

На правах рукописи



ЮНУСОВ ТИМУР ИЛЬДАРОВИЧ

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЕЛАТНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ В ПРОЦЕССАХ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ДОБЫЧИ В
НЕФТЯНЫХ ПЛАСТАХ**

1.4.10. Коллоидная химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена на кафедре технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина».

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Давлетшина Люция Фаритовна

Официальные оппоненты: **Волошин Александр Иосифович**
доктор химических наук, ООО «РН-БашНИПИнефть», ПАО «Нефтяная компания «Роснефть», старший эксперт;
Князева Наталья Алексеевна
кандидат химических наук, Татарский научно-исследовательский и проектный института нефти «ТатНИПИнефть» ПАО «Татнефть» им. В. Д. Шашина, отдел увеличения нефтеотдачи пластов, заведующий лабораторией повышения нефтеотдачи заводненных пластов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится «12» февраля 2026 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.06, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета – каб. 330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=557315>.

Автореферат диссертации разослан «___» ноября 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.2.312.06,
кандидат технических наук



Петров Сергей Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время рентабельная работа скважин, как старого фонда, так и вновь разбуриваемых, невозможна без проведения мероприятий по интенсификации добычи углеводородов. Одним из самых популярных ее видов является кислотная обработка, суть которой в карбонатных пластах состоит в закачке кислоты (как правило – соляной) в матрицу породы, в которой за счет ее растворения образуются длинные высокопроводящие каналы – червоточины. Реактивное течение кислоты в поровом пространстве с образованием червоточин является многофакторным процессом, вовлекающим большое количество межфазных взаимодействий «жидкость-жидкость» и «жидкость – твердое тело». Таким образом, регулирование коллоидно-химических свойств жидкостей для кислотных обработок позволяет провести операцию с меньшими затратами и бóльшим эффектом.

Кислотная обработка карбонатных коллекторов, в которых пластовая температура превышает 100°C, сопряжена с рядом сложностей, основными из которых являются высокая агрессивность соляной кислоты по отношению к металлическому оборудованию, образование стойких эмульсий и осадков при контакте с нефтью и крайне высокая скорость реакции с карбонатными минералами, в результате чего происходит не образование червоточин, а сплошное растворение породы в призабойной зоне пласта. Добавки, которыми чаще всего регулируется взаимодействие между кислотой, породой и флюидами, в таких условиях зачастую неприменимы. Таким образом, для стимуляции скважин в высокотемпературных карбонатных коллекторах необходима разработка принципиально новых составов, в которых проблемы, присущие соляной кислоте, были бы сведены к минимуму.

Одним из видов таких составов являются растворы хелатных реагентов (комплексонов). Их применение основано на способности растворять нерастворимые в воде соединения за счет механизма поверхностного комплексообразования, при этом скорость растворения минералов карбонатных пород в хелатных реагентах на порядок меньше, чем в соляной кислоте, особенно в условиях высоких температур. Более низкая скорость растворения обеспечивает более глубокое проникновение хелатных реагентов в призабойную зону пласта. Кроме того, данные реагенты проявляют меньшую коррозионную агрессивность и хорошо совместимы с нефтью. Данная совокупность свойств обеспечивает возможность их успешного применения в самых сложных условиях.

Тем не менее, существуют препятствия, ограничивающие широкое использование хелатных реагентов в практике. Во-первых, они обладают низкой растворяющей способностью по отношению к породе, что приводит к необходимости применения их в высоких концентрациях (выше 20% масс.), что часто экономически невыгодно. Во-вторых, свойства хелатных реагентов и их смесей с ПАВ на межфазных границах с породой и углеводородами недостаточно исследованы. Именно совокупность коллоидно-химических свойств обуславливает характер течения водного раствора хелатного реагента в нефтенасыщенном поровом пространстве, способность образовывать червоточины, и, в конечном итоге, конечную эффективность разработанной композиции.

Таким образом, задача выявления особенностей механизма поверхностного комплексообразования и коллоидно-химических свойств хелатных реагентов в условиях, характерных для нефтяных пластов, и создания интенсифицирующих

композиций на основе полученных принципов, является крайне актуальной. Решение ее позволит применять хелатные композиции, в том числе, для интенсификации добычи в высокотемпературных карбонатных коллекторах, роль которых в добыче углеводородов на территории Российской Федерации становится все более важной.

Степень разработанности темы исследования. Изучению свойств водных растворов хелатных реагентов и разработке на их основе составов для интенсификации добычи углеводородов в карбонатных коллекторах посвящено большое количество работ как российских (Магадова Л.А., Рогов Е.А., Фоломеев А.Е., Велиев М.М.), так и зарубежных исследователей (Fogler H.S., Fredd C.N., Nasr-El-Din H.A., Frenier W.W., De Wolf C.A., Mahmoud M.M.). Широко исследованы химизм, механизм, термодинамика и кинетика взаимодействия хелатных реагентов с карбонатными минералами, разработан теоретический аппарат взаимодействия хелатных реагентов с пористой средой карбонатной породы, описаны примеры практического применения композиций на основе хелатных реагентов. Тем не менее, практически не затрагивались вопросы снижения концентрации хелатного реагента в составе хелатных композиций и целенаправленного регулирования их коллоидно-химических свойств в процессах интенсификации добычи.

Цель диссертационной работы. Выявление особенностей процессов растворения и межфазных процессов, происходящих при взаимодействии растворов хелатных реагентов с добавками различных классов с карбонатной породой и пластовыми флюидами и разработка хелатного интенсифицирующего состава на основе полученных закономерностей.

Основные задачи исследований:

1. Изучение физико-химических процессов, происходящих при взаимодействии этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) с карбонатной породой при различных условиях и выбор оптимальных концентрации и типа соли ЭДТА;
2. Определение влияния органических и неорганических добавок на растворение карбонатной породы ЭДТА и выбор оптимальной добавки;
3. Изучение закономерностей изменения межфазного натяжения ПАВ-хелатных композиций от типа и концентрации ПАВ;
4. Исследование изменения смачиваемости гидрофобной карбонатной породы при обработке ПАВ-хелатными композициями, выбор оптимальных типа и концентрации ПАВ;
5. Исследование технологических свойств композиции: совместимости ПАВ-хелатной композиции с нефтью в свободном объеме и псевдопором пространстве и растворения стали в ПАВ-хелатной композиции с выбором ингибитора коррозии;
6. Физическое моделирование воздействия ПАВ-хелатной композиции на нефтенасыщенную карбонатную породу.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных в диссертационной работе задач проводился анализ научно-технической и патентной литературы. Для проведения экспериментальных исследований использовались современное научно-исследовательское оборудование и стандартные методики анализа, а также специально разработанные методы. Для проведения вычислительных исследований использовался метод молекулярной динамики.

Научная новизна работы:

1. Предложен показатель удельной растворяющей способности для оценки эффективности растворения породы. На основании этого показателя обоснован выбор тринатриевой соли ЭДТА как основы хелатной композиции для интенсификации высокотемпературных карбонатных пластов;

2. Установлено, что добавление многоосновных органических кислот к тринатриевой соли ЭДТА ведет к увеличению растворяющей способности смеси выше суммарной при температуре 80°C;

3. Обоснован механизм снижения межфазного натяжения растворов анионных и катионных ПАВ ряда кватернизованных аммониевых соединений при добавлении к ним хелатной композиции на основе ЭДТА

4. Обнаружен эффект усиления изменения смачиваемости гидрофобной карбонатной породы ПАВ-хелатной интенсифирующей композицией на основе ЭДТА по сравнению с ее составляющими по отдельности при температуре 120°C при применении катионных и амфолитных ПАВ.

Теоретическая ценность. В работе описаны закономерности изменения растворяющей способности ЭДТА по отношению к карбонатной породе при введении многоосновных кислот при различных условиях, впервые произведен анализ причин происходящих изменений с их вероятным обоснованием. Также в работе описано влияние ПАВ в хелатных композициях на межфазные процессы на границах с углеводородными жидкостями и гидрофобной карбонатной породой. Все это дополняет существующие представления о физико-химических свойствах хелатных композиций в объеме и на межфазной границе.

Практическая значимость работы:

1. Разработана композиция на основе ЭДТА и ПАВ для интенсификации добычи углеводородов в карбонатных коллекторах. Получены патенты на изобретение №2786901 «Интенсифицирующий сухокислотный состав для высокотемпературных карбонатных и смешанных коллекторов» и №2799300 «Интенсифицирующий состав на основе ПАВ и комплексонов для карбонатных и смешанных коллекторов»;

2. Продемонстрированы низкая скорость реакции и гидрофилизирующая активность по отношению к реальным образцам керна гидрофобной карбонатной породы;

3. Показана возможность применения разработанной композиции в качестве интенсифицирующего состава в высокотемпературных карбонатных нефтенасыщенных пластах с температурой до 120°C;

Положения, выносимые на защиту:

1. Зависимости параметров растворения карбонатной породы (продолжительности реакции и растворяющей способности) от типа соли ЭДТА и концентрации реагента в диапазоне температур 25-120°C;

2. Синергетический эффект (до 30%) увеличения растворяющей способности по отношению к карбонатной породе при добавлении к тринатриевой соли ЭДТА многоосновных органических кислот при высокотемпературных условиях;

3. Механизм снижения межфазного натяжения анионных и катионных ПАВ ряда кватернизованных аммониевых соединений в присутствии хелатной композиции, состоящей из тринатриевой соли ЭДТА и лимонной кислоты, включающий высаливающую активность хелатной композиции, увеличение плотности молекул ПАВ в монослое за счет дегидратации гидрофильных групп ПАВ и притяжение между анионными ПАВ и ЭДТА.

4. Зависимость изменения смачиваемости гидрофобной карбонатной породы при воздействии на нее ПАВ-хелатной композицией от класса ПАВ при температуре 120°C;

5. Разработка ПАВ-хелатной композиции для интенсификации добычи в высокотемпературных коллекторах на основе закономерностей ее поверхностного взаимодействия с породой и пластовыми флюидами.

Степень достоверности результатов проведенных исследований. Основные научные положения, изложенные в работе подтверждены результатами экспериментальных и теоретических исследований с использованием современного научно-исследовательского оборудования и программных комплексов, а также воспроизводимостью полученных данных.

Апробация результатов исследования. Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на XIV научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса» (Москва, 2021), VII-IX, XI Международных научно-практических конференциях «Нефтепромысловая химия» (Москва, 2020-2022, 2024), XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2022), Международных молодежных научных форумах «Ломоносов» (Москва, 2022, 2023), VII Международной молодежной научной конференции «Tatarstan UpExPro 2023» (Казань, 2023).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 научных работ, в том числе 2 патента Российской Федерации на изобретение, 1 статья в издании, входящем в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 4 статьи в изданиях, входящих в международную базу данных Scopus, 1 статья в издании, входящем в базу данных Russian Science Citation Index.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и списка литературы (231 ссылка). Материал диссертации изложен на 181 странице машинописного текста, включает 32 таблицы и 73 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и основные задачи исследования, представлены научная новизна, практическая и теоретическая значимость полученных результатов.

В первой главе приведены основные теоретические представления о действии хелатных реагентов (комплексонов) при образовании комплексов с ионами металлов, при растворении соединений, нерастворимых в воде и в поровом пространстве горной породы. Механизм реакции поверхностного комплексообразования, согласно которому комплексоны растворяют карбонатные минералы, приведен на рисунке 1. При наличии в ионной форме ЭДТА ассоциированных протонов может проходить протонная атака кристаллической решетки карбонатного минерала с его дополнительным растворением. Приведены основные сведения о коллоидно-химических свойствах растворов комплексонов, показана важность их изучения для практического применения.

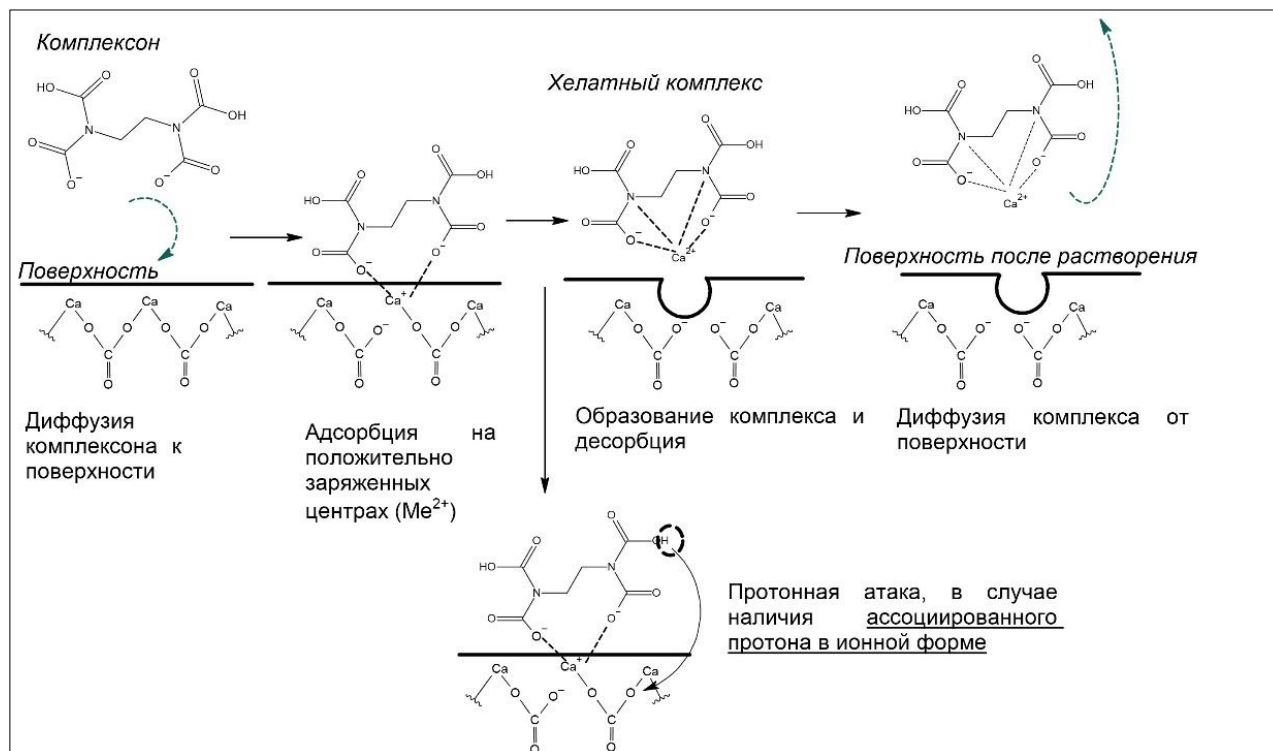


Рисунок 1 – Механизм реакции поверхностного комплексообразования

Глава завершается выводами, в которых на основе обобщения и анализа литературных источников сформулирована основная проблематика настоящей работы.

Во второй главе представлено описание объектов и методов исследования.

В качестве хелатного реагента – основы всей композиции – была выбрана ЭДТА, как наиболее коммерчески доступная и широко исследованная. Из-за нерастворимости ЭДТА в воде, основными объектами исследования выступали ее соли: динатриевая (ЭДТА- Na_2), тринатриевая (ЭДТА- Na_3) и тетранатриевая (ЭДТА- Na_4). В качестве добавок для увеличения растворимости исследовались многоосновные карбоновые кислоты, а также соли щелочных металлов и аммония. В качестве ПАВ использовались образцы катионных, анионных и амфотерных ПАВ.

В разделе методов исследования приведено описание стандартных методов экспериментального исследования интенсифицирующих составов. Глава завершается выводом о том, что представленные методы исследования применимы для всестороннего изучения взаимодействия хелатных реагентов и композиций на их основе с породой пласта и пластовыми флюидами.

В третьей главе представлены результаты исследования условий применения ЭДТА, а именно концентрации, типа соли ЭДТА, температуры, присутствия добавок органической и неорганической природы на характеристики реакции растворения.

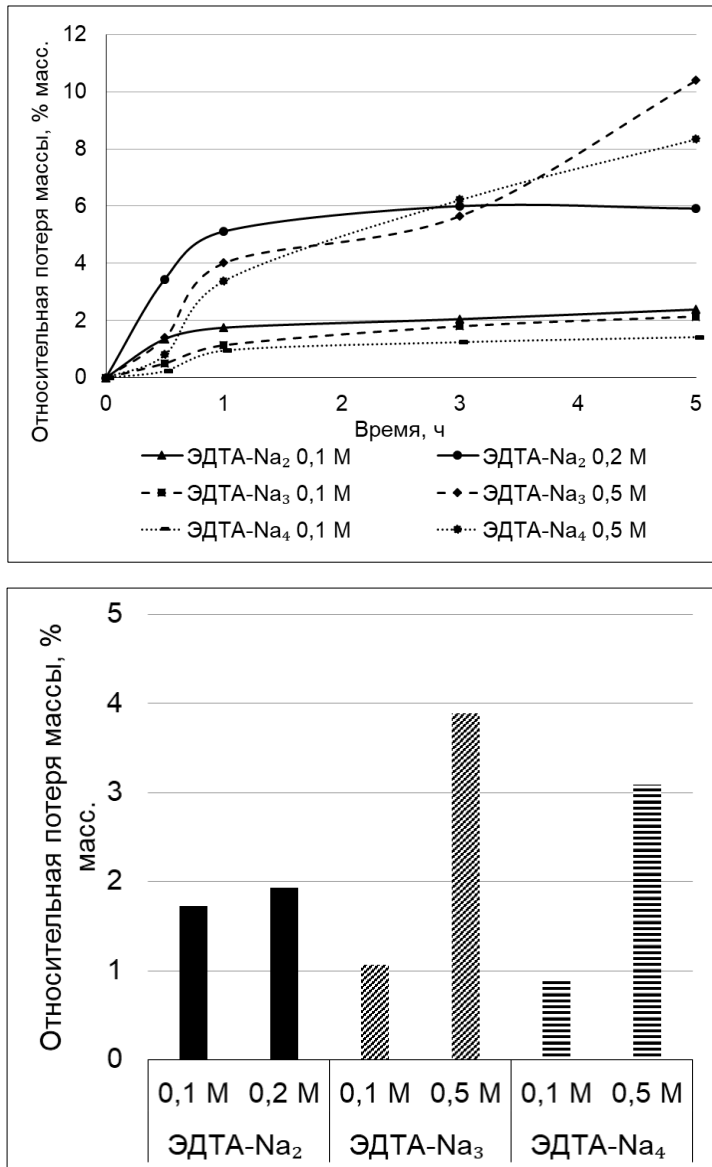


Рисунок 2 – Зависимость потери массы модельного образца породы от времени при 80°C (сверху) и относительная потеря массы за 3 часа при 120°C (снизу)

концентрациях ЭДТА-Na₃ и ЭДТА-Na₄ выше 0,1 М при температурах 80 и 120°C наблюдается увеличение количества растворенной породы с ростом концентрации реагента, при этом реакция не заканчивается за 3 часа. При равенстве концентраций ЭДТА-Na₃ и ЭДТА-Na₄ масса растворенной породы через 3 часа выше в случае ЭДТА-Na₃. Это может быть связано с присутствием ассоциированного протона в ионной форме соли, что приводит к дополнительному растворению по механизму протонной атаки.

Для того чтобы выбрать основу хелатной композиции, введен параметр «удельная растворяющая способность». Физический смысл данного параметра – это масса карбонатной породы, которую растворяет 1 г реагента в растворе за 3 часа (типичная продолжительность кислотной обработки). Данная величина определялась по формуле (1)

Для подбора основы композиции, т.е. концентрации и типа соли ЭДТА, определялась потеря массы образцов модельной карбонатной породы (мраморных кубиков) при их обработке растворами солей ЭДТА при температурах 25, 80 и 120°C. В последнем случае давление составляло 2 МПа, в первых двух оно было атмосферным. Зависимость относительной потери массы образцов породы от времени при температуре 80°C для концентраций реагентов 0,1 и 0,5 М (для динатриевой соли ЭДТА-Na₂ приведена зависимость для концентраций 0,1 и 0,2 М ввиду ограничения по растворимости в воде) и относительные потери массы при тех же концентрациях за 3 часа при 120°C приведены на рисунке 2.

Определено, что снижение концентрации реагента до 0,1 М отрицательно влияет на пролонгированность реакции при температурах 80 и 120°C – она заканчивается менее чем за 3 часа, при этом тип реагента не имеет значения. Кроме того, все растворы ЭДТА-Na₂ также обладают низкой пролонгированностью, реагируя менее чем за час. При

$$K_{уд} = \frac{\Delta m_{CaCO_3}}{V * C * M}, \quad (1)$$

где Δm_{CaCO_3} – абсолютная потеря массы мрамора, г, V – объем раствора, л, C – концентрация реагента, моль/л, M – молярная масса реагента, г/моль.

Для растворов ЭДТА- Na_3 и ЭДТА- Na_4 , в которых реакция растворения при 80°C проявляла пролонгированность, не заканчиваясь за 3 часа, значения данного параметра приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения $K_{уд}$ для растворов солей ЭДТА

Реагент	Концентрация, М	pH	$K_{уд}$ при 25°C, г/г	$K_{уд}$ при 80°C, г/г	$K_{уд}$ при 120°C, г/г
ЭДТА- Na_4	0,5	11,78	0,020	0,111	0,056
	0,7	11,65	0,015	0,107	0,070
ЭДТА- Na_3	0,35	8,52	0,045	0,102	0,075
	0,4	8,57	0,048	0,142	0,074
	0,45	8,44	0,024	0,163	0,078
	0,5	8,42	0,024	0,116	0,074
	0,7	8,31	0,018	0,152	0,076

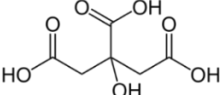
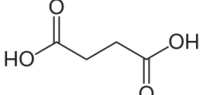
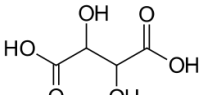
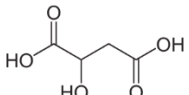
Для дальнейшей модификации выбран состав на основе 0,4 М ЭДТА- Na_3 . В совокупности, он характеризуется самыми высокими значениями растворяющей способности при всех трех температурах. Кроме того, его концентрация в растворе ниже, чем обычно применяемая при использовании комплексонов, что делает возможной и целесообразной дальнейшую модификацию композиции.

С целью увеличения растворяющей способности в композицию вводились многоосновные органические кислоты: лимонная (ЛК), янтарная (ЯнК), винная (ВК) и яблочная (ЯбК). Они сами по себе способны образовывать комплексы с ионами щелочноземельных металлов, а их растворяющая способность по отношению к карбонатным минералам выше, чем у ЭДТА. Тем не менее, самостоятельное их применение может привести к выпадению нерастворимых солей ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} при нейтрализации кислоты, применение же в совокупности с хелатным реагентом позволит избежать таких последствий за счет деактивации ионов путем связывания их с хелатным комплексом.

Исследуемые растворы 0,4 М ЭДТА- Na_3 с добавкой кислот являются стабильными до их концентрации 0,05 М, кроме яблочной кислоты, раствор с добавлением которой стабилен вплоть до концентрации 0,1 М. Для выявления наиболее перспективного состава из числа стабильных, вновь оценивалась удельная растворяющая способность композиций (таблица 2). Необходимо отметить следующие обстоятельства. Во-первых, ЯнК, ВК и ЯбК в концентрации 0,05 М снизили удельную растворяющую способность при 25°C, т.е. выступили в качестве ингибиторов растворения. Во-вторых, при 80°C растворяющая способность (в единицах относительной потери массы) для системы «кислота+ЭДТА» оказывалась

всегда выше, чем сумма вкладов кислоты и ЭДТА. В-третьих, эффект при 120°C оказался самым значимым при добавлении 0,05 М лимонной кислоты (увеличение $K_{уд}$ на 13,5%).

Таблица 2 – Значения $K_{уд}$ растворов 0,4 М ЭДТА- Na_3 с добавкой кислот

Добавка	Структурная формула	Концентрация, М	$K_{уд}$ 25°C, г/г	$K_{уд}$ при 80°C, г/г	$K_{уд}$ при 120°C, г/г
Без добавок			0,048	0,142	0,074
ЛК		0,05	0,057	0,182	0,084
ЯнК		0,05	0,038	0,160	0,074
БК		0,05	0,038	0,166	0,079
ЯБК		0,05	0,030	0,181	0,074
		0,075	0,057	0,193	0,071
		0,1	0,065	0,206	0,075

Для определения причин данных закономерностей проведено молекулярно-динамическое моделирование исследуемых систем в программе Materials Studio 2017 с использованием силового поля COMPASS. При температурах 25 и 80°C моделировалась поверхность кальцита, окруженная водной фазой с частично депротонированной ЭДТА, противоионами и исследуемыми депротонированными кислотами, ввиду кинетически-лимитированной или смешанной кинетики реакции растворения при данных температурах, соответственно. При температурах 80°C и 120°C моделировалась только водная фаза ввиду диффузионного контроля скорости реакции. Определялись либо энергия взаимодействия ЭДТА/кислоты с поверхностью породы (в первом случае), либо коэффициент диффузии ЭДТА (во втором случае). Более отрицательное значение энергии взаимодействия указывает на более термодинамически выгодную адсорбцию. На рисунке 3 приведены данные показатели для исследуемых систем при 25 и 120°C.

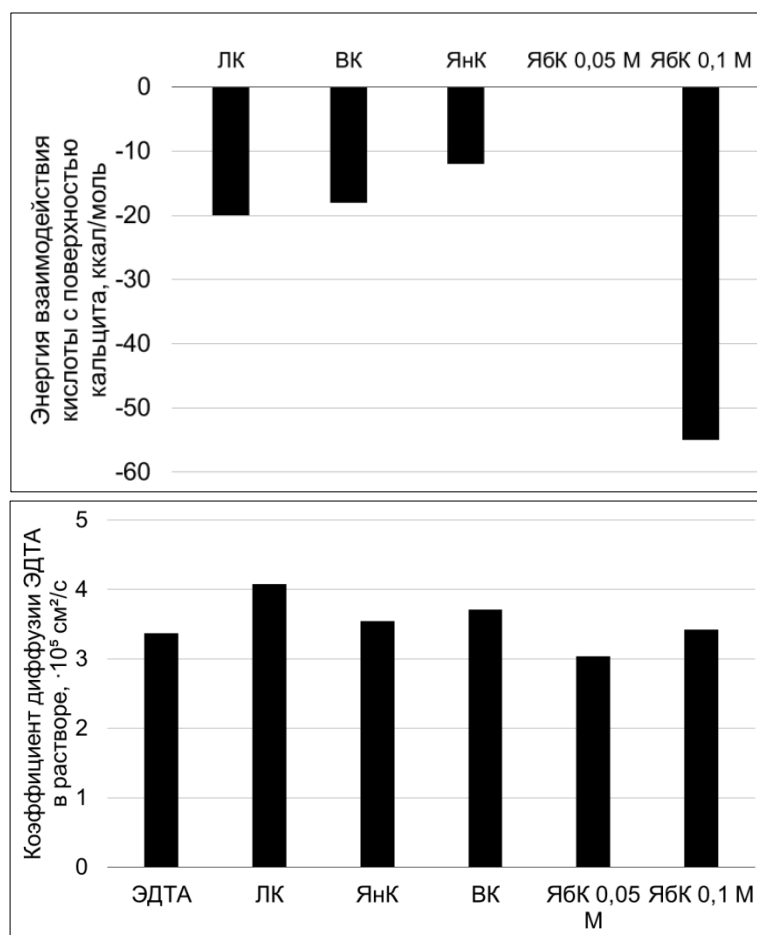


Рисунок 3 – Энергия взаимодействия кислоты с поверхностью кальцита при 25°C (сверху) и коэффициент диффузии ЭДТА при 120°C (снизу)

При сравнении данных рисунка 3 и таблицы 2 можно сделать вывод, что при высокотемпературных условиях возможной причиной увеличения удельной растворяющей способности системы «0,4 М ЭДТА- Na_3 + кислота» по сравнению с ее компонентами является увеличение коэффициента диффузии ЭДТА при введении кислоты, ускоряющее реакцию и приводящее к большему количеству растворенной породы за одно и то же время.

На основе полученных данных, в качестве добавки к раствору 0,4 М ЭДТА выбрана ЛК в концентрации 0,05 М, демонстрирующая наибольший прирост $K_{уд}$ при всех условиях: 15,7% при 25°C, 28,1% при 80°C и 13,5% при 120°C. Глава завершается выбором основы композиции – раствора 0,4 М ЭДТА- Na_3 и 0,05М ЛК.

В четвертой главе приведены результаты изучения коллоидно-

химических свойств ПАВ-хелатных композиций на выбранной основе. Изучено межфазное натяжение (МФН) ПАВ-хелатных композиций и водных растворов ПАВ, стабильных при 120°C, на границе с нормальным октаном. Полученные результаты приведены в Таблице 3.

Таблица 3 – Наиболее представительные ПАВ и величины МФН на стабильном участке изотерм адсорбции

ПАВ	Тип	МФН водного раствора, мН/м	МФН ПАВ-хелатной композиции, мН/м
Додецилсульфат натрия (СДС)	Анионное	5,53	1,57
Цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ)	Катионное	0,58	0,32
Додецилтриметиламмоний бромид (ДТАБ)	Катионное	7,18	4,93

Продолжение таблицы 3

N-цетилпиридиний бромид (ЦПБ)	Катионное	0,31	2,55
Диметилалкил (C ₁₂ -C ₁₈) аминооксид (АО)	Амфотерное	0,53	0,58

МФН ПАВ-хелатных композиций с добавлением анионных ПАВ и катионных ПАВ на основе кватернизированных аммониевых соединений ниже, чем у водных растворов ПАВ. ПАВ-хелатные композиции на основе амфотерных соединений имеют примерно то же значение МФН, что и водный раствор ПАВ, а композиция с N-алкилпиридиниевым соединением имеет МФН выше, чем у водного раствора ПАВ. В последнем случае это явление можно объяснить окислением ПАВ в хелатной композиции растворенным в воде кислородом, т.к. раствор приобретает слабый желтый оттенок, что указывает на образование брома. Для выяснения же причин изменения МФН в случае катионных и анионных ПАВ проводилось молекулярно-динамическое моделирование, в котором изучались анионное ПАВ СДС и катионное ПАВ ДТАБ. Создавалась система вида «сэндвич», включавшая в себя два слоя н-октана, два мономолекулярных слоя ПАВ и водную фазу. Водная фаза могла не содержать или содержать ЭДТА и лимонную кислоту, что моделировало, соответственно, водный раствор ПАВ или ПАВ-хелатную композицию. При этом для обеспечения электронейтральности среды в состав водной фазы вводили противоионы, соответствующие используемому ПАВ и хелатной композиции. Моделирование проводилось с применением силового поля COMPASS. Рассчитывались такие характеристики системы, как количество водородных связей и радиальные функции распределения (RDF). Показано, что присутствие хелатной композиции снижает количество водородных связей между молекулами воды по сравнению с водным раствором ПАВ, что указывает на высаливающую природу реагента, а также между молекулами воды и ПАВ, что свидетельствует о снижении гидратации гидрофильных групп ПАВ.

RDF математически обозначают вероятность нахождения атома, принадлежащего какой-либо определенной группе на определенном расстоянии от другого определенного атома. В данной работе определялись RDF между ПАВ и водой, молекул ПАВ между собой, а также ПАВ и ЭДТА. RDF «ПАВ-ПАВ» и «ПАВ-ЭДТА» для СДС приведены на рисунке 4.

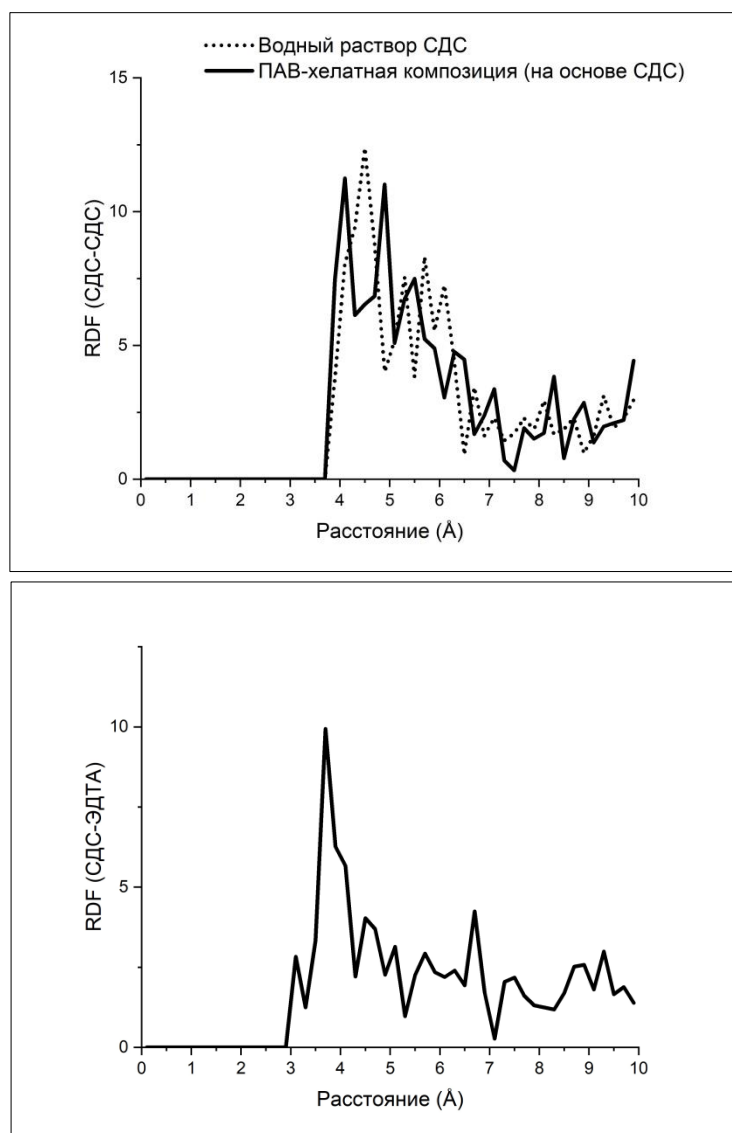


Рисунок 4 – RDF молекул СДС между собой (сверху) и между СДС и ЭДТА (снизу)

Сдвиг первого пика RDF влево на рисунке 4 (сверху), для СДС-хелатной композиции указывает на увеличение вероятности встретить соседнюю гидрофильную группу ПАВ на более близком расстоянии, что указывает на увеличение плотности упаковки. Это явление наблюдается как для ДТАБ, так и для СДС. Появление четко обозначенного пика около 4 Å на рисунке 4б, указывает на взаимодействие между ЭДТА и СДС, что удерживает СДС на данном расстоянии, по всей видимости, вблизи межфазной поверхности. Для ДТАБ такого пика не наблюдалось.

Предварительно отобраны 4 типа ПАВ: СДС, ЦТАБ, АО и ЦПБ, обладающие минимальным межфазным натяжением в каждом из своих классов. Концентрация ПАВ выбрана на уровне 0,05% масс., поскольку при данной концентрации ПАВ во всех случаях наблюдалось минимальное межфазное натяжение в ПАВ-хелатной композиции, что свидетельствует о достижении

критической концентрации мицеллообразования.

На следующем этапе изучалась способность композиции изменять смачиваемость карбонатной породы. Использовалась модельная порода (кальцит), гидрофобизированная путем выдержки в углеводородных растворах стеариновой кислоты. Гидрофобная порода обрабатывалась водными растворами ПАВ и ПАВ-хелатными композициями при 25°C и 120°C. После этого определялась ее смачиваемость путем прямого измерения краевого угла в системе «дистиллированная вода/порода/воздух» и по методу капиллярного подъема Уошберна. В первом случае результатом служило значение краевого угла, во втором случае – показатель R , численно равный отношению работы адгезии n -октана и воды к породе. Соотношение R/R_0 , где R – показатель после обработки, а R_0 – до обработки, указывает на изменение смачиваемости: если этот показатель меньше 1, то порода в ходе обработки гидрофилизуется. Полученные результаты при температуре обработки 120°C приведены на рисунке 5.

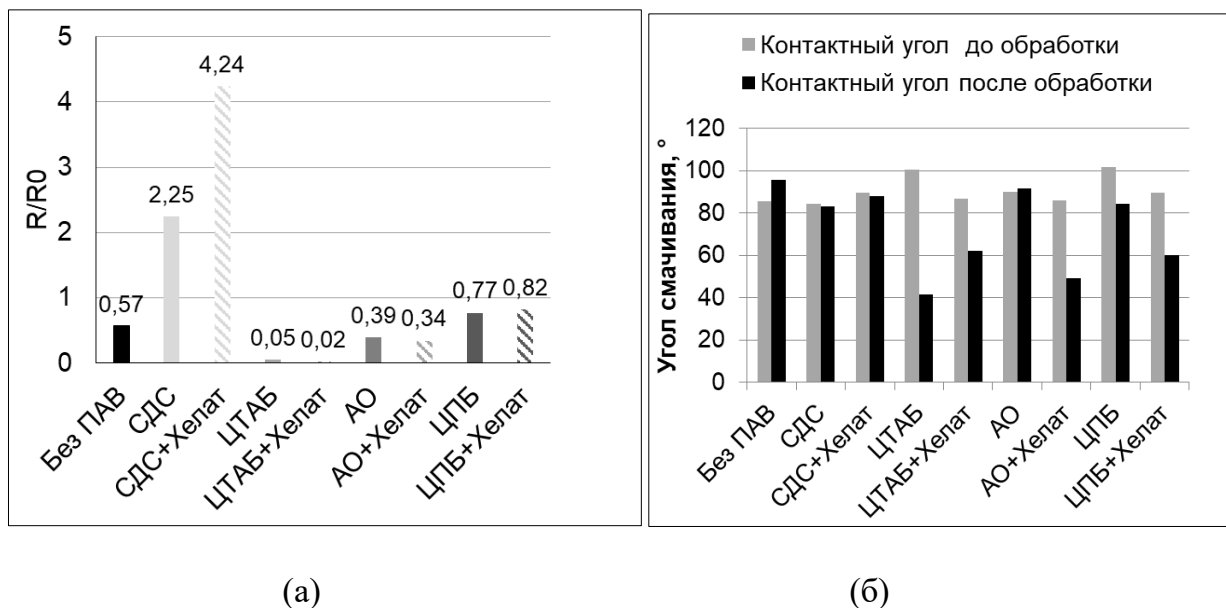


Рисунок 5 – Изменение смачиваемости карбонатной породы при воздействии ПАВ и ПАВ-хелатными композициями: показатель R/R_0 (а) и краевой угол (б)

Хелатная композиция без ПАВ почти не вызывает изменения смачиваемости гидрофобной карбонатной породы, а обработка породы ПАВ-хелатной композицией на основе анионного ПАВ СДС при 120°C приводит к увеличению гидрофобности. Обработка породы, гидрофобизированной адсорбированными стеарат-анионами, ПАВ-хелатными композициями на основе КПАВ и амфотерного ПАВ диметилакил(С₁₂-С₁₈) аминоксида приводит к ее гидрофилизации. При этом при 120°C ПАВ-хелатные композиции на основе ЦТАБ и АО действуют эффективнее, чем их компоненты по отдельности. В работе предложен возможный механизм данного усиления для обоих типов ПАВ, приведенный на рисунке 6 на примере катионного ПАВ ЦТАБ. Данный механизм включает образование ионной пары (а), ее десорбцию (б), извлечение ионов Ca^{2+} с поверхности породы (в) и самопроизвольную десорбцию стеарат-анионов с частично отрицательно заряженной поверхности (г).

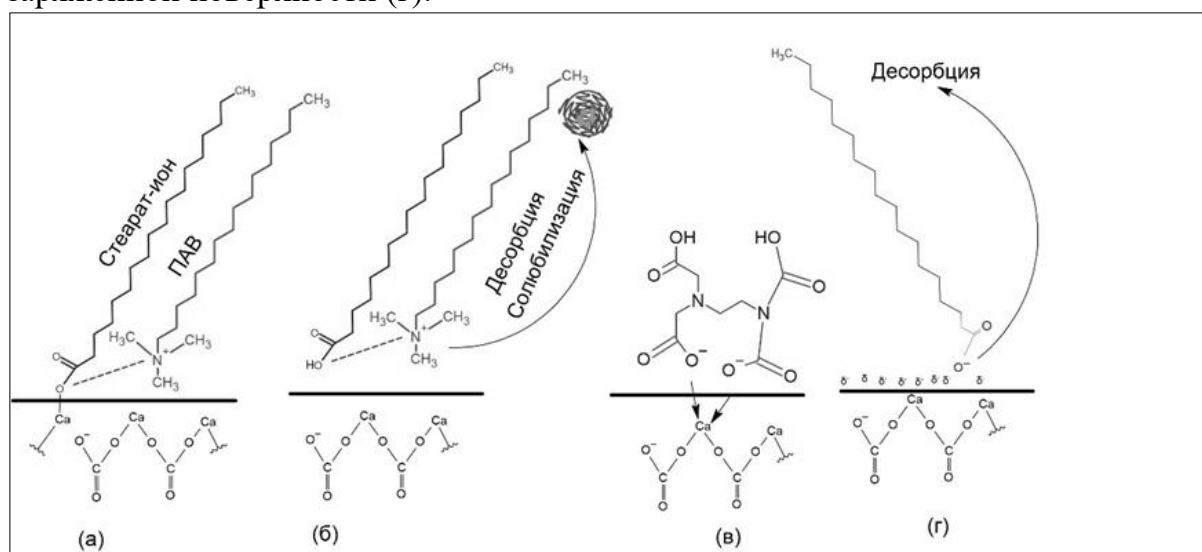


Рисунок 6 – Возможный механизм усиления действия ПАВ при изменении смачиваемости в ПАВ-хелатной композиции

На основе полученных данных в качестве добавки ПАВ выбран амфотерный диметилалкил(C_{12} - C_{18}) аминоксид (АО), способный гидрофилизировать породу в широком диапазоне температур.

Обнаружено, что гидрофобизация модельной породы стеариновой кислотой приводит к снижению удельной растворяющей способности хелатной композиции без ПАВ. Так, данный параметр при растворении при 120°C после гидрофобизации снижается с 0,084 г/г до 0,018 г/г; при растворении при 25°C происходит снижение с 0,057 г/г до 0,029 г/г. Добавление же 0,05% масс. ПАВ АО приводит к восстановлению растворяющей способности до 0,085 г/г и 0,050 г/г при 120 и 25°C соответственно. Измерение краевого угла смачивания образцов породы после растворения показало, что восстановление удельной растворяющей способности связано с гидрофилизацией породы: ПАВ-хелатная композиция с восстановленной растворяющей способностью, приводит к гидрофилизации поверхности, в отличие от композиции без ПАВ.

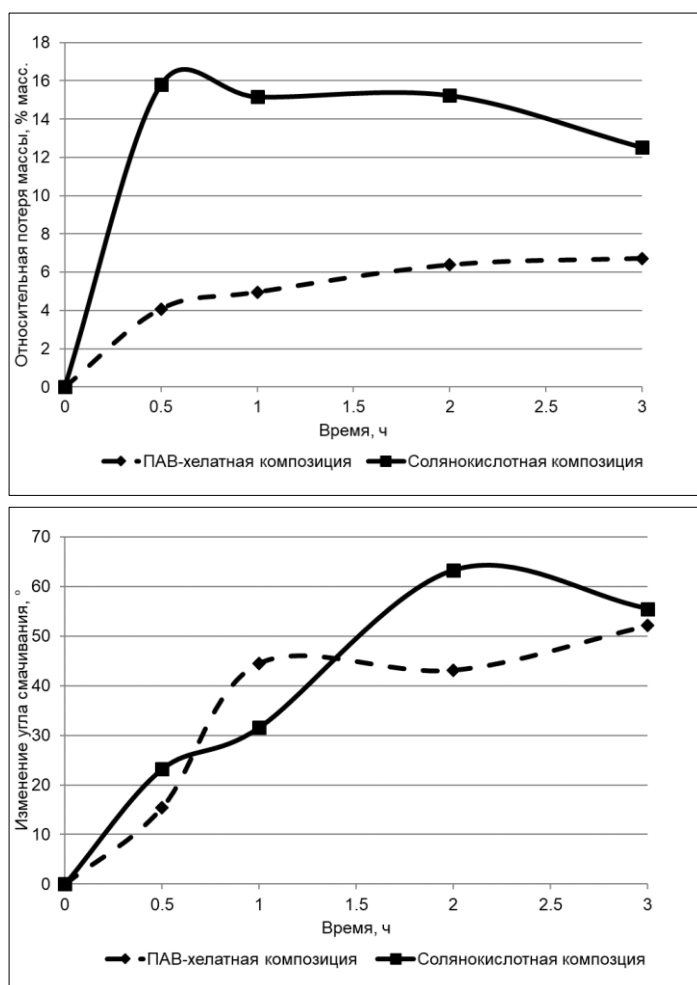


Рисунок 7 – Результаты растворения породы-коллектора в интенсифирующих жидкостях: потеря массы (сверху), изменение угла смачиваемости (снизу)

Произведена обработка гидрофобной карбонатной породы-коллектора разработанной ПАВ-хелатной композицией и ПАВ-солянокислотным составом на основе 15% HCl с содержанием ПАВ 1,5% масс при пластовой температуре (70°C). Полученные результаты по изменению угла смачивания и степени растворения приведены на рисунке 7. Показано, что реакция ПАВ-хелатной композиции с породой продолжается в течение 3 часов, в то время как композиция на основе HCl реагирует уже в течение получаса. ПАВ-хелатная композиция демонстрирует такую же степень изменения смачиваемости поверхности, как и солянокислотная композиция, несмотря на тридцатикратное уменьшение концентрации ПАВ в системе.

Проводилось исследование коллоидно-химических процессов с участием разработанной ПАВ-хелатной композиции на границе с дегазированной нефтью, наиболее ярким проявлением которых

могут быть образование стойких эмульсий и асфальтеновых осадков. Исследования проводились в свободном объеме (боттл-тест) и в псевдопоровом пространстве. По результатам боттл-теста обнаружено, что нефть средней плотности и содержащая 17,39% масс. смолисто-асфальтеновых веществ, образующая шламы и эмульсии при

контакте с 15% масс. соляной кислотой с добавлением и без добавления ПАВ, не образует таковых при контакте с разработанной хелатной композицией с добавлением и без добавления ПАВ при 25 и 80°C.

Визуальные исследования совместимости нефти и кислоты также проводились в псевдопоровом пространстве, в качестве которого выступала правильная геометрическая структура, выгравированная на поверхности оргстекла и накрытая сверху плотно прижатой пластиной из того же материала. Схема подачи жидкости, а также геометрическая структура псевдопорового пространства, приведены на рисунке 8.

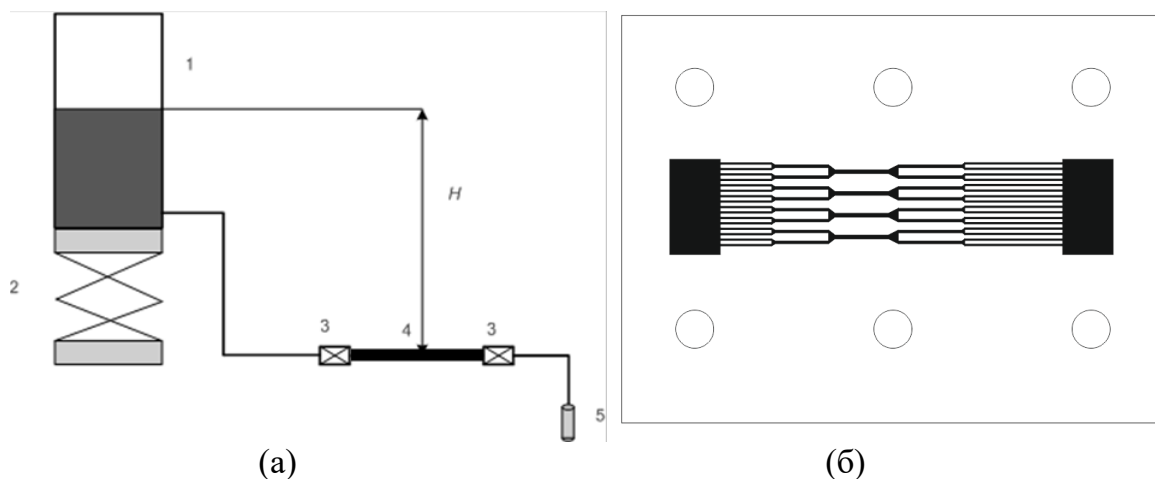


Рисунок 8 – Схема подачи жидкости (а) и геометрическая структура псевдопорового пространства (ширина каналов 0,4-0,8мм) (б)

Псевдопоровое пространство (4) заполняется нефтью, после чего с помощью бутылки Вульфа, заполненной хелатной композицией или 15% HCl (1) и подъемного столика (2) обеспечивается перепад давления в 1,04 кПа. Подача флюида обеспечивается вентилями (3), выходящая смесь собирается в пробирку (5). Ведется визуальное наблюдение происходящего с помощью микроскопа и фиксация происходящего с помощью фотокамеры. На уровне псевдопорового пространства показано, что разработанная ПАВ-хелатная композиция совместима с исследуемой нефтью, поскольку при движении ее по каналам не образуется стойких эмульсий или асфальтеновых шламов. Кроме того, добавление ПАВ приводит к уменьшению толщины пленки нефти на стенках каналов фильтрации.

К подобранной ПАВ-хелатной композиции выбран ингибитор коррозии – 10 ppm тиомочевина, добавление которой приводит к снижению скорости растворения стали при 25 и 120°C в 10 раз.

Для подтверждения работоспособности разработанной ПАВ-хелатной композиции изучалась ее способность образовывать червоточины в нефтенасыщенной карбонатной породе путем проведения фильтрационного эксперимента. В качестве образца породы использовался стандартный образец керна с диаметром 30 мм из известняковых обнажений с проницаемостью 30 мД. В качестве нефти использовалась дегазированная нефть. Эксперимент проводился при температуре 120°C и поровом давлении 10 МПа.

На первой стадии определялась проницаемость образца породы по нефти, после чего проводилась фильтрация ПАВ-хелатной композиции в обратном направлении с расходом 1,0 мл/мин до момента прорыва и в течение 5 поровых

объемов после него. Система закрывалась на выдержку в течение 3 часов, после чего проводилась фильтрация нефти в обратном направлении. Динамика изменения перепада давления в ходе эксперимента приведена на рисунке 9.

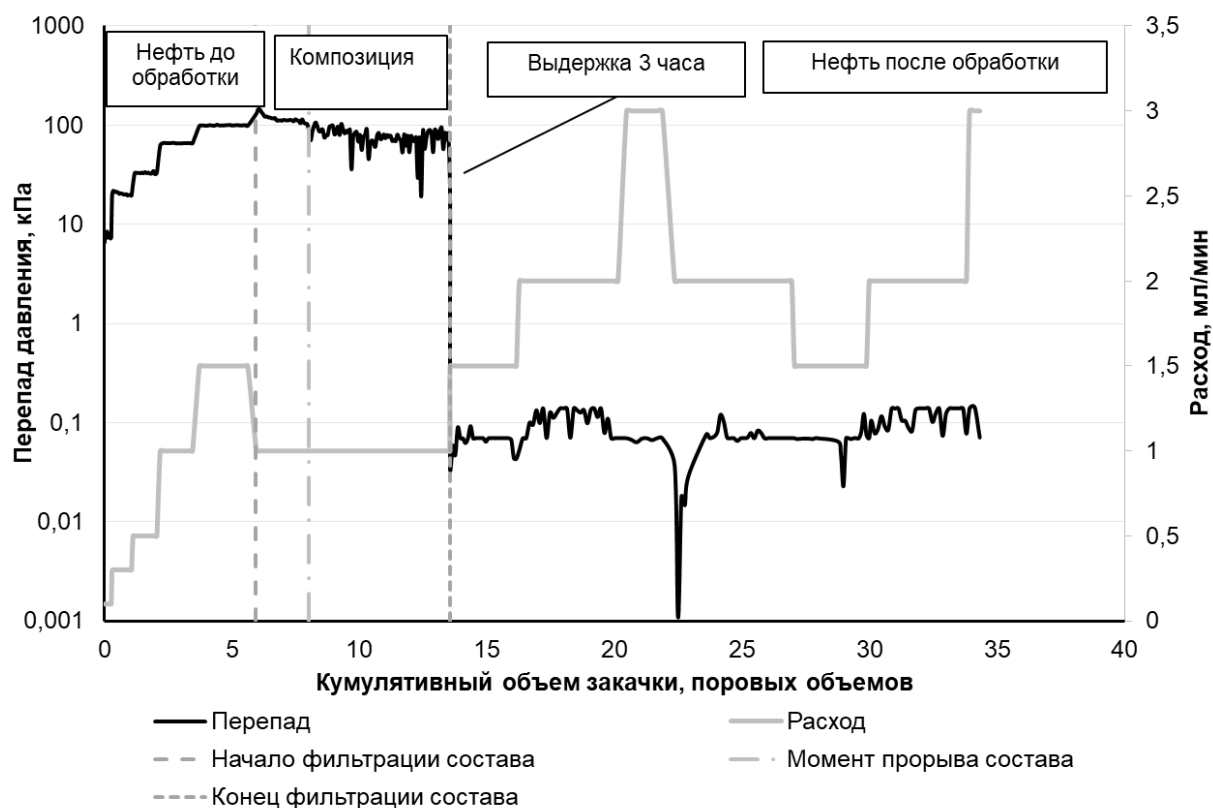


Рисунок 9 – Динамика изменения перепада давления в ходе фильтрационного эксперимента

Перепад давления при фильтрации нефти через образец породы после воздействия разработанной ПАВ-хелатной композицией при больших расходах на несколько порядков ниже, чем до воздействия. Это указывает на то, что воздействие ПАВ-хелатной композиции приводит к увеличению проницаемости более чем в 10^3 раз. Причиной этому является образование сквозной червоточки, наблюдаемой визуально и с помощью компьютерной томографии. Причиной эффективной стимуляции является оптимальное сочетание растворяющих и поверхностно-активных свойств.

Глава завершается выводами, в которых суммированы основные наблюдаемые коллоидно-химические закономерности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Растворы ЭДТА- Na_3 и ЭДТА- Na_4 в концентрации выше 0,3 М обладают пролонгированным растворением карбонатной породы. Оптимальным реагентом, обеспечивающим высокую растворяющую способность и пролонгированность реакции, является ЭДТА- Na_3 в концентрации 0,4 М (рН 8,6);

2. Добавление многофункциональных карбоновых кислот приводит к увеличению растворяющей способности, однако эффект зависит от вида кислоты и ее концентрации. Эффект увеличения растворяющей способности не аддитивен.

Установлено, что увеличение растворяющей способности зависит от энергии взаимодействия кислоты с поверхностью (при низких температурах) и коэффициентом диффузии ЭДТА в объеме раствора (при высоких температурах). Для исследуемых условий (температура 120°C) оптимальной добавкой является 0,05 М лимонной кислоты. Добавление неорганических и органических солей катионов щелочных металлов и аммония не влияет на удельную растворяющую способность при данной температуре;

3. Минимальным МФН на границе с н-октаном среди исследуемых ПАВ-хелатных композиций обладают цетилтриметиламмоний бромид, додецилсульфат натрия, алкидиметиламинноксид C₁₂-C₁₈ и N-цетилпиридиний бромид. Методом молекулярной динамики установлено, что снижение межфазного натяжения ПАВ-хелатной композиции в случае применения анионных и катионных ПАВ ряда кватернизированных аммониевых соединений по сравнению с их водными растворами обусловлено рядом факторов: высаливание ПАВ, дегидратация гидрофильных групп и увеличение плотности упаковки ПАВ в монослой, в случае анионных ПАВ к ним добавляется притяжение между ЭДТА и молекулой ПАВ. Оптимальной концентрацией ПАВ выбрана величина 0,05% масс.;

4. Показано, что добавление катионных и амфолитных ПАВ к хелатной композиции способно приводить к гидрофилизации породы после обработки ПАВ-хелатной композицией при 120°C. Также выявлено, что хелатная композиция и амфотерные и катионные ПАВ ряда кватернизированных аммониевых соединений в совокупности гидрофилизуют породу при данных условиях сильнее, чем по отдельности. Сформулирован возможный механизм совместной гидрофилизации. Было выбрано оптимальное ПАВ – диметилалкиламинооксид C₁₂-C₁₈ в концентрации 0,05% масс. Показано, что добавление данного ПАВ к хелатной композиции ведет к восстановлению удельной растворяющей способности при воздействии на гидрофобную карбонатную породу за счет изменения ее смачиваемости;

5. Экспериментально выявлено, что ПАВ-хелатная композиция совместима даже с чувствительной к соляной кислоте нефтью, не образуя с ней стойких эмульсий или асфальтеновых осадков. Помимо этого, показано, что добавление ПАВ ведет к удалению нефти со стенок пор и, таким образом, увеличению проходного сечения для течения состава и доступности поверхности породы для растворяющего хелатного агента. Выявлено тоже, что введение ингибитора коррозии – тиомочевины в концентрации 10 ppm приводит к снижению скорости растворения стали в 8-10 раз. Данный ингибитор и концентрация были выбраны как оптимальные для разработанной ПАВ-хелатной композиции;

6. При воздействии на нефтенасыщенную карбонатную породу разработанной ПАВ-хелатной композицией при температуре 120°C происходит образование сквозной червоточины и увеличение проницаемости по нефти в 10³ раз. Положительный эффект при применении ПАВ-хелатной композиции обусловлен комплексом оптимальных коллоидно-химических свойств, отрегулированными ранее.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы

Полученные результаты рекомендуется использовать для разработки технологий проведения операций по стимуляции скважин, а также как отправную точку для изучения различных коллоидно-химических характеристик, таких,

например, как вязкоупругости поверхности и самоассоциации ПАВ с образованием гелей и их влияния на результат интенсификации добычи в нефтяных коллекторах с различным минералогическим составом и характеристиками нефти.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.т.н. Давлетишиной Л.Ф., а также д.т.н. Магадовой Л.А., д.х.н. Силину М.А. и всему коллективу кафедры технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности. Отдельную благодарность автор выражает Пахомову М.Д., к.т.н. Котеховой В.Д., к.х.н. Толстых Л.И., к.т.н. Давлетову З.Р., к.т.н. Крисановой П.К., Вагановой Ю.Ж. Кроме того, автор выражает отдельную благодарность сотрудникам Сколковского института науки и технологий Бакулину Д.А., Мартиросову А.А., PhD Щербаковой А.В. Отдельно автор выражает признательность своим родителям Юнусову И.А. и Воробьевой О.В. за безграничное терпение и веру в ходе всей работы.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Силин М.А. Хелатные реагенты в процессах стимуляции добычи в хелатных коллекторах / М. А. Силин, Л. А. Магадова, Л. Ф. Давлетишина, **Т. И. Юнусов** // Нефтегазовое дело. – 2022. – Т. 20. – № 3. – С. 29–45.
2. Силин М.А. Экспериментальное и теоретическое исследование растворения карбонатной породы в хелатных реагентах / М. А. Силин, Л. А. Магадова, Л. Ф. Давлетишина, **Т. И. Юнусов**, В. А. Микулов // Труды РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина. – 2022. – Т. 307. – № 2. – С. 20-36.
3. Yunusov T. I. Study of chelating agent—surfactant interactions on the interphase as possibly useful for the well stimulation / **T. I. Yunusov**, L. F. Davletshina, L. A. Magadova, M. A. Silin // Energies. – 2023. – Vol. 16. – № 4. – ID 1679.
4. Yunusov T. I. Study of wettability alteration of hydrophobic carbonate rock by surfactant-containing chelating agent solutions / **T. I. Yunusov**, L. F. Davletshina, D. N. Klimov, L. A. Magadova, M. A. Silin // Applied Sciences. – 2023. – Vol. 13. – № 17. – ID 9664.
5. Silin M. A. Complex study of acid-in-oil emulsions, their formation, stabilization and breakdown / М. А. Silin, L. А. Magadova, L. F. Davletshina, **T. I. Yunusov**, V. D. Kotekhova, K. K. Merzlyakov // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2023. – Vol. 44. – № 9. – P. 1628-1636.
6. **Yunusov, T. I.**, Davletshina, L. F. Investigation of interfacial processes between oil and well stimulation fluids under different contact conditions // Colloid Journal. – 2025. – V. 87. – № 3. – P. 396-407.
7. Пат. 2786901 Российская Федерация МПК C09K 8/74, E21B 43/27 (2006.01). Интенсифицирующий сухокислотный состав для высокотемпературных карбонатных и смешанных коллекторов. № 2022126337 : заявл 10.10.2022: опубл. 26.12.2022 / М. А.Силин, М. М.Мухин, **Т. И. Юнусов**, Л. А. Магадова, Л. Ф. Давлетишина, М. Д. Пахомов, В. Д. Котехова, К. К. Мерзляков; заявитель Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина»

8. Пат. 2799300 Российская Федерация МПК C09K 8/74 (2006.01). Интенсифицирующий состав на основе ПАВ и комплексонов для карбонатных и смешанных коллекторов. № 2022126336: заявл 10.10.2022: опубл. 04.07.2023 / М. А. Силин, М. М. Мухин, **Т. И. Юнусов**, Л. А. Магадова, Л. Ф. Давлетшина, М. Д. Пахомов, В. Д. Котехова, К. К. Мерзляков; заявитель Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина»

9. Магадова, Л. А. Подход к разработке хелатных композиций для интенсификации добычи в высокотемпературных карбонатных коллекторах / Л. А. Магадова, Л. Ф. Давлетшина, М. Д. Пахомов, **Т. И. Юнусов** // Материалы VII Международной научно-практической конференции «Нефтепромысловая химия», 2020. – с. 69-70.

10. **Юнусов Т. И.** Физико-химические закономерности действия хелатных реагентов на матрицу карбонатной породы / Юнусов Т. И., Л. Ф. Давлетшина // Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Нефтепромысловая химия», 2021. – с. 199-202.

11. Давлетшина, Л. Ф. Анализ опыта применения хелатных реагентов для стимуляции скважин / Л. Ф. Давлетшина, **Т. И. Юнусов** // Материалы XIV научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса», 2021. – с. 49-50.

12. **Юнусов Т. И.** Изучение механизма растворения карбонатной породы хелатными реагентами и органическими кислотами / Т. И. Юнусов, В. А. Микулов // Материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». – 2022. – Т. 1., с. 409.

13. Микулов, В. А. Изучение особенностей растворения карбонатной породы в растворах хелатных реагентов / В. А. Микулов, **Т. И. Юнусов** // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2022» / Отв. ред. И. А. Алешковский, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов, Е. И. Зимакова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2022. URL: https://conf.msu.ru/archive/Lomonosov_2022/data/25450/143334_uid684484_repo_rt.pdf (дата обращения 22.08.2025)

14. **Юнусов Т. И.** Применение метода молекулярной динамики для исследования взаимодействия составов на основе хелатных реагентов с поверхностью породы / Т. И. Юнусов, В. А. Микулов, Л. Ф. Давлетшина // Материалы IX Международной научно-практической конференции «Нефтепромысловая химия», 2022. – с. 174-176.

15. **Юнусов, Т. И.** Экспериментальное и теоретическое исследование межфазных процессов в ПАВ-хелатных составах / Т. И. Юнусов, Л. Ф. Давлетшина // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023», секция «Химия» / Отв. ред. И. А. Алешковский, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов, Е. И. Зимакова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2023. – URL: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2023/data/28683/uid356911_acdf2d2a398b55ab3e8ba87e703a566fe9eb490e.docx (дата обращения 22.08.2025)

16. **Юнусов Т. И.** Влияние ПАВ в хелатных композициях на межфазные процессы на границе с углеводородами и породой / Т. И. Юнусов, Д. Н. Климов. //

Материалы VII Международной молодежной научной конференции «Tatarstan UrExPro 2023». – 2023. – с.224-227.

17. **Юнусов Т.И.** Роль поверхностных взаимодействий в выборе интенсифицирующих составов на хелатной основе / Т. И. Юнусов, Л. Ф. Давлетшина // Материалы XI Международной научно-практической конференции «Нефтепромысловая химия». – 2024. – с. 44-47.

18. **Юнусов Т. И.** Модификация свойств интенсифицирующей хелатной композиции для увеличения её эффективности / Т. И. Юнусов, Л. Ф. Давлетшина // Материалы научно-технической конференции «Практические аспекты нефтепромысловой химии». – 2024. – с. 174-175.