# = ПРОЧИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ =

УДК 622.276.63

# АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАВ-КИСЛОТНЫХ СОСТАВОВ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ С УГЛЕВОДОРОДАМИ

© М. А. Силин, Л. А. Магадова, Л. И. Толстых, Л. Ф. Давлетшина\*, В. Д. Власова, Т. И. Юнусов, А. М. Макарова

Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И. М. Губкина, 119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 65, к. 1

\* E-mail:luchiad@mail.ru

Поступила в Редакцию 28 июня 2019 г. После доработки 17 июля 2019 г. Принята к публикации 13 ноября 2019 г.

Наибольшую часть всех добавок в технологические жидкости для кислотных обработок нефтедобывающих скважин составляют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Одним из подходов для оценки поведения ПАВ в данных составах является определение межфазного натяжения их растворов на границе с углеводородами. Определялось межфазное натяжение ПАВ-кислотных составов (ПАВ-КС) на основе соляной и сульфаминовой кислот, а также на основе дистиллированной воды без добавок кислот. Межфазное натяжение определялось на границе с н-октаном, керосином и нефтью, различающимися по полярности и содержанию природных ПАВ. Было показано, что н-октан и керосин являются модельными системами, которые позволяют условно сравнивать ПАВ по активности между собой. Обнаружена зависимость межфазного натяжения ПАВ-КС от природы кислоты: сульфаминовая кислота положительно влияет на активность ПАВ, а соляная кислота — отрицательно. Большое влияние на определяемый показатель межфазного натяжения оказывает тип ПАВ. Показано, что неионогенное ПАВ Неонол АФ 9-12 демонстрирует наименьшие значения межфазного натяжения в составах на основе дистиллированной воды, анионное ПАВ Нежеголь — в кислотных составах, что обусловлено взаимодействием функциональной группы ПАВ с присутствующими в растворе ионами гидроксония.

Ключевые слова: кислотная обработка; межфазное натяжение; соляная кислота; сульфаминовая кислота; поверхностно-активное вещество

DOI: 10.1134/S0044461819130139

Кислотные обработки (КО) призабойной зоны нефтяного пласта в добывающих и нагнетательных скважинах (ПЗП) основаны на способности кислот растворять вещества различной природы: кольматанты, попадающие в ПЗП в процессе строительства и ремонта скважин, сам скелет породы, из которой сложен пласт [1].

При проведении кислотных обработок скважин помимо ожидаемого положительного результата может также возникать ряд осложнений, что может быть вызвано коррозией материала оборудования [2], высокой скоростью растворения породы кислотой и образованием стойких нефтекислотных эмульсий и асфальтеновых осадков [3].

Добавление поверхностно-активных веществ (ПАВ) — один из простых и общепринятых способов решения возникающих осложнений [2, 4, 5]. Данные вещества, адсорбируясь на границе раздела фаз, снижают межфазное натяжение между кислотным раствором и нефтью, тем самым способствуя более глубокому проникновению кислоты в пласт и более равномерному охвату пласта воздействием [6]. Кроме того, ПАВ способны изменять смачиваемость за счет адсорбции на породе и отмывать с поверхности порового пространства пленки остаточной нефти [4]. Все эти факторы способствуют повышению эффективности кислотных обработок.

В процессе разработки кислотных технологий проводится целый комплекс исследований технологических жидкостей [7]. Важным параметром, по которому определяют эффективность ПАВ-кислотного состава (ПАВ-КС), является межфазное натяжение. Оно является критерием оценки не только активности ПАВ, но и мерой взаимодействия двух фаз: технологической жидкости, которая в нашем случае состоит из раствора кислоты и ПАВ, и углеводородной системы, которая может быть как многокомпонентной (в случае использования нефти или ее узких фракций), так и однокомпонентной (в случае индивидуальных углеводородов).

Целью данной работы являлась оценка влияния процессов, происходящих на границе углеводородной фазы и ПАВ-КС, на значение показателя межфазного натяжения.

# Экспериментальная часть

Исследования проводились в НОЦ «Промысловая химия» РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина. Согласно требованиям ГОСТ Р 50097–92, для изучения ПАВ и их сравнения между собой в лабораторной практике используют простые модельные системы, межфазное натяжение определяют на границе ПАВ-состава и индивидуального углеводорода или узкой углеводородной фракции. В работе в качестве углеводородной фазы использовались н-октан и керосин марки КО-25, а также образец нефти, так как в пласте кислотная композиция взаимодействует именно с ней.

Образец нефти был взят из скважины Ромашкинского месторождения (пашийский горизонт). Ромашкинское месторождение является типичным многопластовым месторождением, продуктивные горизонты которого характеризуются значительным разнообразием особенностей залегания по площади и разрезу, а также литолого-петрографическому со-

**Таблица 1** Структурно-групповой состав нефти

Показатель	Значение
Плотность при 20°С, г·см <sup>-3</sup>	0.858
Кинематическая вязкость при 20°С, ${\rm mm^2 \cdot c^{-1}}$	11.11
Содержание (на нефть), %:	
фракции до 200°C	22.4
масел	58.8
парафинов (П)	5.9
смол (С)	9.8
асфальтенов (А)	3.1

ставу, коллекторским и фильтрационным свойствам и насыщенности слагающих пород. Структурногрупповой состав образца исследуемой в работе нефти представлен в табл. 1.

Одной из основных и наиболее часто применяемых кислот при проведении обработок скважин является соляная кислота (HCl) [7], используемая в большинстве случаев в концентрации 12-24 мас%. В НОЦ «Промысловая химия» РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина большое внимание уделяется разработке составов на основе сухих кислот, так как они имеют ряд преимуществ перед обычными кислотами. Одной из таких кислот является сульфаминовая кислота (NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H), которая по сравнению с HCl характеризуется более низкой скоростью взаимодействия с породой, что увеличивает глубину проникновения кислоты в пласт; более низкой коррозионной активностью, а также выпускается в виде порошка, что облегчает ее транспортировку и хранение [8]. Сульфаминовая кислота имеет ограниченную растворимость в воде (до 17.57 мас% при 20°C) [9], на практике в основном применяется в концентрациях 5-15 мас%. В работе [10] было показано, что по растворяющей способности по отношению к карбонатной породе сульфаминовая кислота в 2.65 раза слабее, чем соляная кислота той же концентрации. Таким образом, активность по отношению к породе 15 мас%-ной сульфаминовой кислоты примерно соответствует активности 5 мас%-ной соляной кислоты. В результате для исследования были выбраны кислотные составы с содержанием соляной и сульфаминовой кислот 5 и 15 мас%.

В работе были рассмотрены ПАВ различных классов: неионогенные (НПАВ), анионные (АПАВ), катионные (КПАВ) и их смеси, информация о которых представлена в табл. 2.

1734 Силин М. А. и др.

Товарное название ПАВ	Тип ПАВ	Формула
Неонол АФ 9-12	НПАВ	$i$ -C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> $\longrightarrow$ O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>12</sub> H
Нежеголь	АПАВ	$i$ -C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> $\longrightarrow$ O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>12</sub> -CH <sub>2</sub> -COONa
Нефтенол ГФ	КПАВ	$ \begin{array}{c c} R \\ CH_{3} \\ CH_{3} \end{array} Cl^{-} R = C_{12} - C_{18} $
Нефтенол ВВД	Смесь АПАВ и НПАВ	$i$ -C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> $\longrightarrow$ O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>12</sub> H
		$i-C_9H_{19}$ $O(CH_2CH_2O)_{12}SO_2ONa$
Нефтенол К	Смесь АПАВ и КПАВ	$ \begin{array}{c c} R \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} C\Gamma R = C_{12}-C_{18} $
		$i$ -C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> $\longrightarrow$ O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>12</sub> -CH <sub>2</sub> -COONa

**Таблица 2** Характеристики исследуемых ПАВ

НПАВ Неонол АФ 9-12 — оксиэтилированные изононилфенолы со степенью оксиэтилирования 12. АПАВ Нежеголь имеет почти такую же структуру и отличается наличием карбоксильной группы на конце полиоксиэтиленовой цепи. КПАВ Нефтенол ГФ представляет собой четвертичное аммониевое соединение, а в качестве гидрофобной группы содержит углеродный радикал нормального строения. ПАВ Нефтенол ВВД и Нефтенол К представляют собой смеси ПАВ различных классов. Все эти ПАВ используются в технологических жидкостях в процессах интенсификации нефтедобычи [7]. Концентрация ПАВ в исследуемых составах составляла 0.005–4.0 мас%.

# Обсуждение результатов

Для оценки влияния силы кислоты и ее концентрации на особенности поведения ПАВ на первом этапе были рассмотрены растворы ПАВ на основе дистиллированной воды (рис. 1).

Согласно представленным данным, межфазное натяжение водных растворов ПАВ снижается на границе с углеводородными системами в ряду н-октан-керосин-нефть. Это связано с усложнением химического состава и ростом полярности углеводородных

систем, что согласуется с правилом [11], согласно которому чем меньше различаются по полярности контактирующие между собой жидкости, тем ниже межфазное натяжение.

Все исследуемые ПАВ располагаются в следующей последовательности в порядке возрастания по значению межфазного натяжения: Неонол АФ 9-12, Нефтенол ГФ, Нефтенол ВВД, Нефтенол К, Нежеголь.

Представляет интерес поведение НПАВ Неонол АФ 9-12 и АПАВ Нежеголь (рис. 1), поскольку их структурные формулы различаются лишь наличием карбоксильной группы, в результате чего становится возможным отследить влияние, оказываемое отдельной функциональной группой на значения межфазного натяжения. При одной и той же концентрации Неонол АФ 9-12 снижает межфазное натяжение в водных растворах намного сильнее, чем АПАВ Нежеголь, имеющий почти такую же структуру и отличающийся наличием карбоксильной группы на конце полиоксиэтиленовой цепи (табл. 2). Так, межфазное натяжение водного раствора Неонола АФ 9-12 на границе с н-октаном снижается до 0.4 мН·м<sup>-1</sup>, а водного раствора, содержащего Нежеголь, — до

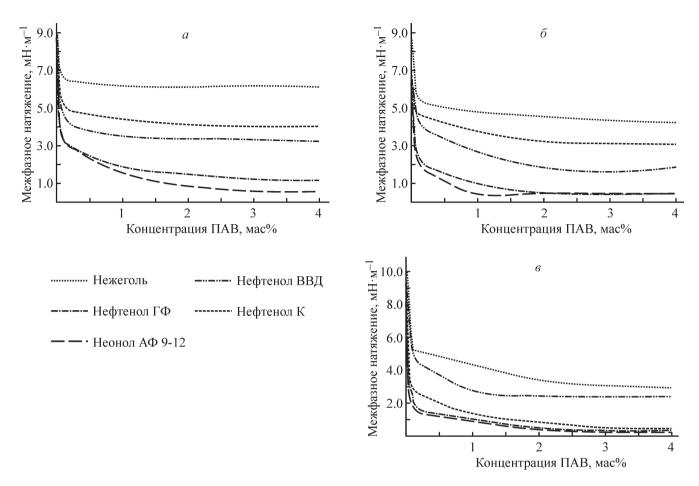


Рис. 1. Зависимость межфазного натяжения водных растворов ПАВ от концентрации ПАВ на границе с н-октаном (a), керосином ( $\delta$ ), нефтью (a).

 $6.1~{\rm MH\cdot m^{-1}}$  при концентрации ПАВ  $4.0~{\rm mac\%}$ . Столь сильное различие между ними можно объяснить наличием заряженной группы в АПАВ, которая способствует снижению адсорбции в поверхностном слое из-за взаимного отталкивания одноименно заряженных полярных групп.

Далее были проведены исследования ПАВкислотных систем на основе соляной кислоты. Считается [12], что ионам гидроксония (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), которые появляются в водном растворе кислоты при ее диссоциации, термодинамически выгоднее существовать в поверхностном слое из-за меньшей их склонности по сравнению с молекулами воды образовывать водородные связи. В результате межфазное натяжение на границе кислота|углеводород должно снижаться при увеличении концентрации кислоты.

При введении соляной кислоты в водные растворы ПАВ (КПАВ Нефтенол ГФ и НПАВ Неонол АФ 9-12) наблюдается рост межфазного натяжения (рис. 2, 3), что согласуется с экспериментальными данными других исследователей [13]. Такое поведение в кислотном растворе объясняется двумя конкурирующими

процессами — адсорбцией ПАВ и ионов гидроксония  $(H_3O^+)$  на границе двух сред. В результате наблюдается «отрицательная адсорбция» ионов гидроксония  $H_3O^+$ , что объясняет увеличение значения межфазного натяжения [14] при добавлении соляной кислоты в растворы НПАВ и КПАВ.

Наличие соляной кислоты в растворах АПАВ Нежеголь, смеси КПАВ и АПАВ — Нефтенол К и смеси АПАВ и НПАВ — Нефтенол ВВД (табл. 1) ведет к снижению межфазного натяжения на границе с углеводородами по сравнению с растворами тех же ПАВ в дистиллированной воде (рис. 2, 3). Это можно объяснить тем, что при наличии в растворе протонов, образующихся при диссоциации кислоты, происходит протонирование полярной группы АПАВ, в результате происходит нейтрализация заряда карбоксильной группы, вследствие чего снижается электростатическое отталкивание полярных групп в поверхностном слое. В итоге увеличивается адсорбция ПАВ на границе раздела фаз и снижается величина межфазного натяжения. Также при нейтрализации отрицательно заряженных карбоксильных групп происходит ни1736 Силин М. А. и др.

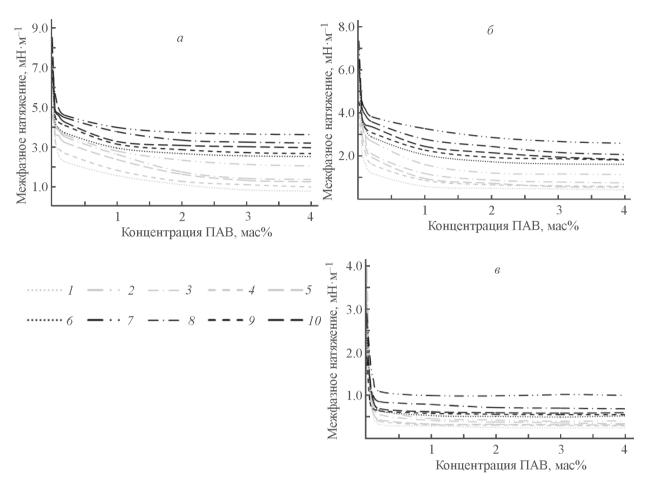


Рис. 2. Межфазное натяжение растворов HCl, содержащих ПАВ, на границе с н-октаном (a), керосином ( $\delta$ ), нефтью ( $\epsilon$ ).

1,6 — Нежеголь; 2,7 — Нефтенол ВВД; 3,8 — Нефтенол ГФ; 4,9 — Нефтенол К; 5,10 — Неонол АФ 9-12. Содержание HCl (мас%): 1-5 — 5,6-10 — 15.

велирование негативного эффекта влияния ионов гидроксония на величину межфазного натяжения из-за того, что не происходит их «отрицательной адсорбции». Ионы гидроксония, реагируя с отрицательно заряженной гидрофильной группой, отдают ей протон и прекращают свое существование с образованием молекул воды.

При повышении концентрации кислоты происходит протонирование большей части карбоксильных групп, в результате чего некоторая часть молекул АПАВ может перейти в углеводородную фазу, что в свою очередь приводит к снижению их концентрации в поверхностном слое и увеличению межфазного натяжения [15]. Данный факт можно подтвердить расчетом площади, занимаемой молекулами ПАВ на поверхности, исходя из значения максимальной адсорбции Гиббса (табл. 3).

Минимальную площадь поверхности  $A_{\min}$  (нм<sup>2</sup>), занимаемую молекулой ПАВ, находят исходя из значения максимальной адсорбции Гиббса  $\Gamma_{\max}$  (1).

Величина  $\Gamma_{max}$  (моль·м $^{-2}$ ) рассчитывается на основе зависимости межфазного натяжения растворов ПАВ в воде и кислоте от логарифма их концентрации (2) [16]:

$$A_{\min} = \frac{1}{N_{A}\Gamma_{\max}},\tag{1}$$

$$\Gamma_{\text{max}} = -\frac{1}{2.303nRT} \left( \frac{\text{d}\gamma}{\text{dlg}c} \right)_T, \tag{2}$$

где  $N_A$  — число Авогадро, T — температура окружающей среды (K), n — коэффициент (равен 2 для АПАВ [16]), R — газовая постоянная (8.31 кДж·моль<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>),  $\frac{d\gamma}{dlgc}$  — тангенс угла наклона отрезка графика зависимости межфазного натяжения от логарифма концентрации ПАВ до значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Наиболее низкую эффективность среди всех исследуемых ПАВ в растворах кислоты демонстрирует

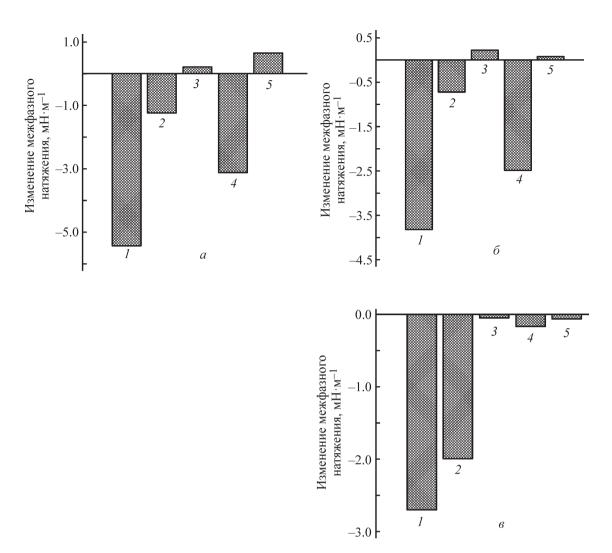


Рис. 3. Изменение межфазного натяжения на границе растворов 5 мас% HCl и н-октана (*a*), керосина (*б*), нефти (*в*) в присутствии 4 мас% ПАВ по сравнению с 4 мас% ПАВ-растворами на основе дистиллированной воды.

смесь, состоящая из НПАВ и АПАВ, содержащего сульфоэтоксилатную группу, — Нефтенол ВВД (рис. 2). Причинами этого, по-видимому, является взаимный антагонизм НПАВ и АПАВ в заряженном состоянии из-за сверхбольшого размера их групп и конкуренции за адсорбцию на границе. Также это может быть связано с повышенной гидрофильно-

стью сульфоэтоксилатного ПАВ, которая вызвана наличием сильнополярной сульфоэфирной группы, снижающей его поверхностную активность.

В общем увеличение концентрации HCl в растворах ПАВ ведет к росту межфазного натяжения (рис. 2), т. е. увеличение ее концентрации негативно влияет на свойства ПАВ-кислотных составов, что

 Таблица 3

 Значения максимальной адсорбции Гиббса и площади, занимаемой молекулами АПАВ Нежеголь на межфазной поверхности

Концентрация НСІ, мас%	Максимальная адсорбция Гиббса $\Gamma_{\rm max}$ ·10 $^7$ , моль·м $^{-2}$	Площадь поверхности, занимаемая молекулами ПАВ, $A$ , нм <sup>2</sup>
0	1.64	10.10
5	2.53	6.60
15	2.42	6.87

1738 Силин М. А. и др.

также можно объяснить увеличением концентрации ионов гидроксония в объеме раствора с увеличением концентрации кислоты и усилением их «отрицательной адсорбции» [17].

В отличие от случаев с н-октаном (рис. 3, a) и керосином (рис. 3,  $\delta$ ) при добавлении кислоты к водному раствору ПАВ происходит снижение межфазного натяжения на границе с нефтью для всех ПАВ (рис. 3,  $\epsilon$ ). Как можно видеть, наиболее сильное снижение наблюдается для АПАВ Нежеголь и смеси АПАВ и НПАВ Нефтенол ВВД, что объясняется ранее рассмотренным эффектом протонирования карбоксильной группы. Для остальных ПАВ изменение межфазного натяжения значительно ниже и находится в пределах  $0.1 \text{ мH} \cdot \text{m}^{-1}$ . Подобный эффект можно объяснить действием природных ПАВ (нафтеновые кислоты, асфальтены, смолы), существующих в нефти, которые также адсорбируются на межфазной границе [18, 19].

Дальнейшие исследования проводились с ПАВкислотными составами на основе сульфаминовой кислоты. Особенностью данной кислоты считается способность снижать критическую концентрацию мицеллообразования ПАВ [20]. Это обусловлено наличием в водном растворе кислоты сульфаматаниона, который, являясь согласно концепции лиотропного ряда Гофмейстера анионом первого рода (промотором первичной структуры воды), «высаливает» ПАВ из-за образования кластеров воды вокруг гидрофобных цепей и тем самым может снижать межфазное натяжение растворов ПАВ [21–23].

Для сравнения силы различных кислот используется показатель  $pK_a$ , вычисляемый как отрицательный десятичный логарифм константы кислотности, равной произведению константы диссоциации кислоты на молярную концентрацию воды  $(55.56 \text{ моль} \cdot \pi^{-1})$ . Показатель  $pK_a$  кислот может варьироваться в широких пределах, и он тем выше, чем слабее кислота и чем меньше ионов гидроксония образуется при ее диссоциации в воде. У соляной кислоты данный показатель равен -7.0, у сульфаминовой — 1.0 [9]. Данный факт означает, что при диссоциации сульфаминовой кислоты образуется в  $10^8$  меньше ионов гидроксония, чем при диссоциации соляной кислоты

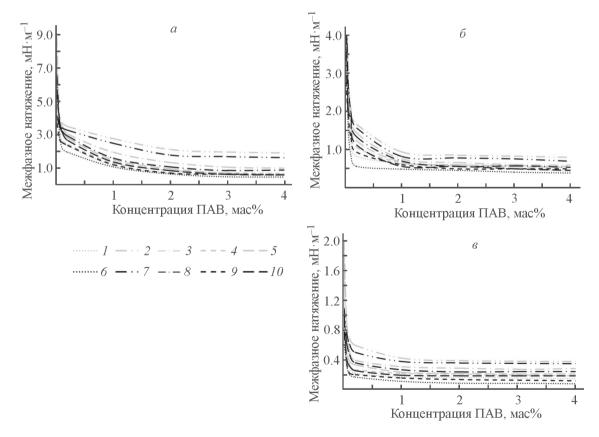


Рис. 4. Межфазное натяжение на границе растворов  $NH_2SO_3H$  и н-октана (*a*), керосина (*б*), нефти (*в*) в присутствии ПАВ.

1, 6 — Нефтенол ВВД; 3, 8 — Нефтенол ГФ; 4, 9 — Нефтенол К; 5, 10 — Неонол АФ 9-12. Содержание НСІ (мас%): 1, 5 — 5, 6–10 — 15.

той же мольной концентрации. Таким образом, эффект «отрицательной адсорбции» ионов гидроксония в ПАВ-кислотных составах на основе сульфаминовой кислоты должен меньше влиять на значение межфазного натяжения.

При введении сульфаминовой кислоты межфазное натяжение снижается для всех ПАВ на границе с н-октаном (рис. 4, a) в пределах 2.0–0.5 мН·м<sup>-1</sup>, керосином (рис. 4, a) — 0.8–0.45 мН·м<sup>-1</sup>, нефтью (рис. 4, a) — 0.35–0.1 мН·м<sup>-1</sup>. Полученные зависимости для всех ПАВ в растворе сульфаминовой кислоты согласуются с приведенными ранее теоретическими концепциями процессов, происходящих на границе двух фаз (углеводород|водный раствор кислоты). Однако снижение межфазного натяжения определяется процессом «высаливания» ПАВ, превалирующим над «отрицательной адсорбцией» ионов гидроксония.

По сравнению с водными растворами ПАВ (рис. 5) наиболее сильное снижение межфазного натяжения

наблюдается для АПАВ Нежеголь, Нефтенол ВВД и Нефтенол К, которые содержат в своем составе АПАВ Нежеголь, что можно объяснить «высаливанием» ПАВ и снижением электростатического отталкивания гидрофильных групп в поверхностном слое, которое было описано ранее в случае АПАВ в растворе соляной кислоты (рис. 3).

Как и в случае с соляной кислотой (рис. 3,  $\theta$ ), на границе с нефтью межфазное натяжение всех ПАВ-КС на основе сульфаминовой кислоты (рис. 5,  $\theta$ ) ниже, чем их водных растворов (рис. 1). Снижение межфазного натяжения с нефтью на границе с ПАВ-КС на основе сульфаминовой кислоты (рис. 5,  $\theta$ ) сильнее, чем на границе ПАВ-КС на основе соляной кислоты (рис. 3,  $\theta$ ). По-видимому, подобная разница обусловлена меньшим влиянием «отрицательной адсорбции» ионов гидроксония, негативно влияющих на эффективность ПАВ из-за меньшей их концентрации в кислотном составе на основе сульфаминовой кислоты.

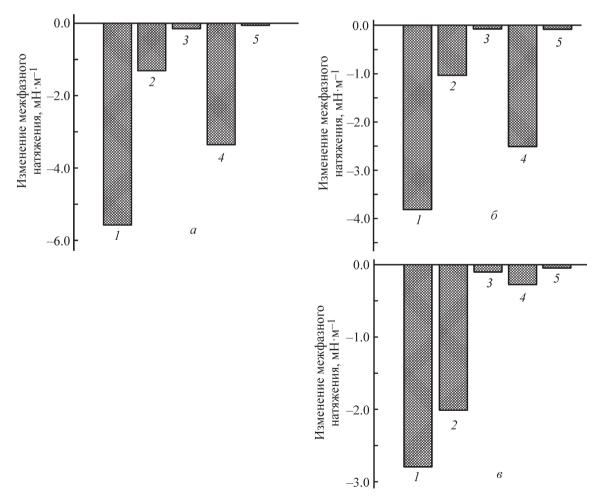


Рис. 5. Изменение межфазного натяжения на границе растворов 5 мас%  $NH_2SO_3H$  и н-октана (*a*), керосина (*б*), нефти (*в*) по сравнению с дистиллированной водой в присутствии в растворах 4%  $\Pi AB$ .

1 — Нежеголь, 2 — Нефтенол ВВД, 3 — Нефтенол ГФ, 4 — Нефтенол К, 5 — Неонол АФ 9-12.

В целом увеличение концентрации сульфаминовой кислоты в растворах ПАВ ведет к некоторому снижению межфазного натяжения (рис. 4), т. е. увеличение ее концентрации положительно влияет на свойства ПАВ-кислотных составов. Это подтверждает теоретические данные, описанные в [22, 23] о «высаливании» ПАВ.

#### Выволы

Для оценки процессов, происходящих на межфазной границе ПАВ-кислотных составов и углеводородных систем, используется показатель межфазного натяжения. В системах, особенно в случае их усложнения (н-октан-керосин-нефть) присутствует множество эффектов, которые могут по-разному влиять на этот показатель:

- уменьшение разности полярностей контактирующих между собой жидкостей ведет к снижению межфазного натяжения;
- наличие природных ПАВ в нефти (нафтеновые кислоты, асфальтены, смолы), которые могут адсорбироваться на границе с кислотным составом и дополнительно снижать межфазное натяжение;
- образование ионов гидроксония  $(H_3O^+)$  в водном растворе кислоты, которые стремятся адсорбироваться в поверхностном слое, в результате чего межфазное натяжение на границе кислота|углеводород может снижаться:
- в то же время при наличии ПАВ в водных растворах кислот наблюдается отрицательная адсорбция ионов гидроксония, что приводит к повышению межфазного натяжения по сравнению с водными растворами ПАВ;
- наличие в растворе протонов, образующихся при диссоциации кислоты, приводит к протонированию полярной группы АПАВ, в результате происходит нейтрализация заряда полярной группы ПАВ, снижение электростатического отталкивания полярных групп в поверхностном слое и увеличение адсорбции ПАВ на границе раздела фаз, что снижает величину межфазного натяжения;
- «высаливание» гидрофобного хвоста ПАВ в растворах сульфаминовой кислоты с последующим снижением межфазного натяжения.

Оценка каждого эффекта по отдельности с помощью одного показателя межфазного натяжения довольно затруднительна. Однако в ходе работы было получено несколько закономерностей, которые могут быть использованы при составлении рецептур кислотных составов. В частности, установлен разный характер влияния введения сульфаминовой и соляной

кислот на межфазное натяжение ПАВ-кислотных составов на границе с углеводородами. Кроме того, необходимо учитывать эффект влияния концентрации кислоты: при разной концентрации могут возникать различные эффекты, противоположно действующие на межфазное натяжение. Наконец, нельзя не учитывать влияние состава и свойств углеводородной фазы: далеко не всегда ПАВ-кислотные составы, проявляющие себя хорошо на границе с неполярным н-октаном, действуют аналогично на границе с более полярной нефтью.

Таким образом, подход с использованием межфазного натяжения для оценки процессов, происходящих на межфазной поверхности, является достаточно перспективным для установления наиболее общих закономерностей, имеющих большую практическую ценность.

# Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье

# Информация об авторах

*Силин Михаил Александрович*, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1170-8605

*Магадова Любовь Абдулаевна*, д.т.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5541-6896

*Толстых Лариса Ивановна*, к.х.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0260-513X

*Давлетиина Люция Фаритовна*, к.т.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2788-6756

*Власова Виктория Дмитриевна*, студент, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3035-7249

*Юнусов Тимур Ильдарович*, студент, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7536-1888

*Макарова Арина Михайловна*, студент, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6380-6798.

### Список литературы

- [1] *Мирсаетов О. М., Хазиев М. А., Ахмадуллин Б. Г. Насибулин И. М.* Увеличение охвата пласта кислотным воздействием // Нефтепромысловое дело. 2014. № 9. С. 17–24.
- [2] Силин М. А., Магадова Л. А., Давлетшина Л. Ф., Пахомов М. Д., Тимербулатова Ю. М., Самсоненко Е. А. Изучение работы современных ингибиторов коррозии в кислотных системах // Практика противокоррозионной защиты. 2016. № 4. С. 22–30.
- [3] Давлетиина Л. Ф., Толстых Л. И., Михайлова П. С. О необходимости изучения особенностей поведения

- углеводородов для повышения эффективности кислотных обработок скважин // Территория Нефтегаз. 2016. № 4. С. 90–96.
- [4] Насыйрова А. М., Куряшов Д. А., Башкирцева Н. Ю., Идрисов А. Р. Повышение эффективности солянокислотных обработок нефтяных скважин в карбонатных коллекторах // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2013. С. 290–292.
- [5] Солодовников А. О., Киселев К. В., Андреев О. В. Исследование межфазного натяжения на границе нефть—кислотный раствор в присутствии поверхностно-активных веществ // Вестн. Тюмен. гос. ун-та. 2013. № 5. С. 148–155.
- [6] Шатров А. Н., Исмагилов О. З., Козин В. Г., Башкирцева Н. Ю., Гараев Л. А. Исследование коллоидно-химических свойств ПАВ, используемых в эмульсионных методах повышения нефтеотдачи пластов // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2003. № 11. С. 39–42.
- [7] Силин М. А., Магадова Л. А., Цыганков В. А., Мухин М. М., Давлетшина Л. Ф. Кислотные обработки пластов и методики испытания кислотных составов. М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2011. С. 12, 30–35, 61, 71–105.
- [8] Давлетишна Л. Ф., Толстых Л. А., Давлетов З. Р., Власова В. Д. Исследование межфазного натяжения на границе между углеводородной фазой и кислотными составами на основе сульфаминовой кислоты и поверхностно-активных веществ // Территория Нефтегаз. 2017. № 3. С. 72–78.
- [9] Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. 4th Ed. New York: John Wiley and Sons, 1978–1984. V. 23. P. 60–67.
- [10] Амиян В. А., Уголев В. С. Физико-химические методы повышения производительности скважин. М.: Недра, 1970. С. 279.
- [11] Hu X., Hu S., Jin F, Huang S. Physics of petroleum reservoirs. Berlin, Heidelberg: Springer, 2017. P. 333.
- [12] Dos Santos A.P., Levin Y. Surface tensions and surface potentials of acid solutions // J. Chem. Phys. 2010. V. 133. N 15. P. 133–137. https://doi.org/10.1063/1.3505314
- [13] Matsubara H., Ohta A., Kameda M., Villeneuve M., Ikeda N., Aratono M. Interaction between ionic and nonionic surfactants in the adsorbed film and micelle: hydrochloric acid, sodium chloride, and tetraethylene

- glycol monooctyl ether // Langmuir. 1999. V. 15. N 17. P. 5496–5499. https://doi.org/10.1021/la981769g
- [14] Goard A. K. CCCXXXIII Negative adsorption. The surface tensions and activities of some aqueous salt solutions // J. Chem. Soc. Transactions. 1925. V. 127. P. 2451–2458. https://doi.org/10.1039/CT9252702451
- [15] Hyde A. E., Phan C. M., Yusa S. Dynamic interfacial tension of nonanoic acid/hexadecane/water system in response to pH adjustment // Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects. 2018. N 553. P. 562– 568. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.002
- [16] Li J., Li Y., Song Y., Wang Z., Zhang Q. Properties of quaternary ammonium surfactant with hydroxyethyl group and anionic surfactant mixed systems // J. Mol. Liquids. 2018. V. 271. P. 373–379. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.151
- [17] *Imamura T., Tokiwa F.* The Effect of various electrolytes on the deposition of ferric oxide particles onto various fabrics // Nippon Kagaku Kaishi. 1973. V. 1973. N 11. P. 2051–2056. https://doi.org/10.1246/nikkashi.1973.2051
- [18] Langevin D., Argillier J. F. Interfacial behavior of asphaltenes // Advances Colloid and Interface Sci. 2016. V. 233. P. 83–93. https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.10.005
- [19] *Lashkarbolooki M., Ayatollahi S.* Effects of asphaltene, resin and crude oil type on the interfacial tension of crude oil/brine solution // Fuel. 2018. V. 223. P. 261–267. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.029
- [20] Motamedi M., Tehrani-Bagha A. R., Mahdavian M. A comparative study on the electrochemical behavior of mild steel in sulfamic acid solution in the presence of monomeric and gemini surfactants // Electrochim. Acta. 2011. V. 58. P. 488–496. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.09.079
- [21] *Li Z., Lu B.* Prediction of interfacial tension between an organic solvent and aqueous solutions of mixed-electrolytes // Fluid Phase Equilibria. 2002. V. 200. N 2. P. 239–250. https://doi.org/10.1016/S0378-3812(02)00030-4
- [22] *Rosen M. J., Kunjappu J. T.* Surfactants and interfacial phenomena. New York: John Wiley & Sons, 2012. P. 166–167.
- [23] Kabalnov A., Olsson U., Wennerstroem H. Salt effects on nonionic microemulsions are driven by adsorption/depletion at the surfactant monolayer // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. N 16. P. 6220–6230. https://doi.org/10.1021/j100016a068