

Научно-исследовательский журнал «**Chemical Bulletin**»
<https://cb-journal.ru>
2024, Том 7, № 4 / 2024, Vol. 7, Iss. 4 <https://cb-journal.ru/archives/category/publications>
Научная статья / Original article
УДК 25.00.17.
DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-4-87-103

Исследование влияния температуры и солености на свойства инкапсулированных поверхностно-активных веществ изменять смачиваемость и уменьшать межфазное натяжение

¹ Чекалов А.Ю.*,

¹ Иванова А.А.,

¹ Черемисин А.Н.,

² Хмеленин Д.Н.,

¹ Соколов А.С.,

¹ Сколковский институт науки и технологий,

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,

* Ответственный автор E-mail: Arsenii.Chekalov@skoltech.ru

Аннотация: в последние десятилетия не теряет актуальности задача повышения коэффициента извлечения нефти из продуктивных пластов. Сегодня стремительно растёт интерес к применению химических методов увеличения нефтеотдачи для активизации добычи, в частности, к технологии заводнения с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ). Для преодоления проблемы высокой адсорбции, которая препятствует широкому внедрению ПАВ- заводнения в карбонатных пластах, предлагается использовать технологию инкапсулирования ПАВ в твёрдую оболочку. Таким образом, действующие вещество может охватить большую часть пласта, а следовательно, большее нефти может быть извлечено за счет закачки ПАВ. В данной работе изучалось влияние типичных пластовых условий (высокая температура и соленость) на основные свойства дисперсий инкапсулированных ПАВ, а именно снижение межфазного натяжения и изменение смачиваемости. Показано, что применение метода инкапсуляции сохраняет необходимые свойства ПАВ, при которых наблюдается низкое межфазное натяжение, и поверхность карбонатной породы становится более гидрофильной.

Ключевые слова: химические методы увеличения нефтеотдачи, поверхностно-активные вещества, адсорбция, инкапсуляция, смачиваемость, межфазное натяжение

Для цитирования: Чекалов А.Ю., Иванова А.А., Черемисин А.Н., Хмеленин Д.Н., Соколов А.С. Исследование влияния температуры и солености на свойства инкапсулированных поверхностно-активных веществ изменять смачиваемость и уменьшать межфазное натяжение // Chemical Bulletin. 2024. Том 7. № 4. С. 87 – 103. DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-4-87-103

Поступила в редакцию: 8 августа 2024 г.; Одобрена после рецензирования: 16 октября 2024 г.; Принята к публикации: 28 ноября 2024 г.

Study of temperature and salinity effect on encapsulated surfactants ability to alter wettability and decrease interfacial tension

¹ **Chekalov A.Yu.***,

¹ **Ivanova A.A.**,

¹ **Cheremisin A.N.**,

² **Khmelenin D.N.**,

¹ **Sokolov A.S.**,

¹ **Skolkovo Institute of Science and Technology**,

² **National Research Center “Kurchatov Institute”**

* Corresponding author E-mail: Arsenii.Chekalov@skoltech.ru

Abstract: in recent decades, the task of increasing the oil recovery factor from productive formations has not lost its relevance. Today, there is a rapidly growing interest in the use of chemical methods to increase oil recovery to enhance production, in particular, using surfactants. To overcome the problem of high adsorption, which prevents the widespread introduction of surfactant flooding in carbonate formations, it is proposed to use the technology of encapsulating surfactants in a solid shell. Thus, the active substance can cover a large part of the reservoir, and therefore more oil can be extracted by injecting surfactants. In this work, the influence of typical reservoir conditions (high temperature and salinity) on the main properties of the dispersions of encapsulated surfactants, namely, a decrease in interfacial tension and a change in wettability, was studied. It is shown that the application of the encapsulation method preserves the necessary properties of surfactants, at which low interfacial tension is observed, and the surface of the carbonate rock becomes more hydrophilic.

Keywords: chemical enhanced oil recovery, surfactants, adsorption, wettability, interfacial tension

For citation: Chekalov A.Yu., Ivanova A.A., Cheremisin A.N., Khmelenin D.N., Sokolov A.S. Study of temperature and salinity effect on encapsulated surfactants ability to alter wettability and decrease interfacial tension. Chemical Bulletin. 2024. 7 (4). P. 87 – 103. DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-4-87-103

The article was submitted: August 8, 2024; Approved after reviewing: October 16, 2024; Accepted for publication: November 28, 2024.

Введение

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) нашли широкое применение в различных сферах: в текстильной промышленности [1, с. 56], в производстве косметики [2, с. 133], в пищевых технологиях [3, с. 1363]. В нефтегазовой отрасли ПАВ незаменимы в качестве агента для химических методов увеличения нефтеотдачи (ХМУН), благодаря своим способностям снижать межфазное натяжение на границе раздела фаз “вода-нефть”, изменять смачиваемость горной породы в сторону гидрофильности и образовывать водонефтяные эмульсии [4, с. 2, 5, с. 93].

Основная сложность масштабирования технологии ПАВ-заводнения в карбонатных породах коллекторов связана с адсорбцией ПАВ на поверхности горной породы. Адсорбция ПАВ представляет собой сложный процесс, обусловленный силами электростатического взаимодействия между горной породой и полярными группами ПАВ, Вандерваальсовыми взаимодействиями между горной породой и неполярными группами ПАВ и хемосорбционными процессами между молекулами ПАВ и минералами, содержащимися в горной породе [6, с. 3, 7, с. 7712].

При этом избыточная адсорбция приводит к значительному уменьшению концентрации ПАВ в растворе закачки, и как результат к снижению его способности эффективно вытеснять нефть и снижению эффективности проекта из-за роста операционных затрат.

Адсорбция ПАВ зависит от ряда факторов: типа резервуара (карбонатный или терригенный), типа ПАВ (анионный, катионный, неионогенный), пластовой температуры, pH среды и минерализа-

ции пластовой воды [8, с. 229, 9, с. 166, 10, с. 131, 11, с. 481].

Дополнительной причиной адсорбции ПАВ является нефтяная пленка, которая покрывает поверхность горной породы [12, с. 133]. В нефтяной пленке содержатся полярные компоненты (смолы и асфальтены) с кислородсодержащими функциональными группами (-COOH, -OH, -SO₄), который диссоциируют и создают дополнительный отрицательный заряд.

Минерализация пластовой воды также играет роль в адсорбции молекул ПАВ. Высокая концентрация солей, особенно двухвалентных катионов магния (Mg^{2+}) и кальция (Ca^{2+}), снижает электростатическое притяжение между ПАВ и поверхностью горной породы за счет эффекта экранирования зарядов [13, с. 60].

Борьба с избыточной адсорбцией ПАВ – серьезная индустриальная задача, требующая решения. Наиболее распространенный способ снижения адсорбции ПАВ заключается в введении в раствор закачки “жертвенных агентов” [14, с. 2760]. Жертвенные агенты могут занимать адсорбционные центры, и тем самым препятствовать адсорбции ПАВ или влиять на заряд поверхности горной породы, снижая адсорбцию ПАВ определенного типа. В качестве “жертвенных агентов” чаще всего используют щелочи, например, для снижения адсорбции анионных ПАВ используют гидроксид натрия (NaOH) и карбонат натрия (Na₂CO₃). Это связано со значительной зависимостью адсорбции ПАВ от pH среды. Хорошо известно, что заряд поверхности горной породы может изменяться при превышении или принижении определенного значения pH, которое называется точкой нулевого заряда (pH_{pzc}) [15, с. 344]. Именно этот факт объ-

ясняет широкое использование гидроксида натрия и карбоната натрия для снижения адсорбции анионных ПАВ. Эти щелочи при попадании на поверхность горной породы изменяют ее заряд в сторону отрицательного, что провоцирует возникновение сил электростатического отталкивания между поверхностью горной породы и анионным ПАВ, и снижает адсорбцию. Однако в карбонатных породах, добавление щелочей может привести к выпадению осадка, что приводит к изменению фильтрационно-емкостных характеристик пласта. Таким образом, добавление щелочи в раствор ПАВ для закачки в карбонатные пласты не практикуется.

Также в качестве “жертвенных агентов” могут использоваться наночастицы неметаллов и полиэлектролиты [16, с. 2, 17, с. 3]. Данная технология показала свою эффективность как на образцах песчаного, так и карбонатного типов коллекторов. Эксперименты по адсорбции показали эффективность применения данного метода, так, например, при добавлении частиц диоксида кремния адсорбции анионного ПАВ на карбонатную породу уменьшилась на порядок. Однако данный метод достаточно дорогостоящий и его масштабное применение на месторождении сильно ограничено.

Одна из многообещающих технологий снижения адсорбции ПАВ в нефтяных коллекторах - инкапсуляция молекул ПАВ в твердые оболочки. Инкапсуляция ПАВ по механизму схожа с технологией целевой доставки лекарств, которая заключается в упаковке лекарственных препаратов в твердые оболочки, распадающиеся при определенных условиях, например, изменении pH или воздействии электромагнитного поля [18, с. 364]. Механизм инкапсуляции также заключается в от-

ложенном высвобождении молекул ПАВ из твердой оболочки под воздействием пластовой температуры, пластового давления и минерализации среды. Существует ряд работ, описывающих снижение адсорбции анионных ПАВ в результате инкапсуляции [19, с. 21, 20, с. 791]. и влияния инкапсуляции на межфазное натяжение [21, с. 5694].

Тем не менее существует ряд пробелов, связанных с оценкой эффективности инкапсуляции ПАВ в карбонатных коллекторах и влияния минерализации на эффективность инкапсуляции. Большинство опубликованных работ включает исследования анионных ПАВ, упуская из внимания ряд перспективных неионогенных и катионных веществ.

В нашей предыдущей работе исследовано влияние инкапсуляции анионных и катионных ПАВ на смачиваемость карбонатной породы и адсорбцию ПАВ [19, с. 21]. В данной работе нами исследованы неионогенные ПАВ, и предложена модифицированная методика по получению частиц меньшего размера. Таким образом, данное исследование описывает технологию и эффективность инкапсуляции двух неионогенных ПАВ, включает сравнение влияния инкапсуляции на способность ПАВ изменять смачиваемость карбонатной горной породы и снижать межфазное натяжение на границе раздела нефтяной и водной фаз.

Материалы и методы исследований

Материалы (ПАВ и нефть)

В качестве неионогенных ПАВ использовались полиоксиэтиленовый эфир жирного спирта (AE9, 98% концентрация активного вещества) и алкил-полигликозид (APG12, 52% концентрация активного вещества).

Образцы сырой нефти были получены из карбонатного коллектора месторождения Западной Сибири. Плотность нефти составляет 0,89 г/мл при

25°C и 0,85 г/мл при 70 °C. Водосодержание в образцах нефти <1%.

Образцы карбонатной породы

Образцы породы были получены из того же коллектора, что и нефть и представляют нефтенасыщенную зону. Образцы представлены в виде цилиндров керна с длиной 35 мм и диаметром 30 мм.

Подготовка образцов к измерению смачиваемости

Перед использованием образцы керна были очищены от остатков бурового раствора в экстракторах Сокслета под подогревом с помощью толуола и хлороформа (2-3 недели).

Для исследования смачиваемости образцы керна были нарезаны с помощью фрезеровочной пилы на диски толщиной 3-5 мм. Далее поверхность дисков керна шлифовалась наждачной бумагой P150 и промывались дистиллированной водой (DI).

Для восстановления первоначальных поверхностных свойств горной породы осуществлялась гидрофобизация поверхности методом “старения” в сырой нефти. Для этого подготовленные диски горной породы помещались в колбу, заполненную нефтью, и выдерживались в ней под температурой 70°C на протяжении двух недель.

Подготовка инкапсулированного ПАВ

Нанокапсулы ПАВ синтезировались в соответствии с методикой, описанной в работе Alsmaeli et al. [21, с. 5690].

В колбе объемом 50 мл смешали 40 мл H₂O и 1,35 мл EtOH. В 1 мл этой смеси растворили 100 мг ПАВ (концентрации чистых AE9 и APG12 были 98% и 52%, соответственно) на ультразвуковой бане при нагревании до 45°C. Добавили 64 мкл APTES и 129 мкл TEOS. Грели при 70°C на про-

тяжении 2 часов при перемешивании 500 грт, затем оставили перемешиваться на ночь при комнатной температуре.

Измерения межфазного натяжения

Измерения межфазного натяжения на границе раздела фаз между раствором ПАВ и нефтью проводились с помощью метода вращающейся капли (Spinning Drop Method). Для измерения был использован тензиометр KRUSS SDT. При данном методе жидкость с меньшей плотностью (нефть) помещается в капилляр с жидкостью большей плотностью (раствор инкапсулированного или чистого ПАВ). Капилляр с жидкостью вращается со скоростью в интервале 3000-8000 RPM и форма капли нефти изменяется в зависимости от межфазного натяжения. Измерения осуществляются методом Янга-Лапласа или Воннегута.

Для повышения точности результатов измерения межфазного натяжения каждого из образцов ПАВ осуществлялось трижды. Измерение производилось после наступления равновесия, заключающегося в неизменном значении межфазного натяжения на протяжении 15 минут (в пределах 5% погрешности). В качестве конечного значения межфазного натяжения между нефтью и раствором ПАВ принималось усредненное значение трех измерений.

В части экспериментов для приготовления ПАВ использовалась минерализованная вода с содержанием хлорида натрия (NaCl), хлорида магния (MgCl₂) и хлорида кальция (CaCl₂).

Измерения смачиваемости

Определение смачиваемости осуществлялось посредством измерения статического краевого угла смачивания (контактного угла) - угла между поверхностью горной породы и касательной, проведенной к поверхности капли жидкости, поме-

щенной на поверхность горной породы. Для проведения измерений до и после выдержки в растворе чистого и инкапсулированного ПАВ использовался прибор для измерения краевого угла KRUSS DSA. Определение контактного угла производится программным путем по уравнению Янга-Лапласа.

В качестве смачивающих жидкостей применялись дистиллированная вода (DW) и минерализованная вода.

С помощью дозатора на поверхность пластины керна помещались капли объемом 4 мкл. Для повышения точности результатов на каждый образец

помещалось 4 капли жидкой фазы, за финальное значение контактного угла принималось средневзвешенное значение контактных углов после установления равновесного состояния. Под равновесным состоянием подразумевается отсутствие изменений значения контактного угла $>5\%$ в течение 5 минут.

В части экспериментов в качестве модели пластовой воды использовалась минерализованная вода с содержанием хлорида натрия (NaCl), хлорида магния (MgCl_2) и хлорида кальция (CaCl_2) (табл. 1).

Таблица 1

Состав минерализованной воды.

Table 1

Composition of mineralized water.

Соль	NaCl_2	MgCl_2	CaCl_2
Доля в растворе	0,7	0,15	0,15

Результаты и обсуждения

Исследование размеров нанокапсул с ПАВ

Размеры полученных частиц измеряли методом DLC на Malvern Zetasizer и с помощью электрон-

ной микроскопии на электронном микроскопе Quattro. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Размеры инкапсулированных частиц с ПАВ.

Table 2

Sizes of encapsulated particles with surfactants.

ПАВ	Концентрация, %	ГД, нм	Диаметр, нм
AE9	0.25	120.4 ± 31.06	94,93
APG12	0.12	402.4 ± 88.95	323.24

Стоит отметить, что все образцы имели отрицательный дзета-потенциал, что указывает на высокую стабильность суспензии. Кроме того, диаметр образцов, рассчитанный по изображениям сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), оказался менее 350 нм для нанокапсул APG12 и менее 100 нм для образцов с нанокапсулами AE9 (Таблица 2). Важно отметить, что размер частиц для

закачиваемых жидкостей в нефтедобыче не должен превышать 1 мкм, поскольку масштаб распределения пор по размерам в карбонатных коллекторах может варьироваться от нанометров до миллиметров [22, с. 991]. Закачка крупноразмерных частиц в пористую среду может привести к закупорке пор и снижению проницаемости, что отрицательно скажется на нефтеотдаче. Как было по-

казано ранее, размер и форма капсул зависят от молярного соотношения APTES, TEOS и поверхностно-активных веществ, а также от процесса нуклеации [21, с. 5691]. Добавление этанола замедляет процесс гидролиза APTES и TEOS, что приводит к уменьшению размеров частиц. И наоборот, более высокие количества APTES могут ускорить скорость гидролиза, что приводит к образованию частиц большего размера. Варьируя концентрации APTES и EtOH в смеси и скорость перемешивания, как указано выше в описании синтеза, мы смогли получить ПАВ, инкапсулиро-

ванные в кремнеземные оболочки диаметром примерно 100-320 нм, удовлетворяющие критерию размера до 1 мкм. Молекулы поверхностно-активных веществ эффективно упакованы внутри оболочки кремнезема, что указывает на электростатические взаимодействия с оболочкой, а не на простую физическую адсорбцию на ее поверхности. Этому взаимодействию способствует положительно заряженная аминопропильная группа в APTES, которая может взаимодействовать с отрицательно заряженными частями ПАВ SDS и AOS [23, с. 498].

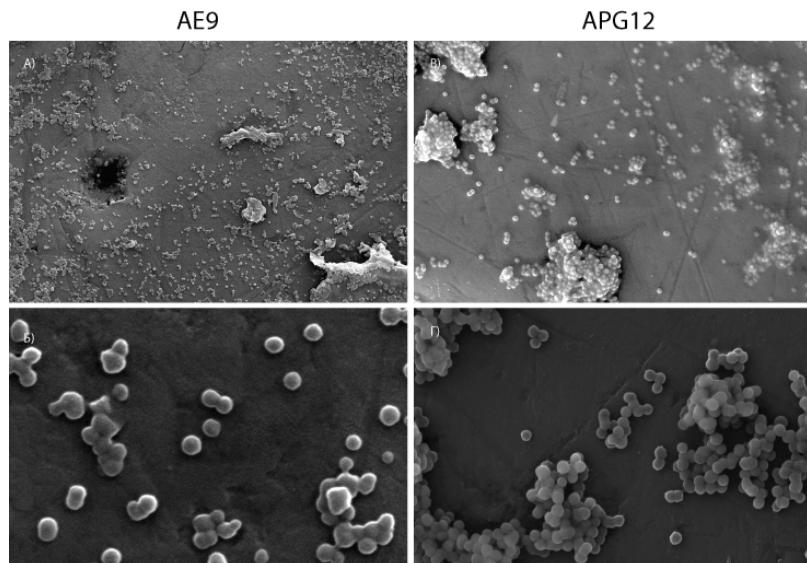


Рис. 1. СЭМ изображения инкапсулированных частиц ПАВ AE9 (слева) и APG12 (справа).

Fig. 1. SEM images of encapsulated particles of surfactants AE9 (left) and APG12 (right).

Межфазное натяжение

Исследование межфазного натяжения проводилось для AE9, инкапсулированного AE9, APG12 и инкапсулированного APG12 в следующих концентрациях:

- Для AE9: 0,001%, 0,01%, 0,05%, 0,1%, 0,15%, 0,2%.
- Для APG12: 0,001%, 0,005%, 0,01%, 0,05%, 0,1%.

Все измерения проводились после суток выдержки под температурой 70С, что соответствует

пластовой температуре карбонатного коллектора. Результаты приведены на рис. 2 и 3.

Можно заметить, что межфазное натяжение обоих ПАВ уменьшается с увеличением концентрации, однако при увеличении концентрации AE9 с 0,15% до 0,2% МФН возрастает: с 5.77 мН/м до 7.86 мН/м.

При этом инкапсуляция повышает эффективность снижения межфазного натяжения для обоих ПАВ. Разница в эффективности снижения межфазного натяжения растет в пользу инкапсулиро-

ванного ПАВ при увеличении концентрации. При концентрации 0,001% межфазное натяжение составляет 10,6 мН/м у AE9 и 7,19 мН/м у инкапсулированного AE9 (на 32.1% ниже у инкапсулированного), а при концентрации 0,1% МФН составляет 7,86 мН/м у AE9 и 1.52 мН/м у инкапсулиро-

ванного AE9 (на 83.4% ниже у инкапсулированного). Полученные результаты можно объяснить тем, что силикатные оболочки обладают существенной адсорбционной способностью, повышая сконцентрированность молекул ПАВ около границы раздела фаз, и как следствие снижается МФН.

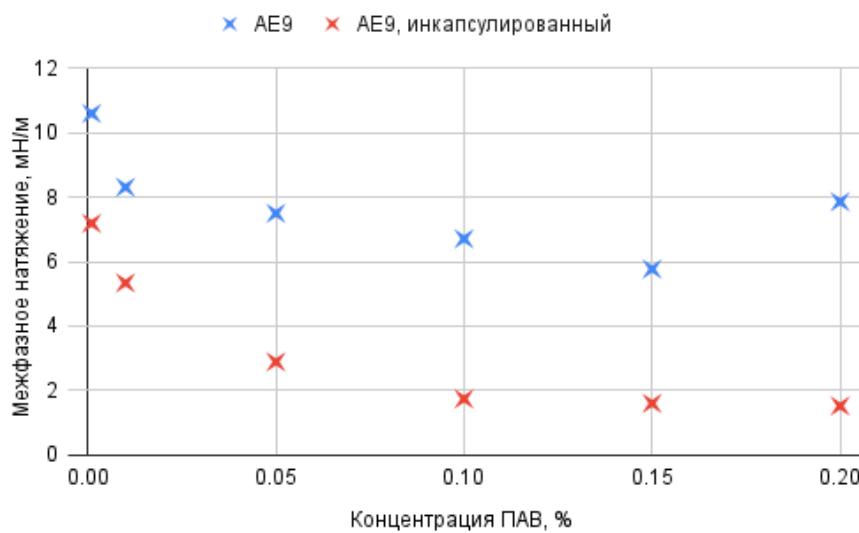


Рис. 2. Зависимость МФН от концентрации ПАВ AE9 до и после инкапсуляции.

Fig. 2. Dependence of the MPN on the concentration of surfactant AE9 before and after encapsulation.

Меньшая разница в эффективности наблюдается у инкапсулированного APG12. При концентрации 0,01% и ниже инкапсулированный APG12 демонстрирует незначительно более высокое межфазное натяжение, однако при повышении концентрации инкапсулированный ПАВ напротив по-

казывает более высокую эффективность. При 0,1% концентрации межфазное натяжение APG12 составляет 0,24 мН/м, инкапсулированного APG12 — 0,16 мН/м (на 33,3% меньше у инкапсулированного).

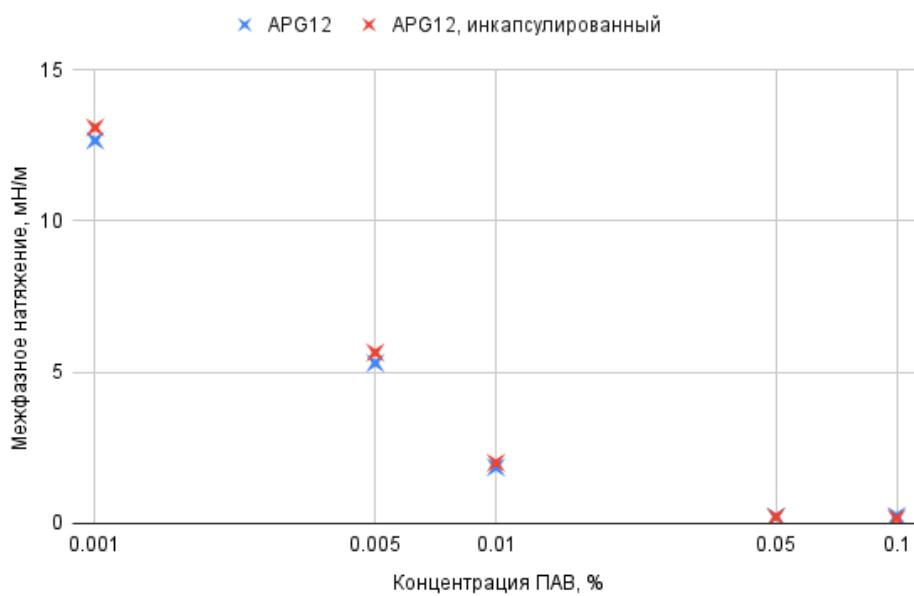


Рис. 3. Зависимость МФН от концентрации ПАВ APG12 до и после инкапсуляции.

Fig. 3. Dependence of the MFН on the concentration of surfactant APG12 before and after encapsulation.

Смачиваемость

Смачиваемость – одно из ключевых свойств горной породы, влияющее на эффективность ПАВ-заводнения в нефтяных коллекторах. В работе определение смачиваемости осуществлялось посредством измерения контактного угла между каплей смачивающей жидкости и поверхностью образца до и после обработки растворов инкапсулированного или чистого ПАВ.

Результаты представлены на рис. 4. Изначально поверхность горной породы карбонатного коллектора гидрофобная. В составе карбонатной горной породы превалируют кальцит (CaCO_3) и доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Гидрофильные ионы магния и кальция обладают высоким сродством с полярными органическими молекулами, содержащимися в нефти, что приводит к замещению воды на поверхности горной породы и формированию устойчивых гидрофобных пленок [24, с. 117].

Для исследований были выбраны концентрации ПАВ, исходя из результатов предыдущего раздела. Выдержка образцов керна в растворе AE9 (0,25%) и APG12 (0,1%) значительно снизила контактный угол, изменив смачиваемость горной породы в сторону гидрофильной. Выдержка в течение трех суток в растворе AE9 (0,25%) позволила снизить контактный угол с 95.1 до 39.8 (-58.1%), выдержка в растворе APG12 с 92.5 до 42.5 (-54.0%).

При этом выдержка в растворе инкапсулированных ПАВ показала сравнительно большее снижение контактного угла: с 104.3 до 42.6 (-59.1%) для инкапсулированного AE9 (0.25%) и с 110.1 до 20.75 (-81.2%) для инкапсулированного APG12.

Механизм влияния инкапсулированных частиц с ПАВ на смачивающие свойства поверхности обусловлен эффектом расклинивающего давления. Объяснение этого явления впервые было рассмотрено в работе [25, с. 345]. По мнению авторов, эффект расклинивающего давления наблюдается при

наличии клина между флюидами и породой. Когда образец погружается в раствор, содержащий инкапсулированные частицы с ПАВ, то они имеют тенденцию упорядочиваться внутри ограниченной геометрии клина между каплей нефти и поверхностью. Это явление связано с тем, что такое упоря-

дочение увеличивает энтропию дисперсии из-за предоставления большей свободы частицам в объеме. В результате упорядоченные слои частиц испытывают избыточное давление, а именно расклинивающее давление, которое стремится разделить поверхности, удерживающие частицы.

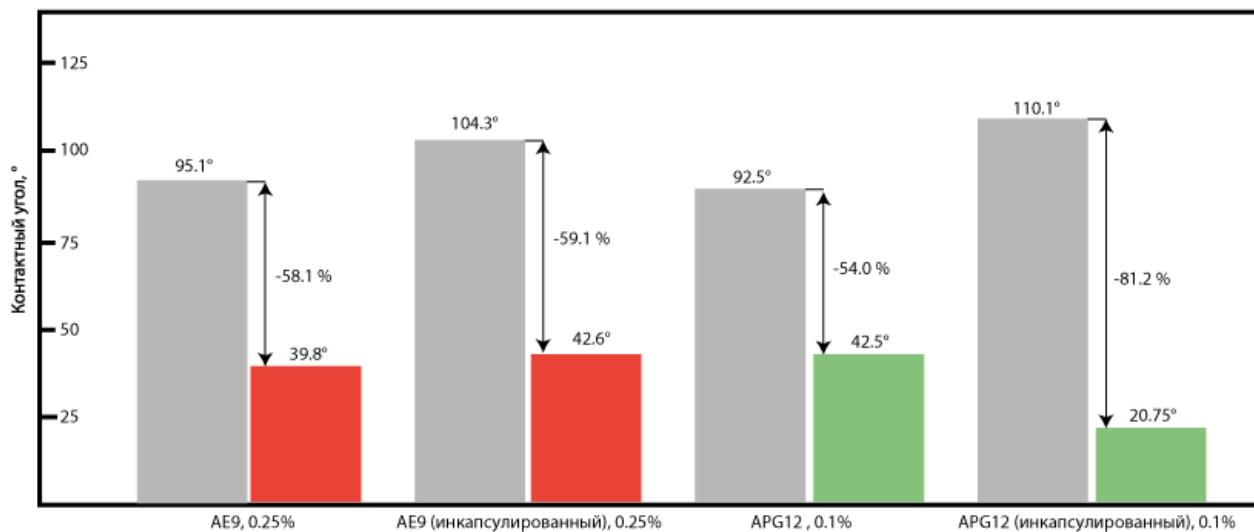


Рис. 4. Изменение контактного угла до и после выдержки в ПАВ AE9 и APG12 без и с инкапсуляцией.
Fig. 4. Change in contact angle before and after exposure to AE9 and APG12 surfactants with and without encapsulation.

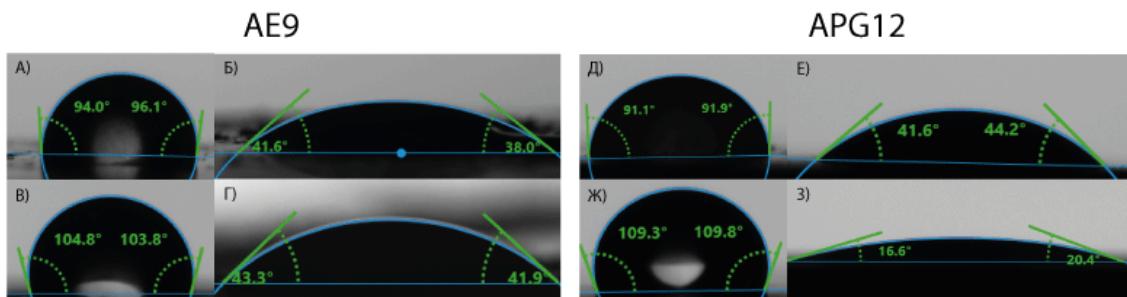


Рис. 5. DSA изображения контактного угла до и после выдержки в ПАВ. А – до выдержки в AE9, 0.25%, Б – после выдержки в AE9, 0.25%, В – до выдержки в AE9 (инк.) 0.25%, Г – после выдержки в AE9 (инк.) 0.25%, Д – до выдержки в APG12, 0.1%, Е – после выдержки в APG12, 0.1%, Ж – до выдержки в APG12 (инк.), 0.1%, З – после выдержки в APG12 (инк.), 0.1%.

Fig. 5. DSA images of the contact angle before and after exposure to SAW. A – before exposure to AE9, 0.25%, B – after exposure to AE9, 0.25%, C – before exposure to AE9 (inc.) 0.25%, G – after exposure to AE9 (inc.) 0.25%, D – before exposure to APG12, 0.1%, E – after exposure to APG12, 0.1%, G – before exposure to APG12 (inc.), 0.1%, H – after exposure to APG12 (inc.), 0.1%.

Кроме того, было подтверждено, что раствор ПАВ в минерализованной воде эффективнее повышает гидрофильность поверхности горной породы (рис. 6). Раствор AE9 (0,25%) в минерализованной воде позволил снизить контактный угол с 89.6 до 36.13 (-59.7%), в то время как аналогичный раствор, приготовленный в дистиллированной воде, снизил контактный угол с 91.84 до 54.75 (-

40.0%).

Это связано с экранированием гидрофильной части молекул ПАВ ионами, содержащимися в минерализованной воде, что упрощает ориентацию молекулы ПАВ на границе раздела фаз и способствует более компактному укладыванию молекул.

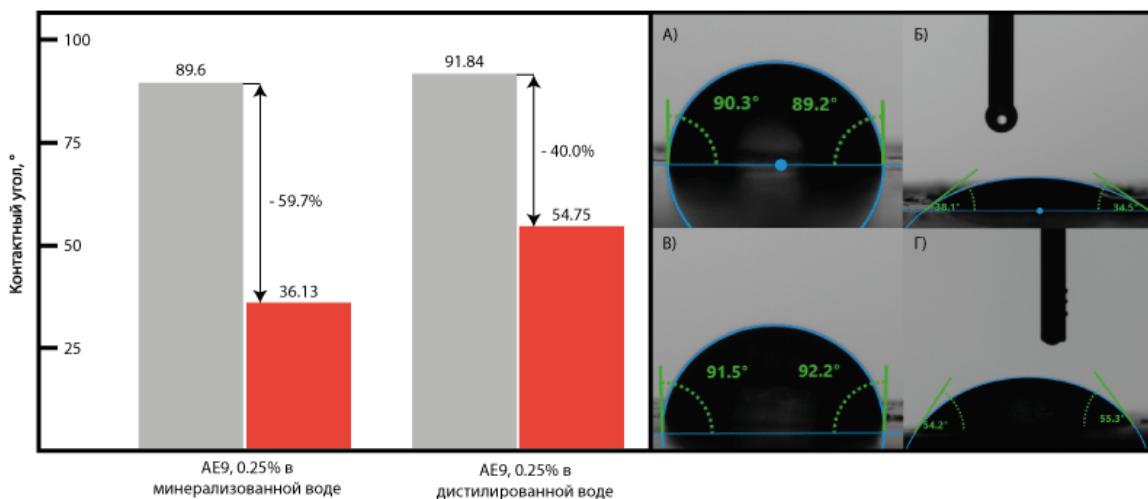


Рис. 6. Изменение контактного угла после выдержки в ПАВ AE9, 0.25%, приготовленном в дистиллированной и минерализованной воде (слева). DSA изображения контактного угла (справа). А – до выдержки в AE9 0.25% (минерализованная вода), Б – после выдержки в AE9 0.25% (минерализованная вода), В – до выдержки в AE9 0.25% (дистиллированная вода), Г – после выдержки в AE9 0.25% (дистиллированная вода).

Fig. 6. Change in contact angle after exposure to AE9 surfactant, 0.25%, prepared in distilled and mineralized water (left). DSA images of contact angle (right). A – before exposure to AE9 0.25% (mineralized water), B – after exposure to AE9 0.25% (mineralized water), C – before exposure to AE9 0.25% (distilled water), D – after exposure to AE9 0.25% (distilled water).

Для оценки непосредственного влияния на смачиваемость солей, естественно присутствующих в пластовой воде, образцы керна были выдержаны в минерализованной воде с содержанием NaCl (170 г/л), MgCl₂ (15 г/л), CaCl₂ (15 г/л). Измерения контактного угла производились: до выдержки, спустя 1 день выдержки, спустя 3 дня выдержки, спустя 7 дней выдержки (в минерализованной воде).

Изначально контактный угол с образцом, состаренным в нефти, составлял 91.8°. Спустя сутки выдержки в минерализованной воде контактный угол уменьшился до 78.6°. Эффект кратковременного повышения гидрофильности горной породы неоднократно описан в литературе [26, с. 80, 27, с. 10127] и может объясняться вымыванием природных поверхностно-активных веществ, содержащихся в нефти (смол и асфальтенов) с поверхно-

сти горной породы. В первую очередь это связано с присутствием в составе минерализованной воды ионов магния (Mg^+) и кальция (Ca^+). Эти двухвалентные катионы обладают высокой реакционной способностью и могут вызывать изменения поверхностного заряда горной породы, делая поверхность более гидрофильной.

Тем не менее, более длительная выдержка приводит к постепенному повышению гидрофобности поверхности. Спустя 3 дня выдержки контактный угол составил 79.1° , а через 7 дней выдержки увеличился до 87.0° , практически вернувшись к изначальному значению.

В целом, следует отметить отсутствие значимого изменения контактного угла при выдержке в минерализованной среде. Это подтверждает, что более высокая эффективность AE9 и APG12, приготовленных в минерализованной воде, в первую очередь обусловлена взаимодействием между молекулами ПАВ и ионами солей.

Выводы

В данной статье исследовано влияние инкапсуляции двух неионогенных ПАВ на их способность снижать межфазное натяжение на границе раздела фаз “нефть-вода”, изменять смачиваемость горной

породы, а также влияние минерализации на смачиваемость горной породы.

В ходе работ были выявлены следующие зависимости:

1. Межфазное натяжение. Инкапсуированный ПАВ в среднем эффективнее снижает межфазное натяжение на границе раздела нефтяной и водной фаз при высокой температуре (на 32.1 - 83.4 % эффективнее).

2. Смачиваемость. Инкапсуированный ПАВ эффективнее меняет смачиваемость поверхности карбонатной горной породы в сторону гидрофильности (на 1.0 - 27.2 % эффективнее).

3. Влияние минерализации на смачиваемость. Подтверждено, что минерализация в отсутствие ПАВ не оказывает существенного влияния на изменение контактного угла, несмотря на кратковременное изменение смачиваемости в сторону гидрофильности, связанное с вымыванием части органических компонентов нефти. При этом доказано, что раствор ПАВ, приготовленный в минерализованной воде (200 г/л NaCl) существенно эффективнее (на 19.7%) повышает гидрофильность карбонатной породы за счёт эффекта ионного экранирование гидрофильной части ПАВ и улучшения ориентации молекулы ПАВ.

Финансирование

Авторы выражают благодарность Российскому Научному Фонду за финансовую поддержку в осуществлении настоящей работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда «Создание наноструктурированных нефтеустойчивых композиций с пролонгированным действием на основе поверхностно-активных веществ с контролируемыми физико-химическими свойствами» № 23-23-00384 от 12 января 2023 года.

Список источников

1. Lohan M.A., Verma M., Gunjan M., Saini N. Application of Surfactant in Textile // Industry: An Overview. 2024. Vol. 5. № 5. P. 55 – 61.
2. Pedro R., Walters K.A. Surfactants in cosmetic products // Cosmetic Formulation. 2019. P. 129 – 162.
3. Kralova I., Sjöblom J. Surfactants used in food industry: a review // Journal of Dispersion Science and Technology 2009. Vol. 30. № 9. P. 1363 – 1383.
4. Yao Y., Wei M., Kang W. A review of wettability alteration using surfactants in carbonate reservoirs // Advances in Colloid and Interface Science. 2021. Vol. 294. P. 1 – 25.
5. Pan F., Zhang Z., Zhang X., Davarpanah A. Impact of anionic and cationic surfactants interfacial tension on the oil recovery enhancement // Powder Technology. 2020. Vol. 373. P. 93 – 98.
6. Dang C.T., Chen Z., Nguyen N.T., Bae W., Phung T.H. Development of isotherm polymer/surfactant adsorption models in chemical flooding // SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition. 2011. SPE-147872. P. 1 – 10.
7. Kamal M.S., Hussein I.A., Sultan A.S. Review on surfactant flooding: phase behavior, retention, IFT, and field applications // Energy & Fuels 2017. Vol. 31. № 8. P. 7701 – 7720.
8. Azam M.R., Tan I.M., Ismail L., Mushtaq M., Nadeem M., Sagir M. Kinetics and equilibria of synthesized anionic surfactant onto berea sandstone // Journal of Dispersion Science and Technology. 2014. Vol. 35. № 2. P. 223 – 230.
9. Kamal M.S., Hussain S.M.S., Fogang L.T. A zwitterionic surfactant bearing unsaturated tail for enhanced oil recovery in high-temperature high-salinity reservoirs // Journal of Surfactants and Detergents. 2018. Vol. 21. № 1. P. 165 – 174.
10. Bello A., Ivanova A., Bakulin D., Yunusov T., Cheremisin A. A Static and Dynamic Analysis of Nonionic-based Binary Surfactant Systems for Adsorption Mitigation in a Carbonate Reservoir with High Salinity // Journal of Molecular Liquids. 2024. P. 125 – 141.
11. Hanamertani A.S., Pilus R.M., Idris A.K., Irawan S., Tan I.M. Ionic liquids as a potential additive for reducing surfactant adsorption onto crushed Berea sandstone // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2018. Vol. 162. P. 480 – 490.
12. Belhaj A.F., Elraies K.A., Mahmood S.M., Zulkifli N.N., Akbari S., Hussien O.S. The effect of surfactant concentration, salinity, temperature, and pH on surfactant adsorption for chemical enhanced oil recovery: a review // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. 2020. Vol. 10. P. 125 – 137.
13. Rosen M.J., Kunjappu J.T. Surfactants and interfacial phenomena // John Wiley & Sons. 2012. P. 1 – 576.
14. Wang Y., Hou J., Qi Z., Han M. Investigation of sacrificial agents for reducing surfactant adsorption on carbonates // Petroleum Science and Technology. 2022. Vol. 40. № 22. P. 2755 – 2772.
15. Mushtaq M., Isa M., Tan, Ismail L., Nadeem M., Sagir M., Azam R. Influence of PZC (Point of Zero Charge) on the Static Adsorption of Anionic Surfactants on a Malaysian Sandstone // Journal of Dispersion Science and Technology. 2014. Vol. 35. № 3. P. 343 – 349.

16. Koparal G.B., Sharma H., Liyanage P.J., Panthi K.K., Mohanty K. Adsorption of anionic surfactants in sandstones: Impact of sacrificial agents // SPE Western Regional Meeting. 2021.
17. Scerbacova A., Ivanova A., Grishin P., Cheremisin A., Tokareva E., Tkachev I., Sansiev G., Fedorchenko G., Afanasiev I. Application of alkalis, polyelectrolytes, and nanoparticles for reducing adsorption loss of novel anionic surfactant in carbonate rocks at high salinity and temperature conditions // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2022. Vol. 653.
18. Manzari M.T., Shamay Y., Kiguchi H., Rosen N., Scaltriti M., Heller D. A. Targeted drug delivery strategies for precision medicines // Nature Reviews Materials. 2021. Vol. 6. № 4. P. 351 – 370.
19. Ivanova A.A., Kozyreva Z.V., Chekalov A.Y., Proshin P.I., Abdurashitov A.S., Bello A.S., Markovic S., Sukhorukov G.B., Cheremisin A.N. Development and characterization of nanostructured surfactant compositions with prolonged action and stimuli-responsive physicochemical properties // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2024. Vol. 687. P. 1 – 32.
20. Kittisrisawai S., Romero-Zerón L.B. Complexation of surfactant/β-cyclodextrin to inhibit surfactant adsorption onto sand, kaolin, and shale for applications in enhanced oil recovery processes. Part II: dynamic adsorption analysis // Journal of Surfactants and Detergents. 2015. Vol. 18. P 783 – 795.
21. Alsmaeil A.W., Hammami M.A., Enotiadis A., Kanj M.Y., Giannelis E P. Encapsulation of an anionic surfactant into hollow spherical nanosized capsules: Size control, slow release, and potential use for enhanced oil recovery applications and environmental remediation // ACS Omega. 2021. Vol. 6. № 8. P. 5689 – 5697.
22. Xu Z.-X., Li S.-Y., Li B.-F., Chen D.-Q., Liu Z.-Y., Li Z.-M. A review of development methods and EOR technologies for carbonate reservoirs // Petroleum Science. 2020. Vol. 17. P. 990 – 1013.
23. Kim S.-N., So, W.-J., Choi J.-S., Ahn W.-S. CO₂ adsorption using amine-functionalized mesoporous silica prepared via anionic surfactant-mediated synthesis // Microporous and Mesoporous Materials. 2008. Vol. 115. № 3. P. 497 – 503.
24. Ahmadali T., Gonzalez M.V., Harwell J.H., Scamehorn J.F. Reducing surfactant adsorption in carbonate reservoirs // SPE Reservoir Engineering. 1993. T. 8. № 02. P. 117 – 122.
25. Wasan D., Nikolov A., Kondiparty K. The wetting and spreading of nanofluids on solids: Role of the structural disjoining pressure // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2011. Vol. 16. № 4. P. 344 – 349.
26. Lashkarbolooki M., Riazi M., Ayatollahi S., Hezave A.Z. Synergy effects of ions, resin, and asphaltene on interfacial tension of acidic crude oil and low–high salinity brines // Fuel. 2016. Vol. 165. P. 75 – 85.
27. Bind S., Sharma H. Effect of Brine and Organic Acids on Initial Wettability of Carbonate Rocks // Energy Fuels. 2022. Vol. 36. № 17. P. 10123 – 10132

References

1. Lohan M.A., Verma M., Gunjan M., Saini N. Application of Surfactant in Textile. Industry: An Overview. 2024. Vol. 5. No. 5. P. 55 – 61.
2. Pedro R., Walters K.A. Surfactants in cosmetic products. Cosmetic Formulation. 2019. P. 129 – 162.

3. Kralova I., Sjöblom J. Surfactants used in the food industry: a review. *Journal of Dispersion Science and Technology* 2009. Vol. 30. No. 9. P. 1363 – 1383.
4. Yao Y., Wei M., Kang W. A review of wettability alteration using surfactants in carbonate reservoirs. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2021. Vol. 294. P. 1 – 25.
5. Pan F., Zhang Z., Zhang X., Davarpanah A. Impact of anionic and cationic surfactants interfacial tension on the oil recovery enhancement. *Powder Technology*. 2020. Vol. 373. P. 93 – 98.
6. Dang C.T., Chen Z., Nguyen N.T., Bae W., Phung T.H. Development of isotherm polymer/surfactant adsorption models in chemical flooding. *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*. 2011. SPE-147872. P. 1 – 10.
7. Kamal M.S., Hussein I.A., Sultan A.S. Review on surfactant flooding: phase behavior, retention, IFT, and field applications. *Energy & Fuels* 2017. Vol. 31. No. 8. P. 7701 – 7720.
8. Azam M.R., Tan I.M., Ismail L., Mushtaq M., Nadeem M., Sagir M. Kinetics and equilibria of synthesized anionic surfactant onto berea sandstone. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2014. Vol. 35. No. 2. P. 223 – 230.
9. Kamal M.S., Hussain S.M.S., Fogang L.T. A zwitterionic surfactant bearing unsaturated tail for en-hanced oil recovery in high-temperature high-salinity reservoirs. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2018. Vol. 21. No. 1. P. 165 – 174.
10. Bello A., Ivanova A., Bakulin D., Yunusov T., Cheremisin A. A Static and Dynamic Analysis of Nonionic-based Binary Surfactant Systems for Adsorption Mitigation in a Carbonate Reservoir with High Salinity. *Journal of Molecular Liquids*. 2024. P. 125 – 141.
11. Hanamertani A.S., Pilus R.M., Idris A.K., Irawan S., Tan I.M. Ionic liquids as a potential additive for reducing surfactant adsorption onto crushed Berea sandstone. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2018. Vol. 162. P. 480 – 490.
12. Belhaj A.F., Elraies K.A., Mahmood S.M., Zulkifli N.N., Akbari S., Hussien O.S. The effect of sur-factant concentration, salinity, temperature, and pH on surfactant adsorption for chemical enhanced oil re-covery: a review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. 2020. Vol. 10. P. 125 – 137.
13. Rosen M.J., Kunjappu J.T. Surfactants and interfacial phenomena. John Wiley & Sons. 2012. P. 1 – 576.
14. Wang Y., Hou J., Qi Z., Han M. Investigation of sacrificial agents for reducing surfactant adsorption on car-bonates. *Petroleum Science and Technology*. 2022. Vol. 40. No. 22. P. 2755 – 2772.
15. Mushtaq M., Isa M., Tan, Ismail L., Nadeem M., Sagir M., Azam R. Influence of PZC (Point of Zero Charge) on the Static Adsorption of Anionic Surfactants on a Malaysian Sandstone. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2014. Vol. 35. No. 3. P. 343 – 349.
16. Koparal G.B., Sharma H., Liyanage P.J., Panthi K.K., Mohanty K. Adsorption of anionic surfactants in sandstones: Impact of sacrificial agents. *SPE Western Regional Meeting*. 2021.

17. Scerbacova A., Ivanova A., Grishin P., Cheremisin A., Tokareva E., Tkachev I., Sansiev G., Fedorchenko G., Afanasiev I. Application of alkalis, polyelectrolytes, and nanoparticles for reducing adsorption loss of novel anionic surfactant in carbonate rocks at high salinity and temperature conditions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022. Vol. 653.
18. Manzari M.T., Shamay Y., Kiguchi H., Rosen N., Scaltriti M., Heller D.A. Targeted drug delivery strategies for precision medicines. *Nature Reviews Materials*. 2021. Vol. 6. No. 4. P. 351 – 370.
19. Ivanova A.A., Kozyreva Z.V., Chekalov A.Y., Proshin P.I., Abdurashitov A.S., Bello A.S., Markovic S., Sukhorukov G.B., Cheremisin A.N. Development and characterization of nanostructured surfactant compositions with prolonged action and stimuli-responsive physicochemical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2024. Vol. 687. P. 1 – 32.
20. Kittisrisawai S., Romero-Zerón L.B. Complexation of surfactant/β-cyclodextrin to inhibit surfactant adsorption onto sand, kaolin, and shale for applications in enhanced oil recovery processes. Part II: dynamic adsorption analysis. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2015. Vol. 18. P 783 – 795.
21. Alsmaeil A.W., Hammami M.A., Enotiadis A., Kanj M.Y., Giannelis E. P. Encapsulation of an anionic surfactant into hollow spherical nanosized capsules: Size control, slow release, and potential use for enhanced oil recovery applications and environmental remediation. *ACS Omega*. 2021. Vol. 6. No. 8. P. 5689 – 5697.
22. Xu Z.-X., Li S.-Y., Li B.-F., Chen D.-Q., Liu Z.-Y., Li Z.-M. A review of development methods and EOR technologies for carbonate reservoirs. *Petroleum Science*. 2020. Vol. 17.
23. Kim S.-N., So, W.-J., Choi J.-S., Ahn W.-S. CO₂ adsorption using amine-functionalized mesoporous silica prepared via anionic surfactant-mediated synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. Vol. 115. No. 3. P. 497 – 503.
24. Ahmadali T., Gonzalez M.V., Harwell J.H., Scamehorn J.F. Reducing surfactant adsorption in carbonate reservoirs. *SPE Reservoir Engineering*. 1993. Vol. 8. No. 02. P. 117 – 122.
25. Wasan D., Nikolov A., Kondiparty K. The wetting and spreading of nanofluids on solids: Role of the structural disjoining pressure. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2011. Vol. 16. No. 4. P. 344 – 349.
26. Lashkarbolooki M., Riazi M., Ayatollahi S., Hezave A.Z. Synergy effects of ions, resin, and asphaltene on interfacial tension of acidic crude oil and low–high salinity brines. *Fuel*. 2016. Vol. 165. P. 75 – 85.
27. Bind S., Sharma H. Effect of Brine and Organic Acids on Initial Wettability of Carbonate Rocks. *Energy Fuels*. 2022. Vol. 36. No. 17. P. 10123 – 10132

Информация об авторах

Чекалов А.Ю., аспирант, Сколковский институт науки и технологий, email: Arsenii.Chekalov@skoltech.ru

Иванова А.А., кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Сколковский институт науки и технологий

Черемисин А.Н., кандидат технических наук, профессор, Сколковский институт науки и технологий

Хмеленин Д.Н., ведущий научный сотрудник, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

Соколов А.С., Сколковский институт науки и технологий

Information about the authors

Chekalov A.Yu., Postgraduate Student, Skolkovo Institute of Science and Technology, email: Arsenii.Chekalov@skoltech.ru

Ivanova A.A., PhD in Engineering, Senior Researcher, Skolkovo Institute of Science and Technology

Cheremisin A.N., PhD in Engineering, Professor, Skolkovo Institute of Science and Technology

Khmelenin D.N., Leading Researcher, National Research Center "Kurchatov Institute"

Sokolov A.S., Skolkovo Institute of Science and Technology

© Чекалов А.Ю., Иванова А.А., Черемисин А.Н., Хмеленин Д.Н., Соколов А.С., 2024