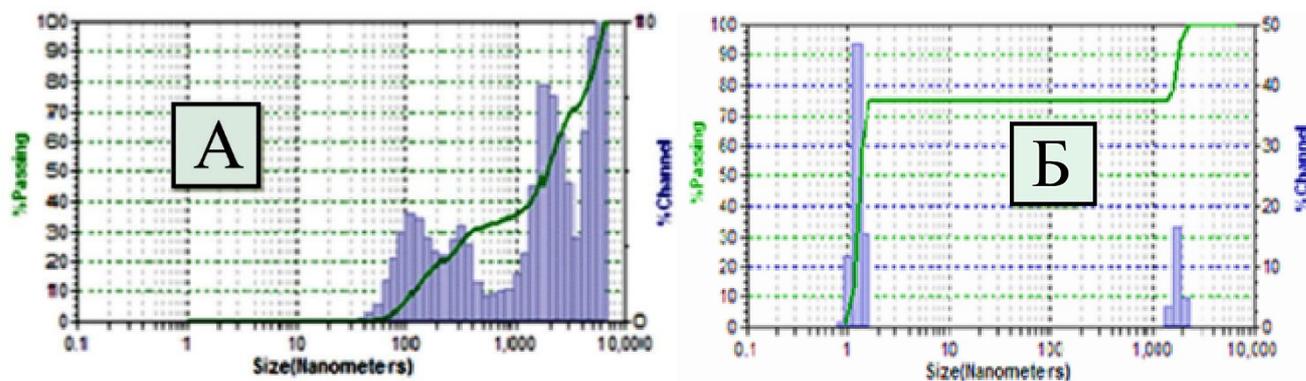


Рисунок 4.21 Распределения частиц по размерам в водных 0,5% растворах IOS 20-24 (А) и IOS 15-18 (Б)

Изменениями размеров мицелл ПАВ в растворах также объясняются и результаты исследования влияния состава воды на кинетику взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками. Например, сильное увеличение E_M растворов сульфанола на минерализованной воде по сравнению с аналогичными растворами на дистиллированной воде согласуется и объясняется резким

увеличением диаметра его мицелл до $d \sim 200-300 \text{ нм}$ (вместо $d \sim 1 \text{ нм}$ на дистиллированной воде). В то же время у НПАВ ос-20 к составам исследованных вод оказались не чувствительны как размеры его мицелл, так и E_M , что является достоинством этого ПАВ. Увеличение E_M растворов неопола по мере повышения степени минерализации воды обусловлено постепенным повышением доли мицелл (Y) с размерами $d \sim 10 \text{ нм}$. После достижения значения $Y = 100\%$ перестают меняться и размеры мицелл этого ПАВ и значения E_M . Это происходит в воде, содержащей $0,5\% \text{ NaCl}$ – таблица 4.5.

Изменением размеров мицелл в растворах ПАВ можно объяснить и различие параметров их моющего действия при изменении концентрации. Кинетики взаимодействия водных растворов ПАВ разной концентрации с нефтяными пленками были рассмотрены выше в разделе 3.4 на примере растворов неопола на минерализованной воде, содержащей $1,5\% \text{ NaCl}$, а рассчитанные по ним параметры моющего действия представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 Влияние концентрации неопола на параметры его растворов, приготовленных на минерализованной воде с $1,5\% \text{ NaCl}$

С _{ПАВ} , %	Уравнение для М	А	Е, кДж/моль	Доля молекул ПАВ в мицеллах
0,01%	$0,93 x + 2,95$	2,95	7,7	~0,8%
0,05%	$1,63 x + 0,16$	0,16	13,6	~2%
0,10%	$2,49 x - 2,43$	-2,43	20,7	~10%
0,25%	$4,3 x - 8,3$	-18,3	35,8	~70%
0,50%	$6,31 x - 15,4$	-15,4	52,5	~92%
1,5%	$7,31 x - 17$	-17	60,8	~100%

Как видим, снижение концентрации раствора ПАВ с $C_{\text{ПАВ}} = 1,5\%$ до $0,01\%$ приводит к постепенному уменьшению E_M , а параметр А при концентрации ниже $0,05\%$ меняет знак. Было установлено, что изменение знака параметра А в случае неопола происходит в его водных растворах с концентрацией $C_{\text{ПАВ}} < 0,05\%$, в которых доля его молекул в виде мицелл становится пренебрежимо малой (менее 2%). Следовательно, в растворах данного ПАВ с концентрацией $C_{\text{ПАВ}} = 0,05\%$ процесс отмыва нефтяной пленки с поверхности твердого тела преимущественно

определяется процессом массопереноса через пленку уже не мицелл, а отдельных молекул ПАВ, размеры которых меньше мицелл в десятки и даже тысячи раз. При повышении концентрации ПАВ в растворе происходит сначала повышение доли молекул, находящихся в растворе в виде мицелл, а, начиная с 0,1% концентрации начинается также увеличение размеров и мицелл ПАВ (рисунок 4.22).

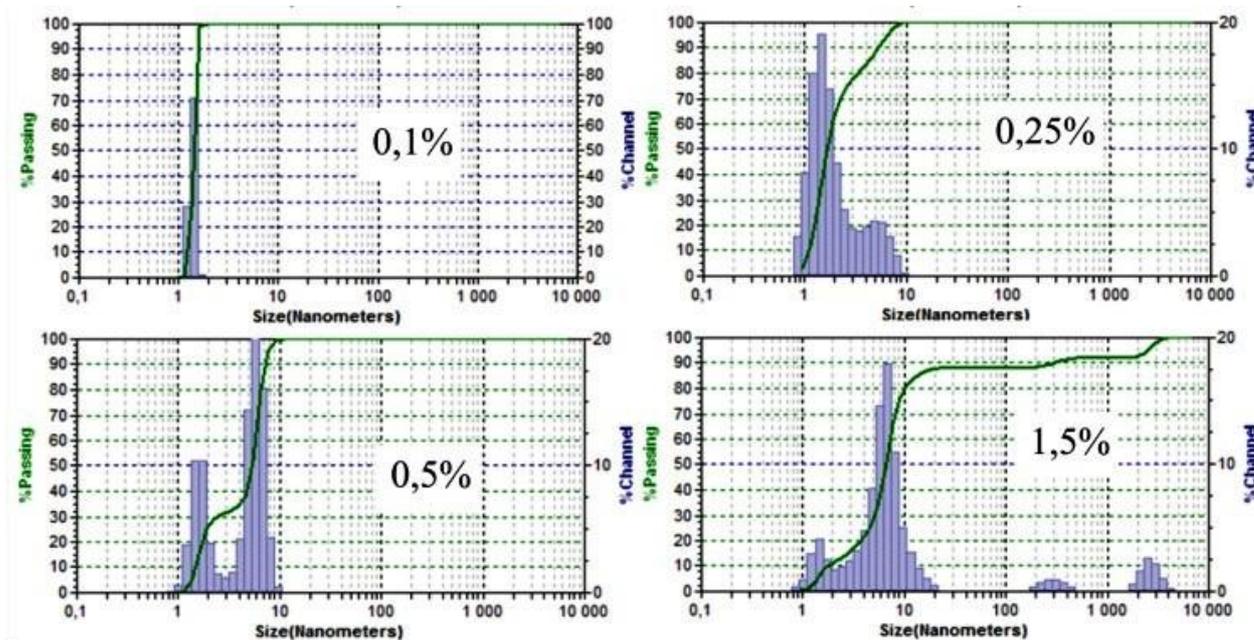


Рисунок 4.22 Распределения частиц по размерам при 25°C в растворах неонла, приготовленных на воде с 1,5% NaCl при различной концентрации ПАВ, полученные с помощью лазерного анализатора Zetatrac

Представленные в таблице 4.7 данные, демонстрирующие снижение значений E_m по мере уменьшения концентрации ПАВ в водном растворе, можно рассматривать как еще одно доказательство наличия корреляции между E_m и размерами частиц ПАВ в растворе.

Выявленный эффект указывает также на возможность обеспечения более высокой скорости отмыва пленок нефти от поверхности твердого тела водными растворами ПАВ низкой, а не высокой концентрации. И действительно, как продемонстрировано на рисунках 3.4.2–3.4.3 на примере неонла (наиболее часто используемый ПАВ для заводнения нефтяных пластов), отмыв 50% нефти от поверхности твердого тела обеспечивается за минимальное время более низкими его концентрациями (не более 0,5%), особенно при высоких температурах. Это

обусловлено особенностью неолола, растворимость которого в воде понижается при повышении температуры. В результате, при температуре, называемой температурой помутнения (84°С для 1% раствора на дистиллированной воде, на минерализованной воде эта температура ниже), раствор ПАВ переходит в двухфазное состояние, при этом размеры частиц ПАВ достигают микронных размеров, сравнимых с размерами пор нефтеносных пород. Заводнение нефтяных пластов такими растворами ПАВ может привести вместо увеличения нефтеотдачи, наоборот, к снижению за счет снижения проницаемости пластов из-за забивания их пор частицами ПАВ.

Учитывая, что пластовая температура большинства месторождений Западной Сибири составляет 60-100°С (таблица 4.8) применение неолола на них либо неэффективно, либо недопустимо в случае их пластовой температуры выше 70°С из-за сильного увеличения размеров его частиц в минерализованной пластовой воде.

Таблица 4.8 Температура нефтяных пластов

Пласт	Глубина залегания, м	T, °С
сеноман (<1%)	1000	~30
А-В	1900-2100	~60
Б	2400-2600	70-85
Юрские	2700-3000	до 100

Для таких нефтяных пластов необходимо использовать композиционные смеси с добавкой, например, АПАВ, растворимость которых с ростом температуры в отличие от НПАВ повышается, а, следовательно, снижаются размеры их мицелл. По этой причине АПАВ не пригодны для заводнения пластов с низкими температурами (ниже 50°С). Таким образом, подбор ПАВ для заводнения нефтяных пластов должен осуществляться под температурные параметры нефтяных пластов.

4.6 Физико-химический механизм моющего действия водных растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам

На природу физико-химического механизма моющего действия водных растворов высокоэффективных ПАВ по отношению к нефтяным пленкам, указывают следующие выявленные в разделах 4.1-4.5 эффекты:

- 1) отсутствие четкой корреляции моющего действия с изменением энергии адгезии нефти к поверхности твердого тела;
- 2) возникновение в нефтяной пленке прорывов, число и площадь которых лавинообразно увеличивается со временем;
- 3) наличие для каждого водного раствора ПАВ вполне определенной энергии активации их моющего действия E_M ,
- 4) корреляция параметров моющего действия (E_M и t) с вязкостью нефти и размерами прямых мицелл (разделы 4.3 и 4.5).

Все эти эффекты указывают на то, что моющее действие водных растворов высокоэффективных ПАВ по отношению к нефтяным пленкам преимущественно определяется способностью частиц ПАВ не подтекать под пленки нефти, а проникать внутрь этих пленок, по крайней мере внутрь межфазного слоя на границе раздела нефть-раствор ПАВ.

На этом основании предлагается следующий механизм моющего действия растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам.

Начальным его этапом является формирование адсорбционного слоя ПАВ на границе раздела их водных растворов с нефтяной пленкой. Причем в большинстве экспериментов данной работы концентрация ПАВ в водных растворах была много больше ККМ всех исследованных ПАВ, поэтому их молекулы находятся в растворе преимущественно в виде прямых мицелл. Эти мицеллы могли внедряться в межфазный слой на границе с нефтью, по крайней мере, частично. Полагается, что энергия активации моющего действия E_M определяется именно потенциальным барьером, который должна преодолеть прямая мицелла ПАВ для внедрения в межфазный слой. Время, через которое это произойдет в достаточном количестве

– индукционное время t . Данная гипотеза подтверждается корреляцией значений E_M и t с размерами прямых мицелл ПАВ, причем, чем больше размер прямых мицелл, тем больше E_M и t .

Вследствие даже точечной деструктуризации межфазного слоя в том месте нефтяной пленки, в которое проникла хотя бы одна прямая мицелла ПАВ, возрастает вероятность внедрения в нее дополнительных мицелл, причем в той большей степени, чем больше их там уже имеется, поскольку при контакте прямой мицеллы с пленкой нефти происходит солюбилизация, следствием которой будет образование в пленке микроуглубления из-за захвата некоторого количества нефтяных молекул прямой мицеллой. Из-за описанного выше лавинообразного повышения числа мицелл в месте проникновения хотя бы одной мицеллы в нефтяную пленку, размер данного углубления со временем увеличивается, как по глубине, так и по площади, обеспечивая прорыв нефтяной пленки (рисунки 4.3–4.4).

На основании вышесказанного, моющее действие ПАВ можно рассматривать как процесс массопереноса прямых мицелл вслед за смещающимся межфазным слоем нефть–вода из-за появления в пленке микроуглублений вследствие солюбилизации частиц нефти мицеллами ПАВ и последующего их лавинообразного увеличения по глубине, площади и числу.

На этот, как мы предполагаем, на основной процесс может накладываться диффузионный массоперенос молекул и образованных из них обратных мицелл ПАВ из межфазного слоя внутрь нефтяной пленки. Это будет приводить к дополнительному снижению межфазного натяжения, изменению состава и деструктурированию межфазного слоя. Но, если бы прорыв нефтяных пленок определялся лишь массопереносом через пленку молекул и обратных мицелл ПАВ, то в этом случае максимальным моющим действием должны были бы обладать НПАВ с максимальной растворимостью в нефти, а, следовательно, с минимальным значением ГЛБ. Однако данные на рисунке 4.23 демонстрируют, что среди НПАВ наибольшим подобным действием обладает реагент не с минимальным ГЛБ, а

наоборот, с максимальным (неонол). Кроме того, если бы прорыв нефтяных пленок определялся массопереносом молекул и обратных мицелл ПАВ внутри нефтяной пленки, то он должен отсутствовать в случае практически не растворимых в углеводороде ПАВ, каким является, например, сульфонол. А поскольку фото на рисунке 4.3 убедительно демонстрирует наличие этих прорывов и в случае растворов сульфонола, приходим к выводу, что вклад от диффузионного массопереноса молекул и образованных из них обратных мицелл ПАВ из межфазного слоя внутрь нефтяной пленки в моющее действие растворов ПАВ является незначительным.

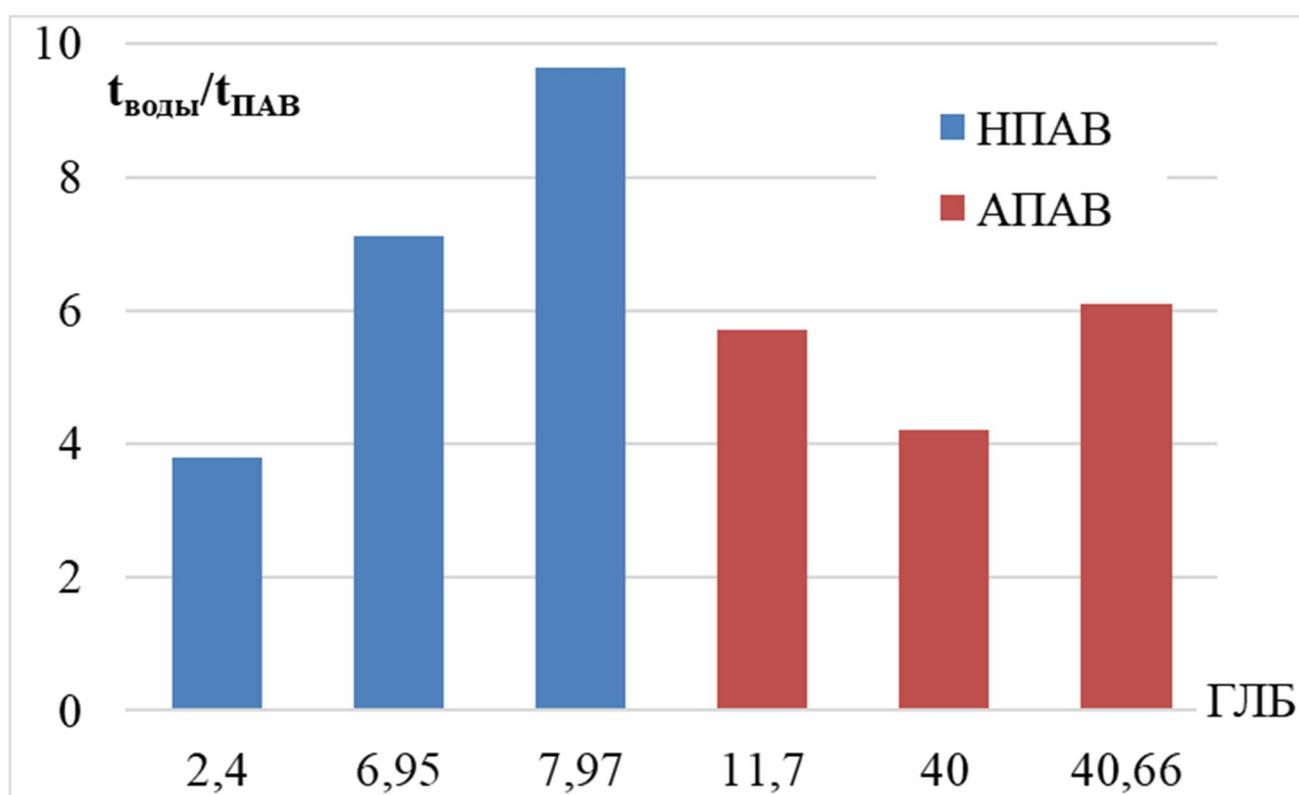


Рисунок 4.23 Влияние рассчитанных по методу Дэвиса значений ГЛБ молекул ПАВ (оп-10, ос-20, неонол, сульфонол, лаурил, лаурет) на моющее действие их 0,5% водных растворов на дистиллированной воде при $T=25^{\circ}\text{C}$

В заключение отметим, что предложенный в данной работе механизм взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками, определяющий процесс их отмыва, наиболее близок к предложенной в работе [121] микроэмульсионной модели моющего действия рисунок 1.10 и 4.24. Обратим внимание, что процесс отмыва пленки по данной микроэмульсионной модели

сопровождается возникновением в ней прорывов, после чего разорванная на отдельные куски пленка удаляется с поверхности твердого тела с образованием микроэмульсионных частиц. Однако авторы [121] не обратили внимание на возникновение прорывов в пленке при этой модели моющего действия.

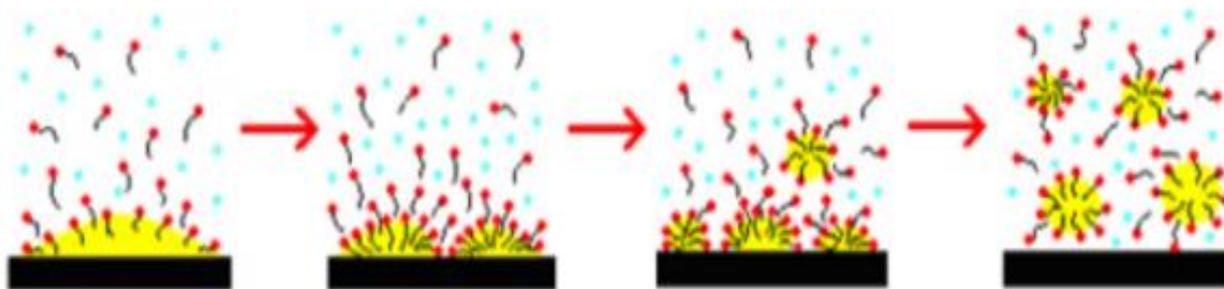


Рисунок 4.24 (аналог рисунка 1.10) *Схема молекулярного механизма процесса отделения поверхностно-активным веществом частиц масла (нефти) от гидрофобного твердого вещества при предложенной в [121] микроэмульсионной модели*

Из сопоставления рисунков 4.24 с 4.3 также следует, что в [121] промоделирован идеализированный случай, при котором нефтяная пленка разрывается на одинаковые кусочки (рисунок 4.23). В реальном случае места прорывов распределены по пленке хаотично и пленка рвется на неравные участки (рисунок 4.3). Отметим, что, по-видимому, необходимость прорывов нефтяных плёнок при извлечении нефти из пластов водным флюидом, ранее отмечалось лишь в работах Г. А. Бабаляна и Л. К. Алтуниной [11–13]. Однако экспериментально этот процесс в данных работах не исследовался.

Между тем необходимость прорывов нефтяной пленки при ее отмыве раствором реагента, рекомендуемого для повышения извлечения нефти, подтверждают приведенные в [17] фото ее состояния в ходе данного процесса - рисунок 4.24. Легко видеть, что на пленке на этих фото имеются прорывы, подобные полученным в данной работе и представленные на рисунке 4.3 и наших работах [162–163].

Время, с	0	10	90	180	600	800
Площадь отмыва, %	–	3	25	50	80	92
Фотоизображение						

Рисунок 4.24 Фото состояний нефтяной пленки на поверхности стеклянной пробирки в процессе ее отмыва 0,15% раствором реагента Р-30 по данным работы [17]

Таким образом, полученные в данном исследовании экспериментальные данные и их теоретический анализ позволяют впервые разработать не противоречащий известным данным, но более конкретный механизм моющего действия ПАВ по отношению к сплошным нефтяным пленкам.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана методика и проведено исследование фотометрическим способом взаимодействия растворов ПАВ с нефтяными пленками по кинетике их отмыва с модельной гидрофильной поверхности твердого тела (стеклянные пластинки) в диапазоне температур $T=25-75^{\circ}\text{C}$. В результате отобраны пять ПАВ российского производства с максимальным моющим действием (неонол АФ 9-12; синтанол ОС-20; лаурет- и лаурилсульфат натрия; сульфонол), на примере которых это действие исследовалось наиболее досконально.
2. Установлено, что отмыв нефтяных пленок водными растворами отобранных лучших ПАВ является активационным процессом и впервые получено аналитическое уравнение для его кинетики. Продемонстрировано хорошее соответствие рассчитанных по полученному уравнению кинетических кривых этого процесса экспериментальным данным при $T=25-75^{\circ}\text{C}$ с одним и тем же значением энергии активации E_M для исследуемого раствора ПАВ.
3. Рассчитаны и сопоставлены энергии активации моющего действия E_M по отношению к нефтяным пленкам для растворов пяти отобранных лучших ПАВ на воде разного состава. Показана взаимосвязь найденных значений E_M с размерами мицелл ПАВ в этих растворах, а также с энергией активации вязкого течения E_m нефти, использованной для получения нефтяных пленок.
4. Выявлено два различных механизма моющего действия водных растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам, причем общеизвестный механизм, обусловленный снижением адгезии нефти к твердой подложке свойственен лишь малоэффективным ПАВ, которые отмывают пленки, начиная с их краев, путем постепенного их «стягивания» в центральной части. Впервые предложен механизм моющего действия высокоэффективных ПАВ как процесс сдвиговых деформаций межфазного слоя на границе раздела нефть-раствор ПАВ при внедрении в него прямых мицелл, а также их массопереноса вслед за этим смещающимся межфазным слоем в результате появления в пленке микроуглублений вследствие

соллюбилизации частиц нефти мицеллами ПАВ и последующего лавинообразного увеличения этих микроуглублений по глубине, площади и числу.

5. Показано, что широкое использование неопола АФ 9-12 в химических методах увеличения нефтеотдачи (МУН) соответствует наиболее высокой моющей способности по отношению к нефтяным пленкам растворов именно этого ПАВ на моделях пластовых вод. Однако применение этого ПАВ имеет ограничение по температуре из-за наличия у него температуры помутнения (83°C в растворах на дистиллированной воде), снижающейся по мере повышения содержания солей жесткости в воде. Поэтому при высоких пластовых температурах в химических МУН следует использовать анионные ПАВ, которые, наоборот, не пригодны для закачки в пласт при низких пластовых температурах. Таким образом, для заводнения пластов необходимо отбирать ПАВ с учетом теплофизических параметров нефтяных пластов и состава их вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ребиндер, П. А. Физико-химия моющего действия [Текст] / П. А. Ребиндер. – Л.-М.: Пищепромиздат, 1935. – 162 с.
2. Adamson, A. Physical Chemistry of Surfaces / A. Adamson, A. P. Gast. – 6th ed. – John Wiley & Sons, Inc., New York / Chichester / Weinheim / Brisbane / Singapore / Toronto, 1997. – 808 p.
3. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов [Текст] / Ю. Г. Фролов; рецензент И. А. Тугорский. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. – 464 с., ил.
4. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия: учебник для университетов и химико-технологических вузов [Текст] / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.
5. Волков, В. А. Поверхностно-активные вещества в моющих средствах и усилителях химической чистки [Текст] / В. А. Волков // М.: Легпромбытиздат, 1985. – 200 с.
6. СТ-07.1-00-00-02. Порядок проведения лабораторных и опытно-промышленных испытаний химических реагентов для применения в процессах добычи и подготовки нефти и газа [Текст] / ОАО АНК «Башнефть»; утв. 13.02.2013. № 53р. 2013. – 83 с.
7. Сургучёв, М. Л. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов [Текст] / М. Л. Сургучёв. – М.: Недра, 1985. – 308 с.
8. Сургучев, М. Л. Методы извлечения остаточной нефти [Текст] / М. Л. Сургучев, А. Т. Горбунов, Д. П. Забродин и др. – М.: Недра, 1991. – 347 с.
9. Батурин, Ю. Е. Проектирование и разработка нефтяных и газонефтяных месторождений Западной Сибири. Книга 2. Разработка месторождений [Текст] / Ю. Е. Батурин. – Тюмень: ТИУ, 2016. – 205 с.
10. Lake, L.W. Fundamentals of Enhanced Oil Recovery / L. W. Lake, R. Johns, B. Rossen, G. Pope. – Richardson, Tex: Society of Petroleum Engineers, 2014. – 496 p.

11. Алтунина, Л. К. Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ [Текст] / Л. К. Алтунина, В. А. Кувшинов. – Н: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. – 198 с.
12. Бабалян, Г. А. Применение ПАВ для увеличения нефтеотдачи пластов [Текст] / Г. А. Бабалян // Нефтяное хозяйство. – 1976. – №7. – С. 7-16.
13. Бабалян, Г. А. Разработка нефтяных месторождений с применением поверхностно-активных веществ [Текст] / Г. А. Бабалян, Б. И. Леви, А. Б. Тумаски, Э. М. Халимов. – М.: Недра, 1983. – 216 с.
14. Левченкова, А. Е. Повышение нефтеотдачи пластов физико-химическими методами [Текст] / А. Е. Левченкова. – М.: ООО «Недра – Бизнес центр», 1998. – 394 с.
15. Ревизский, Ю. В. Исследование и обоснование механизма нефтеотдачи пластов с применением физических методов [Текст] / Ю. В. Ревизский, В. М. Дыбленко: ООО «Недра – Бизнес центр», 2002. – 317 с.
16. Ващенко, А. В. Сравнение нефтеотмывающей способности анионных поверхностно-активных веществ [Текст] / А. В. Ващенко, И. Р. Мукминова, К. Ю. Прочухан, Ю. А. Прочухан // Башкирский химический журнал. – 2015. – Т. 22. – № 1. – С. 108-110.
17. Ризванова, Р. И. Нефтеотмывающая способность образцов Р-30 и RetroРАМР-104 и их сравнение [Текст] / Р. И. Ризванова, А. Р. Сафина, В. П. Максимов, Т. Р. Просочкина, П. П. Никитина, Ю. А. Прочухан // Булатовские чтения / Материалы III Международной научно-практической конференции (31 марта 2019 г.) сборник статей / Под общ. ред. д-ра техн. наук, проф. О.В. Савенок. – Краснодар: Издательский Дом – Юг, 2019. – Т. 4. – С. 101–103.
18. Махмудов, Р. Р. Эффективность интенсифицирующих нефтеотмывающих технологий на месторождениях ООО «Лукойл-Западная Сибирь» [Текст] / Р. Р. Махмудов, С. Л. Кулагин, Ш. С. Галимов // Сборник трудов XVI научно-практической конференции «Пути реализации нефтегазового и рудного потенциала ХМАО – Югры», г. Ханты-Мансийск. – 2012. – С. 410–415.

19. Rakowska, J. Experimental study on surface activity of surfactants on their ability to cleaning oil contaminations / J. Rakowska, K. Radwan, B. Porycka, K. Prochaska // *Journal of Cleaner Production*. – 2017. – V. 144. – P. 437-447.
20. Отмас, А. А. Коэффициенты извлечения нефти и динамика их изменения в различных нефтегазоносных комплексах на территории Ненецкого автономного округа [Текст] / А. А. Отмас (старший), А. А. Отмас // *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. – 2014. – Т. 9. – № 2. – С. 1–22.
21. Поверхностно-активные вещества и композиции: справочник [Текст] / под ред. М. Ю. Плетнева. – М.: ООО «Фирма Клавель», 2002. – 768 с.
22. Ребиндер, П. А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия [Текст] / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1978. – 368 с.
23. Rosen, M. J. Surfactants and interfacial Phenomena / M. J. Rosen, J.T. Kunjappu. – 4th ed., updated and revised. – N.Y.: J.Wiley & Sons, 2012. – 616 p.
24. Шинода, К. Коллоидные поверхностно активные вещества: физико-химические свойства [Текст] / Под ред. А. Б. Таубмана, З. Н. Маркиной; К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура; пер. с англ. Н. В. Коноваловой [и др.]. – М.: Мир, 1966. – 320 с.
25. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение [Текст] / А. А. Абрамзон. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1981. – 304 с. : ил.
26. Абрамзон, А. А. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: справочник / под ред. А. А. Абрамзона и Е. Д. Щукина; А. А. Абрамзон, Л. Е. Боброва, Л. П. Зайченко и др. – Л.: Химия, 1984. – 392 с.
27. Ланге, К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге; науч. ред. Л. П. Зайченко; пер. с англ. [Н. Зорина]. – СПб: Профессия, 2005. – 240 с.
28. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах [Текст] / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.

29. Вережников, В. Н. Организованные среды на основе коллоидных поверхностно-активных веществ: учебно-методическое пособие для вузов / ред. И. Г. Валинкина; В. Н. Вережников. – Воронеж: Изд.-полигр. центр Воронежского государственного университета, 2008. – 74 с.
30. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии [Текст] / К. Миттел, П. Мукерджи, Л. М. Принс и др., ред. К. Миттел, перевод с англ. М. Г. Гольдфельда, под ред. В. Н. Измайловой; – М.: Мир, 1980. – 597 с.
31. Русанов, А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ: монография [Текст] / А. И. Русанов, А. К. Щёкин. – 2-е изд., доп. – СПб.: Лань, 2016. – 612 с.
32. Русанов, А. И. Полиморфизм мицелл [Текст] / А. И. Русанов // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. В. Менделеева. – 1989. – Т.34. – № 2. – С. 174-181.
33. Русанов, А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления [Текст] / А. И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
34. Рохленко, А. А. Электронно-микроскопическое исследование мицеллярных растворов ПАВ в воде и октане [Текст] / А. А. Рохленко, Т. С. Трушкина, А. А. Абрамзон, А. К. Сироткин // Коллоидный журнал. – 1987. – Т.49. – № 1. – С. 192-19.
35. Буканова, Е. Ф. Коллоидная химия ПАВ. Часть 1. Мицеллообразование в растворах ПАВ: учебное пособие [Текст] / Е. Ф. Буканова. – М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2006. – 81 с.
36. Суздаев, И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст] / И. П. Суздаев. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
37. Lyklema, J. Fundamentals of Interface and Colloid Science, Volume III: Liquid-fluid Interfaces / J. Lyklema. – London: Academic Press Inc., 2000. – 751 p.
38. Neumann, A. W. Applied Surface Thermodynamics / A. W. Neumann, R. David, Y. Zuo. – Boca Raton, Fla, USA: CRC Press, Taylor & Francis, 2010. – 765 p.
39. Colloidal Particles at Liquid Interfaces / Edited by Binks B. P. and Horozov T. S. –

Cambridge: Cambridge University Press, 2006. – 504 p.

40. Israelachvili, J. N. Intermolecular and Surface Forces, with Applications to Colloidal and Biological Systems / J. N. Israelachvili. – London: Academic Press, 1985. – 247 p.

41. Liggieri, L. Relaxation of surfactants adsorption layers at liquid interfaces. Current Opinion in Colloid & Interface / L. Liggieri, R. Miller // Science. – 2010. – Vol. 15. – N. 4. – P. 256-263.

42. Non-Ionic Surfactants / edited by M. J. Schick. – N.Y.: Marsel Dekker, 1970. – 1085 p. (Surfactant Science Series, vol. 1)

43. Muller, N. Temperature Dependence of Critical Micelle Concentrations and Heat Capacities of Micellization for Ionic Surfactants / N. Muller // Langmuir. – 1993. – V.9. – P. 96-100.

44. Microemulsion Systems / edited by H. L. Rosano, M. Clause. – N.Y.: Marcel Dekker, 1987. – 440 p. (Surfactant Science Series, vol. 24)

45. Sams, P. J. Anion Associate Equilibria and Micelle Formation / P. J. Sams, E. Wyn-Jones, J. Rassing // Chemical Physics Letters. – 1972. – Vol. 13. – P. 233-237.

46. Rassing, J. Kinetics of Micellization from Ultrasonic Relaxation Studies / J. Rassing, P. J. Sams, E. Wyn-Jones // Journal of the Chemical Society. – 1974. – V.70. – N.7. – P. 1247-1258.

47. Lindman, B. Structure and Dynamics of Micelles and Microemulsions / B. Lindman, H. Wennerstrom // Solution Behaviour of Surfactants: Theoretical and Applied Aspects. ed. K. L. Mittal and E. I. Fendler. – N.Y.: Plenum Press, 1982. – V.1. – P. 3-27.

48. Hartley, G. S. Solutions of Paraffin-Chain Salts: a study in Micelle Formation / G. S. Hartley. – Paris - London: Hermannand Co., 1936. – 69 p.

49. Negin, C. Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery / C. Negin, S. Ali, Q. Xie // Petroleum. – 2017. – V. 3. – P. 197-211.

50. Белых, П. Д. Связь солюбилизации органических веществ с их мольным объемом / П. Д. Белых, А. А. Абрамзон // Коллоидный журнал. – 1976. – Т. 48. – № 5. – С. 856-861.

51. Elworthy, P. H. Solubilization by Surface Active Agents and its Applications in Chemistry and the Biological Sciences / P. H. Elworthy, A. T. Florence, C. B. Macfarlane. – L.: Chapman and Hall, 1968. – 335 p.
52. Mukerjee, P. Solubilization in Aqueous Micellar Systems / P. Mukerjee Solution Chemistry of Surfactants. ed. K. L. Mittal. – N.Y.-L.: Plenum Press, 1978. – V.1. – P.153-175. (Solution Chemistry of Surfactants, vol. 1)
53. Shinitzky, M. Microviscosity and Order in the Hydrocarbon Region of Micelles and Membranes Determined with Fluorescent Probes. I. Synthetic Micelles / M. Shinistky, A. A. Dianoux, C. Gitler, G. Weber // Biochemistry. – 1971. – V. 10. – N. 11. – P. 2106-2113.
54. Zachariasse, K. A. Intramolecular Excimer Formation with Diarylalkanes as a Microfluidity Probe for Sodium Dodecyl Sulphate Micelles / K. A. Zachariasse // Chemical Physics Letters. – 1978. – V. 57. – N. 3. – P. 429-432.
55. Emert, J. Intramolecular Excimer-Forming Probes of Aqueous Micelles / J. Emert, S. Behrens, H. Goldenberg // Journal of the American Chemical Society. – 1979. – V. 101. – N. 3. – P. 771-772.
56. Grakenberg, T. S-NMR of Micellar Solutions / T. Grakenberg, B. Lindman // Journal of Colloid and Interface Science. – 1973. – V. 44. – N. 1. – P. 184-186.
57. Menger, F. M. On the Structure of Micelles / F. M. Menger // Accounts of Chemical Research. – 1979. – V. 12. – N. 4. – P. 247-265.
58. O'Connor, C. J. Exploitation of Reversed Micelles as Membrane Mimetic Reagents / C. J. O'Connor, T. D. Lomax, R. E. Ramage // Advances in Colloid and Interface Science. – 1984. – V. 20. – P. 21-97.
59. Кертеc, А. С. Агрегирование ПАВ в углеводородах. Несовместимость концепции критической концентрации мицеллообразования с экспериментальными данными [Текст] / А. С. Кертеc // Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / под ред. К. М. Миттел. – М.: Мир, 1980. – С. 214-223.

60. Muller, N. Investigation of micelle structure by fluorene magnetic resonance. I. Sodium 10,10,10-trifluorocaprato and related compounds / N. Muller, R. H. Birkhahn // The Journal of Physical Chemistry. – 1967. – V. 71. – N. 4. – P. 957-962.
61. Айке, Х. Ф. Мицеллы в неполярных средах [Текст] / Х. Ф. Айке // Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / под ред. К. М. Миттел. – М.: Мир, 1980. – С. 200-213.
62. Гермашева, И. И. Температура начала мицеллообразования некоторых поверхностно-активных веществ (ПАВ) (точка Крафта) [Текст] / И. И. Гермашева, В. В. Бочаров, Г. М. Гаевой, В. Н. Вережников, и др. // Журнал прикладной химии. – 1980. – Т. 53. – № 9. – С. 1969-1975.
63. Гермашева, И. И. О влиянии структуры поверхностно-активных веществ на некоторые параметры точки Крафта [Текст] / И. И. Гермашева, С. А. Панаева, В. Н. Вережников, Ю. М. Волков // Коллоидный журнал. – 1983. – Т. 45. – № 1. – С. 154-158.
64. Способ определения ионогенного поверхностно-активного вещества в точке Крафта: авторское свидетельство СССР 1061028 [Патент] / И. И. Гермашева, В. В. Бочаров, В. Н. Вережников, С. А. Панаева, Л. Ф. Боголепова, В. В. Круть // Бюллетень изобретений. – 1983. – № 6 – С. 36.
65. Гермашева, И. И. Параметры точки Крафта: методы определения, влияние структуры ПАВ и растворителя, практическое значение [Текст] / И. И. Гермашева // Успехи коллоидной химии. – Л.: Химия, 1991. – С. 82 – 107.
66. Гермашева, И. И. Влияние структуры анионных ПАВ на направление изменения параметров точки Крафта [Текст] / И. И. Гермашева, С. А. Панаева, Ю. М. Волков // Коллоидный журнал. – 1996. – Т. 58. – № 6. – С. 795 – 801.
67. Elworthy, P. H. Solubilisation by Surface-Active Agents / P. H. Elworthy, A. T. Florence, C. V. Macfarlane // London, Chapman & Hall, 1968. – 335 p.
68. Цикурина, Н. Н. Исследование солюбилизации углеводов различной природы в водных растворах биологически активного полукolloида – холата

натрия [Текст] / Н. Н. Цикурина, З. Н. Маркина, Г. А. Чирова, П. А. Ребиндер // Коллоидный журнал. – 1968. – Т. 30. – № 2. – С. 292-298.

69. Костова, Н. З. Влияние растворения углеводов на мицеллообразование в водных растворах мыл при различных температурах [Текст] / Н. З. Костова, З. Н. Маркина, П. А. Ребиндер, А. Е. Кузьмина // Коллоидный журнал. – 1971. – Т. 33. – № 1. – С. 75-85.

70. Почерников, В. И. Научно-практические аспекты солюбилизации концентрированных растворов натриевых солей жирных кислот [Текст] / В. И. Почерников // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Процессы и аппараты пищевых производств». – 2010. – № 2. – С. 165-173.

71. Потешнова, М. В. Особенности солюбилизирующего действия оксиэтилированных неионогенных поверхностно-активных веществ по отношению к толуолу в водной среде [Текст] / М. В. Потешнова, Н. М. Задымова // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2002. – Т. 43. – № 3. – С. 185-189.

72. Потешнова, М. В. Микроэмульгирование толуола в водных растворах неионогенного ПАВ твин-80 при разных температурах [Текст] / М. В. Потешнова, Н. М. Задымова // Вестник Московского университета. Серия 2: химия. – 2002. – Т. 43. – № 5. – С. 306-310.

73. Потешнова, М. В. Влияние ароматического солюбилизатора (толуола) на свойства мицелл твин-80 в водной среде [Текст] / М. В. Потешнова, Н. М. Задымова, Д. С. Руделев // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2004. – Т. 45. – № 1. – С. 64-72.

74. Некипелова, Т. Д. Влияние природы ПАВ на положение молекул 6-R-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинонов в мицеллах [Текст] / Т. Д. Некипелова // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1994. – № 5. – С. 948-951.

75. Краткий справочник физико-химических величин [Текст] / под редакцией К. П. Мищенко и А. А. Равделя. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.

76. Корецкий, А. Ф. Физико-химия моющего действия и стабилизации эмульсий твердыми эмульгаторами [Текст]: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. докт. тех. наук (02.00.11) / Корецкий Александр Филиппович; МГУ. – М., 1978. – 45с.
77. Николаев, П. В. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств: учебное пособие [Текст] / П. В. Николаев, Н. А. Козлов, С. Н. Петрова // Иваново: Иван. гос. хим-технол. ун-т., 2007. – 116 с.
78. Абрамзон А. А. Моющее действие компонентов синтетических моющих средств [Текст] / А. А. Абрамзон, А. А. Котомин // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. – № 11. – С. 1902-1904.
79. Агеев, А. А. Поверхностные явления и дисперсные системы в производстве текстильных материалов и химических волокон [Текст] / А. А. Агеев, В. А. Волков. – М.: МГТУ им. А. И Косыгина, 2004. – 464 с.
80. Якимчук, О. Д. Исследование моющего действия композиций на основе алкилбензолсульфоната натрия [Текст]: дис. канд. хим. наук: 02.00.11: защищена 10.12.04: Якимчук Оксана Дмитриевна. – СПб, 2004. – 159 с.
81. Carroll, B. J. Physical aspects of detergency / B. J. Carroll // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1993. – V. 74(2–3). – P. 131-167.
82. Miller, C. A. Solubilization-emulsification mechanisms of detergency / C. A. Miller, K. H. Raney // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1993. – V. 74(2-3). – P. 169-215.
83. Vojcic, L. Advances in protease engineering for laundry detergents / L. Vojcic, C. Pitzler, G. Körfer, F. Jakob, R. Martinez, K.-H. Maurer, U. Schwaneberg // New Biotechnology. – 2015. – V. 32. – № 6. – P. 629-634.
84. Thompson, L. The role of oil detachment mechanisms in determining optimum detergency conditions / L. Thompson // Journal of Colloid and Interface Science. – 1994. – V. 163(1). – P. 61-73.
85. Moradi, S. Combination of a new natural surfactant and smart water injection for enhanced oil recovery in carbonate rock: Synergic impacts of active ions and natural

- surfactant concentration / S. Moradi, A. A. Isari, Z. Bachari, H. Mahmoodi // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2019. – V. 176. – P. 1-10.
86. Dillan, K. W. Oily soil removal from a polyester substrate by aqueous nonionic surfactant systems / K. W. Dillan, E. D. Goddard, D. A. McKenzie // *Journal of the American Oil Chemists Society*. – 1979. – V. 56(1). – P. 59-70.
87. Алтунина, Л. К. Температурные зависимости реологических свойств систем “вязкая парафинистая нефть–водная фаза–пав” / Л. К. Алтунина, В. А. Кувшинов, Л. А. Стасьева // *Нефтехимия*. – 2020. – Т. 60. – № 3. – С. 369-376.
88. Kumar, A. Critical investigation of zwitterionic surfactant for enhanced oil recovery from both sandstone and carbonate reservoirs: Adsorption, wettability alteration and imbibition studies / A. Kumar, A. Mandal // *Chemical Engineering Science*. – 2019. – V. 209. – P. 115222.
89. Ayirala, S. Dilute surfactants for wettability alteration and enhanced oil recovery in carbonates / S. Ayirala, A. Boqmi, A. Alghamdi, A. M. Alsofi // *Journal of Molecular Liquids* – 2019. – V. 285. – P. 707-715.
90. Mofrad, S. K. An experimental investigation into enhancing oil recovery using smart water combined with anionic and cationic surfactants in carbonate reservoir / S. K. Mofrad, A. H. Saeedi Dehaghani // *Energy Reports*. – 2020. – V. 6 – P. 543-549.
91. Gong, L. Oil solubilization in sodium dodecylbenzenesulfonate micelles: New insights into surfactant enhanced oil recovery / L. Gong, G. Liao, H. Luan, Q. Chen, X. Nie, D. Liu, Y. Feng // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2020. – V. 569. – P. 219-228.
92. Haq, B. The role of biodegradable surfactant in microbial enhanced oil recovery / B. Haq, J. Liu, K. Liu, D. Al Shehri // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2020. – V. 189. – P. 106688.
93. Hou, B. A novel high temperature tolerant and high salinity resistant gemini surfactant for enhanced oil recovery / B. Hou, R. Jia, M. Fu, Y. Wang, C. Ma, C. Jiang, B. Yang // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – V. 296. – P. 112114.

94. Emadi, S. Effect of using Zyziphus Spina Christi or Cedr Extract (CE) as a natural surfactant on oil mobility control by foam flooding / S. Emadi, S. R. Shadizadeh, A. K. Manshad, A. M. Rahimi, I. Nowrouzi, A. H. Mohammadi // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – V. 293. – P. 111573.
95. Pillai, P. Effect of synthesized lysine-grafted silica nanoparticle on surfactant stabilized O/W emulsion stability: Application in enhanced oil recovery / P. Pillai, R. K. Saw, R. Singh, E. Padmanabhan, A. Mandal // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2019. – V. 177. – P. 861-871.
96. Ghosh, P. Study of surfactant alternating gas injection (SAG) in gas-flooded oil-wet, low permeability carbonate rocks / P. Ghosh, K. K. Mohanty // *Fuel*. – 2019. – V. 251. – P. 260-275.
97. Ma, T. Property evaluation of synthesized anionic-nonionic gemini surfactants for chemical enhanced oil recovery / T. Ma, H. Feng, H. Wu, Z. Li, J. Jiang, D. Xu, Z. Meng, W. Kang // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2019. – V. 581. – P. 123800.
98. Saxena, N. Bio-based surfactant for enhanced oil recovery: Interfacial properties, emulsification and rock-fluid interactions / N. Saxena, A. Goswami, P. K. Dhodapkar, M. C. Nihalani, A. Mandal // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2019. – V. 176. – P. 299-311.
99. Bhui, U. K. Steady-state and time-resolved fluorescence spectroscopic study of petroleum crudes in aqueous-surfactant solutions: Its implications for enhanced oil recovery (EOR) during surfactant flooding / U. K. Bhui, S. Sanyal, R. Saha, S. Rakshit, S. K. Pal // *Fuel*. – 2018. – V. 234. – P. 1081-1088.
100. Zhao, M. Study on the synergy between silica nanoparticles and surfactants for enhanced oil recovery during spontaneous imbibition / M. Zhao, W. Lv, Y. Li, C. Dai, X. Wang, H. Zhou, C. Zou, M. Gao, Y. Zhang, Y. Wu // *Journal of Molecular Liquids*. – 2018. – V. 261. – P. 373-378.
101. Pal, N. Interfacial behaviour, wettability alteration and emulsification characteristics of a novel surfactant: Implications for enhanced oil recovery / N. Pal, N.

Saxena, K. V. Divya Laxmi, A. Mandal // *Chemical Engineering Science*. – 2018. – V. 187. – P. 200-212.

102. Nandwani, S. K. Synergism, phase behaviour and characterization of ionic liquid-nonionic surfactant mixture in high salinity environment of oil reservoirs / S. K. Nandwani, M. Chakraborty, H. -J. Bart, S. Gupta // *Fuel* – 2018. – V. 229. – P. 167-179.

103. Saxena, N. Characterizations of surfactant synthesized from palm oil and its application in enhanced oil recovery / N. Saxena, N. Pal, S. Dey, A. Mandal // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2017. – V.81. – P. 343-355.

104. Chen, S. Synthesis and physicochemical performance evaluation of novel sulphobetaine zwitterionic surfactants from lignin for enhanced oil recovery / S. Chen, H. Liu, H. Sun, X. Yan, G. Wang, Y. Zhou, J. Zhang // *Journal of Molecular Liquids*. – 2018. – V. 249. – P. 73-82.

105. Jia, H. Systematic investigation of the effects of mixed cationic/anionic surfactants on the interfacial tension of a water/model oil system and their application to enhance crude oil recovery / H. Jia, X. Leng, M. Hu, Y. Song, H. Wu, P. Lian, Y. Liang, Y. Zhu, J. Liu, H. Zhou // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2017. – V. 529. – P. 621-627.

106. Nandwani, S. K. Study on interfacial properties of Imidazolium ionic liquids as surfactant and their application in enhanced oil recovery / S. K. Nandwani, N. I. Malek, V. N. Lad, M. Chakraborty, S. Gupta // *Colloids and Surfaces*. – 2017. – V. 516. – P. 383-393.

107. Vu, T. V. Synergistic effects of surfactants and heterogeneous nanoparticles at oil-water interface: Insights from computations / T. V. Vu, D. V. Papavassiliou // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2019. – V. 553. – P. 50-58.

108. Saxena, N. Synthesis, characterization and enhanced oil recovery potential analysis through simulation of a natural anionic surfactant / N. Saxena, A. Saxena, A. Mandal // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – V. 282. – P. 545-556.

109. Wang, S. Dissipative particle dynamics study on the temperature dependent interfacial tension in surfactant-oil-water mixtures / S. Wang, S. Yang, R. Wang, R. Tian,

X. Zhang, Q. Sun, L. Liu // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2018. – V. 169. – P. 81-95.

110. Уваров, С. Г. О результатах физического моделирования термо- (ПАВ и ПАВ-полимерного) воздействия на керновый материал турнейских отложений [Текст] / С. Г. Уваров, И. И. Маннанов, И. Е. Белошарпа, Д. И. Ганиев // Нефтяное хозяйство. – 2019. – № 2. – С. 37-42.

111. Chen, S. Synthesis and physiochemical performance evaluation of novel sulphobetaine zwitterionic surfactants from lignin for enhanced oil recovery / S. Chen, H. Liu, H. Sun, X. Yan, G. Wang, Y. Zhou, J. Zhang // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – V. 249. – P. 73-82.

112. Jia, H. Systematic investigation of the effects of mixed cationic/anionic surfactants on the interfacial tension of a water/model oil system and their application to enhance crude oil recovery / H. Jia, X. Leng, M. Hu, Y. Song, H. Wu, P. Lian, Y. Liang, Y. Zhu, J. Liu, H. Zhou // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017. – V. 529. – P. 621-627.

113. Петраков, А. М. Подбор технологии увеличения нефтеотдачи карбонатных пластов центрально-хорейверского поднятия с использованием пав-полимерных композиций [Текст] / А. М. Петраков, Т. С. Рогова, С. В. Макашкин, А. В. Корнилов, А. В. Жиров, Г. В. Сансиев // Нефтяное хозяйство. – 2020. – № 1. – С. 66-70.

114. Бабицкая, К. И. Результаты опытно-промышленных испытаний мицеллярного раствора комплексного действия для интенсификации добычи нефти и ограничения водопритока [Текст] / К. И. Бабицкая, И. В. Царьков, В. В. Коновалов, К. А. Овчинников, В. В. Васильев // Нефть. Газ. Новации. – 2020. – №2(231). – С. 17-20.

115. Афанасьев, П. А. Подбор композиций поверхностно-активных веществ для применения на нефтяных нетрадиционных месторождениях [Текст] / П. А. Афанасьев, А. В. Щербакова, А. Р. Цышкова, Е. Д. Мухина, П. А. Гришин, В. Г.

- Гришаев, И. Н. Кольцов, Е. А. Дворецкая, А. А. Касьяненко, В. О. Демо, К. Ю. Прочухан, А. Н. Черемисин // Нефть. Газ. Новации. – 2020. – №2(231). – С. 46-52.
116. Adam, N. K. Detergent action and its relation to wetting and emulsification. / N. K. Adam // Journal of the Society of Dyers and Colourists. – 2008. – V. 53(4). – P. 121-129.
117. Филиппенков, В. М. Механизм удаления пигментно-масляных загрязнений с хлопчатобумажных тканей моющими средствами в воде различной жёсткости [Электронный ресурс] / В. М. Филиппенков, Е. Ф. Буканова, А. А. Лапшин // Сырьё и упаковка: для парфюмерии, косметики и бытовой химии. – 2015. – №1(162). (<https://cosmetic-industry.com/mexanizm-udaleniya-pigmentno-maslyanyx-zagryaznenij-s-xlopchatobumazhnyx-tkanej-moyushhimi-sredstvami-v-vode-razlichnoj-zhestkosti.html>).
118. Wu, S. Cleansing dynamics of oily soil using nanofluids / S. Wu, A. Nikolov, D. Wasan // Journal of Colloid and Interface Science. – 2013. – V. 396. – P. 293-306.
119. Boulangé-Petermann, L. On the respective effect of the surface energy and micro-geometry in the cleaning ability of bare and coated steels / L. Boulangé-Petermann, C. Gabet, B. Baroux // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2006. – V. 272. – P. 56-62.
120. Kao, R. L. Mechanisms of Oil Removal from a Solid Surface in the Presence of Anionic Micellar Solutions / R. L. Kao, D. T. Wasan, A. D. Nikolov, D. A. Edwards // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1988/89. – V. 34. – P. 389-398.
121. Wang, S. Molecular mechanisms for surfactant-aided oil removal from a solid surface / S. Wang, Z. Li, B. Liu, X. Zhang, Q. Yang // Applied Surface Science. – 2015. – V. 359. – P. 98-105.
122. Liu, Q. Mechanism of Oil Detachment from a Silica Surface in Aqueous Surfactant Solutions: Molecular Dynamics Simulations / Q. Liu, S. Yuan, H. Yan, X. Zhao // The Journal of Physical Chemistry B. – 2012. – V. 116(9). – P. 2867-2875.

123. Detergency: Theory and Test Methods, Part II / Edited by W. G. Cutler, R. C. Davis. – New York: Dekker, 1981. – 1060 p.
124. Detergency: Theory and Technology / Edited by W. G. Cutler, E. Kissa. – New York & Basel: Dekker, 1986. – 568 p. (Surfactant Science Series, vol. 20)
125. Gum, M. L. Adsorption study of nonionic surfactants on polyester fibers / M. L. Gum, E. D. Goddard // Journal of the American Oil Chemists Society. – 1982. – V. 59(3). – P. 142-145.
126. Mahé, M. Adhesion of droplets on a solid wall and detachment by a shear flow: I. Pure systems / M. Mahé, M. Vignes-Adler, A. Rousseau, C. G. Jacquin, P. M. Adler // Journal of Colloid and Interface Science. – 1988. – V. 126(1). – P. 314-328.
127. Kralchevsky, P. A. Particles at Fluids Interfaces and Membranes / P. A. Kralchevsky, K. Nagayama // Elsevier: Amsterdam, – 2001. – 268 p.
128. Kolev, V. L. Spontaneous detachment of oil drops from solid substrates: governing factors / V. L. Kolev, I. I. Kochijashky, K. D. Danov, P. A. Kralchevsky, G. Broze, A. Mehreteab // Journal of Colloid and Interface Science. – 2003. – V. 257(2). – P. 357-363.
129. Adam, N. K. Detergent Action. / N. K. Adam, D. G. Stevenson // Endeavour. – 1953. – V. 12. – P. 25-32.
130. Powney, J. Internal wetting of fibres as a factor in detergency / J. Powney // Journal of the Textile Institute Transactions. – 1949. – V. 40(8). – P. 519-523.
131. Stevenson, D. G. A Microscopic Study of Oiled Textile Fibres Immersed in Aqueous Media. Part II: Secondary Droplets / D. G. Stevenson // Journal of the Textile Institute Transactions. – 1952. – V. 43(3). – P. 112-118.
132. Stevenson, D. G. A microscopic study of molecular complex formation and soil removal / D. G. Stevenson // Journal of the Textile Institute Transactions. – 1953. – V. 44(1). – P. 12-35.
133. Tadros, Th. F. Adsorption of potential-determining ions at the silica-aqueous electrolyte interface and the role of some cations / Th. F. Tadros, J. Lyklema // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1968. – V. 17(3-4). – P. 267-275.

134. Doremus, R. H. *Glass science* / R. H. Doremus // J. Wiley & Sons. – 1994. – 2nd ed. – 339 p.
135. Trens, P. *Evolution of Surface Composition, Porosity, and Surface Area of Glass Fibers in a Moist Atmosphere* / P. Trens, R. Denoye, E. Guilloteau // *Langmuir*. – 1996. – V. 12(5). – P. 1245-1250.
136. Vigil, G. *Interactions of Silica Surfaces* / G. Vigil, Z. Xu, S. Steinberg, J. Israelachvili // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1994. – V. 165(2). – P. 367-385.
137. Yaminsky, V. V. *Interaction between Surfaces of Fused Silica in Water. Evidence of Cold Fusion and Effects of Cold Plasma Treatment* / V. V. Yaminsky, B. W. Ninham, R. M. Pashley // *Langmuir*. – 1998. – V. 14(12). – P. 3223-3236.
138. Van Duijvenbode, R. C. *Adsorption of Poly (propylene imine) Dendrimers on Glass. An Interplay between Surface and Particle Properties* / R. C. Van Duijvenbode, J. M. Koper, M. R. Böhmer // *Langmuir*. – 2000. – V. 16(20). – P. 7713-7719.
139. Adler, J. J. *Origins of the Non-DLVO Force between Glass Surfaces in Aqueous Solution* / J. J. Adler, Y. I. Rabinovich, B. M. Moudgil // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2001. – V. 237(2). – P. 249-258.
140. Petrov, J. G. *Dewetting Dynamics on Heterogeneous Surfaces. A Molecular-Kinetic Treatment* / J. G. Petrov, J. Ralston, R. A. Hayes // *Langmuir*. – 1999. – V. 15. – P. 3365-3373.
141. Blake, T. D. *The influence of solid-liquid interactions on dynamic wetting* / T. D. Blake, J. De Coninck // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2002. – V. 96(1-3). – P. 21-36.
142. Blake, T. D. *Dynamic Wetting by Liquids of Different Viscosity* / T. D. Blake, Y. D. Shikhmurzaev // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2002. – V. 253(1). – P. 196-202.
143. Phan, C. M. *Assessment of Hydrodynamic and Molecular-Kinetic Models Applied to the Motion of the Dewetting Contact Line between a Small Bubble and a Solid Surface*

/ C. M. Phan, A. V. Nguyen, G. M. Evans // *Langmuir*. – 2003. – V. 19(17). – P. 6796-6801.

144. Christov, N. C. Capillary mechanisms in membrane emulsification: oil-in-water emulsions stabilized by Tween 20 and milk proteins / N. C. Christov, D. N. Ganchev, N. D. Vassileva, N. D. Denkov, K. D. Danov, P. A. Kralchevsky // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2002. – V. 209(1). – P. 83-104.

145. Rowe, A. W. Oil Detachment from Solid Surfaces in Aqueous Surfactant Solutions as a Function of pH / A. W. Rowe, R. M. Counce, S. A. Morton, M. Z.-C. Hu, D. W. DePaoli // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2002. – V. 41(7). – P. 1787-1795.

146. Kralchevsky, P. A. Detachment of Oil Drops from Solid Surfaces in Surfactant Solutions: Molecular Mechanisms at a Moving Contact Line / P. A. Kralchevsky, K. D. Danov, V. L. Kolev, T. D. Gurkov, M. I. Temelska, G. Brenn // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2005. V. 44(5). – P. 1309-1321.

147. Chatterjee, J. Critical Eotvos numbers for buoyancy-induced oil drop detachment based on shape analysis / J. Chatterjee // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2002. – V. 98(3). – P. 265-283.

148. Chatterjee, J. Shape analysis based critical Eotvos numbers for buoyancy induced partial detachment of oil drops from hydrophilic surfaces / Chatterjee J. // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2002. – V. 99(2). – P. 163-179.

149. Larson, R. G. Monte Carlo simulation of model amphiphile-oil-water systems / R. G. Larson, L. E. Scriven, H. T. Davis // *The Journal of Chemical Physics*. – 1985. – V. 83(5). – P. 2411-2420.

150. Larson, R. G. Monte Carlo simulations of the phase behavior of surfactant solutions / R. G. Larson // *Journal de Physique II*. – 1996. – V. 6(10). – P. 1441-1463.

151. Reimer, U. Monte Carlo simulation of the adsorption equilibrium of a model surfactant solution on hydrophilic solid surfaces / U. Reimer, M. Wahab, P. Schiller, H. J. Mögel // *Langmuir*. – 2001. – V. 17(26). – P. 8444-8450.

152. Френкель, Я. И. Кинетическая теория жидкостей [Текст] / Я. И. Френкель, отв. ред. Н. Н. Семёнов, А. Е. Глауберман. – Л.: «Наука», 1975. – 592 с.
153. ГОСТ 22567.15-95. Средства моющие синтетические. Метод определения моющей способности: межгосударственный стандарт [Текст]. – Введ. 01.07.1999. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 8 с.
154. Detry, J. G. Cleanability assessment of model solid surfaces with a radial-flow cell / J. G. Detry, P. G. Rouxhet, L. Boulang'e-Petermann, C. Deroanne, M. Sindic // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*. – 2007. – V. 302(1-3). – P. 540–548.
155. Дайк, Х. Проект компании «Салым» по химическим методам повышения нефтеотдачи (проект EOR) – успех может быть достигнут только интеграцией [Текст] / Х. Дайк, М. Баус, Я. Ньюверф, А. Узерилл, М. Баутс, А. Кассим // *SPE* 136328. 2010. – 20 с.
156. ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности (с Изменением N 1, с Поправкой): межгосударственный стандарт [Текст] – Введ. 01.01.1987. – М.: 1985. – 141 с.
157. Котяхов, Ф. И. Физика нефтяных и газовых коллекторов [Текст] / Ф. И. Котяхов // М.: Недра, 1977. – 363 с.
158. Рабек, Я. Экспериментальные методы в химии полимеров [Текст] / Я. Рабек // В 2-х частях, пер. с англ. Я. С. Выгодского, ред. В В. Коршак. – М.: Мир, 1983. – 384 с.: ил. – ч. 1.
159. Microtrac FLEX Software operations manual [Text] // P/N: SW0003. Rev. ID R 16.02.2011
160. Семихина, Л. П. Исследование пригодности реагентов для химических методов заводнения по их способности отмывать пленки нефти [Электронный ресурс] / Л. П. Семихина, С. В. Штыков, Е. А. Карелин // *Электронный научный журнал Нефтегазовое дело*. – 2015. – № 5. – С. 236-256. (DOI: <http://dx.doi.org/10.17122/ogbus-2015-5-236-256>)

161. Семихина, Л. П. Влияние температуры на способность водных растворов реагентов отмывать нефть с поверхности твердого тела [Текст] / Л. П. Семихина, С. В. Штыков, А. М. Пашнина, Е. А. Карелин // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – 2015. – Т. 1. – № 3. – С. 39-51.
162. Семихина, Л. П. Кинетические и термодинамические параметры взаимодействия водных растворов поверхностно-активных веществ с нефтяными пленками [Текст] / Л. П. Семихина, С. В. Штыков, Е. А. Карелин, И. В. Ковалева, Е. В. Тарасова // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2019. – Т. 11. – № 1. – С. 5-17.
163. Семихина, Л. П. Влияние моющего действия водных растворов поверхностно-активных веществ на извлечение нефти из пластов [Текст] / Л. П. Семихина, Е. А. Карелин, С. В. Штыков // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. – 2019. – № 1. – С. 38-44.
164. Рогачев, М. К. Новые химические реагенты и составы технологических жидкостей для добычи нефти [Текст] / М. К. Рогачев. – Уфа: Гилем, 1999. – 75 с.
165. Hirasaki, G. J. Recent Advances in Surfactant EOR / G. J. Hirasaki, C. A. Miller, M. Puerto // SPE Annual Technical Conference and Exhibition, SPE 115386. 2008. 50 p.
166. Семихина, Л. П. Отбор реагентов для ASP-технологии повышения нефтеотдачи пластов [Электронный ресурс] / Л. П. Семихина, С. В. Штыков, Е. А. Карелин // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2015. – № 4. – С. 53-71. (DOI: <http://dx.doi.org/10.17122/ogbus-2015-4-53-71>)
167. Семихина, Л. П. Возможность оптимизации состава реагента для повышения нефтеотдачи пластов по размерам его ассоциатов в растворе [Текст] / Л. П. Семихина, С. В. Штыков, Е. А. Карелин // На стыке наук. Физико-химическая серия. III Международная научная Интернет-конференция 29.01.2015. – Казань: ИП Синяев Д. Н., 2015. – Т. 2 – С. 62-65.

168. Семихина, Л. П. Оптимизация состава реагента для ASP-технологии повышения нефтеотдачи пластов по размерам его ассоциатов в растворе [Текст] / Л. П. Семихина, О. В. Андреев, С. В. Штыков, Е. А. Карелин // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2015. – № 5. – С. 114-118.
169. Штыков, С. В. Влияние размеров мицелл сульфонола в водных растворах на его моющую способность [Текст] / С. В. Штыков, А. М. Пашнина // Результаты научных исследований: сборник статей Международной научно-практической конференции 05.10.2015, Екатеринбург. –Уфа: Аэтерна, 2015. – С. 23-29.
170. Семихина, Л. П. Оценка роли моющего действия водных растворов поверхностно активных веществ на извлечение нефти из пластов / Л. П. Семихина, Е. А. Карелин, С. В. Штыков, И. В. Ковалева // Academic science – problems and achievements. Материалы XVIII международной научно-практической конференции 28-29.01.2019. North Charleston, USA. – Morrisville: Lulu Press, Inc., 2019. – Т. 1 – С. 111-113.