

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)  
ИМЕНИ И. М. ГУБКИНА»  
(РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина)**

*на правах рукописи*



**ЮНУСОВ ТИМУР ИЛЬДАРОВИЧ**

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

Специальность 1.4.10. Коллоидная химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, доцент  
Давлетшина Люция Фаритовна

Москва – 2025

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Основные сведения о петрофизике карбонатных коллекторов.....	11
1.2 Основы химии хелатных соединений.....	12
1.3 Основы растворения карбонатных пород .....	15
1.4 Теория и практика применения хелатных реагентов для стимуляции карбонатных пластов .....	20
1.5 Теория и практика применения хелатных реагентов для стимуляции терригенных коллекторов.....	30
1.5.1 Фосфоновые реагенты .....	32
1.5.2 Аминополикарбоксильные реагенты .....	33
1.6 Коллоидно-химические свойства хелатных реагентов.....	36
1.7 Выводы по главе 1 .....	42
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	43
2.1 Характеристика объектов исследования .....	43
2.2 Характеристика методов исследования .....	49
2.2.1 Методика приготовления растворов .....	49
2.2.2 Методика растворения карбонатной породы при атмосферном давлении .....	50
2.2.3 Методика растворения карбонатной породы при повышенном давлении .....	50
2.2.4 Методика измерения рН раствора.....	51
2.2.5 Методика получения микрофотографий поверхности.....	51

2.2.6	Методика измерения межфазного натяжения методом висючей капли	51
2.2.7	Методика искусственной гидрофобизации поверхности карбонатной породы	52
2.2.8	Методика обработки гидрофобной карбонатной породы при атмосферном и повышенном давлении .....	53
2.2.9	Методика определения смачиваемости по методу капиллярного подъема Уошберна и экспресс-методика .....	54
2.2.10	Методика определения смачиваемости путем измерения контактного угла смачивания.....	56
2.2.11	Методика определения совместимости интенсифицирующего состава и нефти методом «bottle-test».....	57
2.2.12	Методика измерения скорости коррозии стали .....	58
2.2.13	Методика проведения эксперимента в капилляре и микромодели ...	58
2.2.14	Методика физического моделирования воздействия композиции на нефтенасыщенную карбонатную породу .....	60
2.3	Выводы по главе 2 .....	62
<b>ГЛАВА 3 ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПОВЕРХНОСТНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ, ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА НЕЕ, И ВЫБОР ОСНОВЫ КОМПОЗИЦИИ .....</b>		
<b>63</b>		
3.1	Растворение карбонатной породы в растворах этилендиаминтетрауксусной кислоты.....	63
3.2	Растворение карбонатной породы в растворах тринатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и органических многоосновных кислот	74
3.3	Растворение карбонатной породы в растворах тринатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты с добавлением солей.....	87
3.4	Выводы по главе 3 .....	94

ГЛАВА 4 КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЕЛАТНОЙ КОМПОЗИЦИИ С ДОБАВЛЕНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ .....	96
4.1 Межфазное натяжение хелатных составов с добавлением поверхностно-активных веществ.....	96
4.2 Влияние хелатных композиций с добавлением поверхностно-активных веществ на смачиваемость карбонатной породы.....	113
4.3 Межфазные процессы на границе раздела фаз нефти и хелатной композиции в различных условиях контакта.....	128
4.4 Коррозионная активность хелатной композиции и ее снижение.....	139
4.5 Физическое моделирование воздействия хелатной композиции с добавлением поверхностно-активных веществ на нефтенасыщенную породу	141
4.6 Выводы по главе 4 .....	146
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	149
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	151
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	153

## ВВЕДЕНИЕ

**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 псевдопоровом 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 кватернизированных 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 (продолгованности 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 кватернизированных 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.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В данной главе приведены основные сведения о физико-химических свойствах хелатных реагентов и их роли в интенсификации добычи. Проведено обобщение опыта их исследования и применения для стимуляции скважин в карбонатных и терригенных пластах. Кроме того, приведены основные сведения о коллоидно-химических свойствах хелатных реагентов на различных межфазных поверхностях.

### 1.1 Основные сведения о петрофизике карбонатных коллекторов

В настоящее время в карбонатных коллекторах содержится около 60% всех запасов углеводородов, несмотря на то, что они составляют лишь 20% по числу от всех коллекторов [1]. В Российской Федерации же от 20 до 40% запасов нефти сосредоточено в коллекторах данного типа [2].

По минералогическому составу карбонатные минералы включают в себя карбонаты кальция (известняковые,  $\text{CaCO}_3$ ) и кальция-магния (доломитовые,  $\text{CaMgCO}_3$ ), в основном [3]. Также в составе карбонатных пород могут присутствовать и другие минералы, такие как анкерит ( $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ ), сидерит ( $\text{FeCO}_3$ ), ангидрит ( $\text{CaSO}_4$ ), растворимые в воде соли (галит, бишофит), глины, пирит ( $\text{FeS}_2$ ) и т.д.

Многие исследователи отмечают высокую степень неоднородности петрофизических свойств карбонатных пород-коллекторов [4, 5]. Данная неоднородность берет свое начало из высокой реакционной способности карбонатных минералов, что во время диагенеза приводит к разрушению структуры породы или наоборот, ее созданию за счет растворения, перекристаллизации, доломитизации и пр. Петрофизические свойства определяются сетью межчастичных пор (матрица), взаимосвязанными кавернозными порами и трещинами. Матрица карбонатной породы занимает ее большую часть, в ней находится большая часть запасов углеводородов, но она имеет низкую проницаемость. Способность же пласта отдавать флюиды

определяется в основном трещиновато-кавернозной составляющей ввиду на порядок больших значений проницаемости [6]. Высокая неоднородность карбонатных коллекторов во многом определяет низкий коэффициент извлечения нефти при проведении заводнения (лишь около 30%) [7, 8] – вода, как правило, устремляется по высокопроницаемой кавернозно-трещиноватой составляющей к добывающей скважине, фактически не затрагивая матричную часть.

Помимо высокой неоднородности, еще одним фактором, приводящим к снижению извлечения нефти из карбонатных пород, является их гидрофобность. Изначально карбонатные минералы гидрофильны, однако, как показано в работах [9, 10] они активно адсорбируют высокомолекулярные компоненты нефти, приобретая гидрофобный характер. Гидрофобность карбонатной породы приводит к отсутствию самопроизвольного впитывания воды в процессе заводнения [11] из-за отрицательного капиллярного давления, из-за чего не происходит охвата матричных пор водой.

Помимо этих обстоятельств, карбонатные коллекторы, особенно находящиеся на большой глубине, часто обладают иными свойствами, затрудняющими извлечение нефти: высокая пластовая температура, высокая минерализация пластовой воды, наличие кислых газов –  $H_2S$  и  $CO_2$ . Все это приводит к образованию солеотложений, высокой скорости коррозии металлического оборудования, нестабильности закачиваемых химических реагентов.

Таким образом, можно сделать вывод о сложной структуре карбонатных коллекторов, которая приводит к множеству проблем во время их освоения. Задача наиболее полного и быстрого извлечения нефти из них может быть решена с помощью максимального задействования матрицы породы.

## **1.2 Основы химии хелатных соединений**

Хелатные (комплексонные) соединения находят все более и более широкое применение в народном хозяйстве [12]. Они применяются для производства моющих средств, в качестве стабилизаторов, в целлюлозно-бумажном

производстве, на всех стадиях металлургических процессов (от добычи до обогащения), в атомной отрасли и т.д. В нефтегазовой отрасли они применяются для стимуляции скважин, удаления твердых отложений, в процессах гидроразрыва пласта, и, в последнее время, в процессах повышения нефтеотдачи [13].

Согласно [14], хелатным соединением является комплекс, который образован одним или несколькими циклами, замкнутых ионом металла. Для образования хелатного соединения необходимо выполнение двух основных условий [15]:

1. В ионной форме комплексообразующего реагента должны присутствовать несколько функциональных групп, которые способны реагировать с ионом металла как основание Льюиса. Как правило, в качестве таковых карбоксильные и аминные группы;

2. При реакции данных групп с ионом металла должно происходить образование цикла (наиболее стабильные циклы содержат 5 или 6 членов – впервые обнаружено Л.А.Чугаевым [16]).

Стабильность комплексов определяется равновесием реакции (1.1):



где  $M^{m+}$ ,  $nL^{-}$ ,  $ML_n^{m-n}$  – обозначение иона металла, комплексона и комплекса, соответственно.

Константа равновесия данной реакции (1.1), так называемая константа стабильности комплекса ( $K_{st}$ ), отражается уравнением (1.2):

$$K_{st} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (1.2)$$

где  $[ML_n]$ ,  $[M]$ ,  $[L]$  – концентрация комплекса, иона металла и комплексона, соответственно, моль/л,  $n$  – индекс в уравнении реакции (1.1)

Поскольку величина константы стабильности отвечает состоянию равновесия, она может быть использована для вычисления изменения энергии Гиббса системы в ходе образования комплекса:

$$-RT \ln K_{st} = \Delta G \quad (1.3)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К),  $T$  – абсолютная температура, К,  $\Delta G$  – изменение энергии Гиббса, Дж/моль.

Для количественного выражения и объяснения стабильности хелатных комплексов в состоянии равновесия используется термин «термодинамический хелатный эффект», обозначающий разницу изменения энергии Гиббса при присоединении к иону металла между случаем образования хелатного комплекса и образованием комплекса с двумя и большими монодентатными лигандами с теми же электронодонорными функциональными группами [17]. Хелатный эффект в первую очередь обусловлен энтропийным фактором [18], связанным с разным суммарным количеством кинетически независимых частиц при реакции иона металла с несколькими монодентатными лигандами и с одним бидентатным лигандом.

Если в хелатном реагенте содержатся карбоксильные или иные кислотные группы, то они, в зависимости от pH раствора, пошагово диссоциируют. В случае присутствия нескольких карбоксильных групп, диссоциации каждой следующей соответствует свое значение  $pK_a$ . В результате этого, растворы хелатных реагентов при различных pH характеризуются распределением ионных форм. Например, для диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТРА) с пятью карбоксильными группами распределение ионных форм от pH раствора приведено на рисунке 1.1:

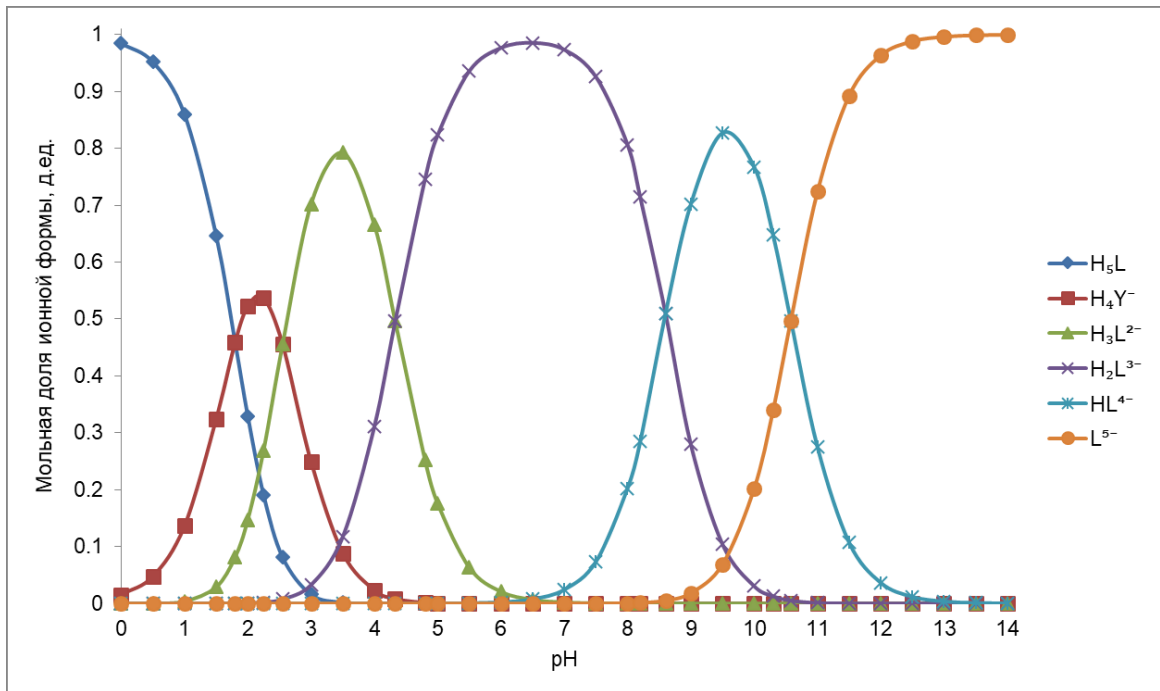


Рисунок 1.1 – Распределение ионных форм ДТРА в зависимости от pH водного раствора

Наиболее стабильным комплексом является комплекс с полностью диссоциированным лигандом. В случае если карбоксильные группы протонированы, они не способны образовывать донорно-акцепторные связи. Эта взаимосвязь pH и ионной формы комплексона оказывает прямое влияние на параметры реакции с породой.

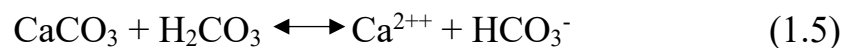
### 1.3 Основы растворения карбонатных пород

Растворение кальцита в воде с различными значениями показателя pH изучено Plummer *et al.*[19, 20]. При растворении кальцита в воде, на поверхности минерала одновременно протекают три вида атаки:

#### 1. Протонная



#### 2. Углекислая



#### 3. Водная



Значение температуры, рН среды и парциального давления  $\text{CO}_2$  определяют протекание реакции растворения в одном из трех режимов, где каждая из реакций является доминирующей:  $\text{H}^+$ -зависимый (характерен для  $\text{pH} < 5,5$ ), где скорость растворения определяется концентрацией протонов и контролируется диффузионно;  $\text{H}^+$ -независимый (характерен для  $\text{pH} > 5,5$ ), где скорость растворения не зависит от концентрации протонов, а кинетика является смешанной; переходный режим (все три реакции протекают одновременно, характерен для  $\text{pH} 4-5,5$ ). Скорость растворения максимальна при низких рН, снижается при увеличении до  $\text{pH}=5,5$  и остается постоянной после этого уровня. Скорость растворения сильно зависит от наличия дефектов, таких как дислокации или микротрещины, увеличиваясь при повышении их поверхностной концентрации [21].

Стоит отметить, что под диффузионным контролем здесь и далее подразумевается не только диффузия реагента к поверхности через граничный диффузионный слой, но и диффузия продуктов реакции от поверхности, процессы гидратации и дегидратации ионов. Таким образом, особую роль приобретает распределение ионов вблизи поверхности кальцита. Точка нулевого заряда лежит в интервале 8,0-9,5 [22, 23], потенциалоопределяющими ионами для кальцита являются  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  [24]. В условиях различных значений рН происходит образование в диффузионном слое интермедиатов  $\text{CaHCO}_3^+$  (при кислых значениях рН) и  $\text{CaOH}^+$  (при основных значениях рН) в результате гидролиза основного минерала  $\text{CaCO}_3$  [25]. Соответственно, в результате реакций гидролиза меняется и распределение ионов в двойном электрическом слое и заряд поверхности. Стоит отметить, что в условиях нефтеносных пластов поверхность карбонатных минералов чаще всего несет слабо положительный заряд [26].

Механизм растворения карбонатных минералов резко изменяется при добавлении в воду комплексонов. Наиболее основательно химизм, механизм и кинетика взаимодействия комплексонов с карбонатами раскрыты в классической работе Fredd и Fogler [27], а также в работах [28, 29].



Явление растворения водными растворами комплексонов соединений, нерастворимых при обычных условиях, является давно известным [30]. Наиболее часто оно объяснялось либо реакцией образования комплексов ионов металлов в растворе, либо механизмом поверхностного комплексообразования [31]. Согласно первой гипотезе, хелатные реагенты в растворе образуют устойчивые, практически не диссоциирующие комплексы с ионами металлов, в результате чего равновесие диссоциации исходных соединений в воде оказывается сдвинутым в сторону продуктов реакции. Тем не менее, при протекании данного процесса невозможно растворение соединений с наблюдаемой скоростью, из-за чего в настоящее время считается, что именно механизм поверхностного комплексообразования вызывает растворение карбонатных пород в растворах комплексонов [32]. В похожих работах [33, 34, 35] различными методами изучалась кинетика растворения карбоната кальция в растворах ЭДТА и полимера на основе аспарагиновой кислоты. Авторы приходят к выводу, что растворение происходит путем образования поверхностных хелатных комплексов. Скорость растворения оказывается пропорциональной поверхностной концентрации адсорбированных молекул. Также косвенным доказательством протекания именно этого механизма является возникновение углублений на поверхности растворяемых кальцийсодержащих минералов после воздействия хелатными реагентами, то есть растворение происходит преимущественно в местах высокоэнергетических дефектов поверхности, где адсорбция является наиболее вероятной [36, 37].

Механизм поверхностного комплексообразования был наиболее полно раскрыт Matijević и соавторами [31, 38, 39, 40]. Согласно данному механизму, образование поверхностных комплексов происходит в результате электростатической адсорбции ионных форм комплексонов на противоположно заряженных центрах поверхности, что подтверждается снижением изоэлектрической точки частиц. После образования комплекса на поверхности происходят его десорбция и диффузия в объем раствора, чем и объясняется растворение соединений.

Стоит отметить, что сама возможность адсорбции хелатных реагентов на поверхности твердого тела не всегда может вести к его растворению. Так, добавление некоторых лигандов может свести на нет растворение минерала, поскольку данные соединения, прочно адсорбированные на реакционных центрах, растворение полностью ингибируют [41, 42]. В первую очередь это связано с разными формами, которые лиганды образуют при адсорбции на поверхности. В работе [43] утверждается, что молекулы хелатного реагента могут адсорбироваться с образованием мононуклеарных и бинуклеарных комплексов на поверхности в зависимости от ее типа и молекулярной структуры комплексона. В первом случае лиганд образует комплекс с одним ионом металла, во втором случае различные карбоксильные группы лиганда образуют связи с несколькими ионами в кристаллической решетке. Образование того или иного типа комплекса влияет на скорость растворения минерала. Так мононуклеарные комплексы, привнося дополнительную электронную плотность к ионам металла, придают связям «металл-кислород» большую лабильность и ускоряют химическую реакцию на поверхности [44]. Бинуклеарные комплексы, напротив, ингибируют реакцию, поскольку для их десорбции требуется большее количество энергии [45]. Привнесение в систему различных некомплексообразующих, но хорошо адсорбирующихся оксианионов, также может полностью ингибировать реакцию растворения. Впрочем, добавление меньших их количеств наоборот может способствовать растворению минерала, поскольку в этом случае происходит их адсорбция на наиболее реакционноспособных центрах, в результате чего основной комплексон образует преимущественно легко удаляемые мононуклеарные комплексы.

Механизм растворения карбонатных минералов комплексонными соединениями можно представить следующим образом (рисунок 1.2) [27]:

1. В средах, где хелатный реагент существует в полностью депротонированной форме, лиганды в первую очередь адсорбируются на положительно заряженных центрах т.е. на некомпенсированных атомах металла. После этого, в результате разрыва связи между ионом металла и карбонат-анионом

и образования новых ионных и донорно-акцепторных связей между ионом металла и комплексоном происходит образование хелатного комплекса. Данный комплекс в начале является адсорбированным, после чего десорбируется в объем раствора.

2. Наличие ассоциированных протонов в молекуле хелатного реагента может приводить к увеличению скорости и степени растворения. Причиной этого являются протонная атака карбонатной поверхности (ассоциированные протоны в адсорбированном состоянии обладают большей способностью к диссоциации) и увеличение адсорбции карбоксильных групп молекул хелатного реагента из-за увеличивающегося положительного заряда поверхности [46].

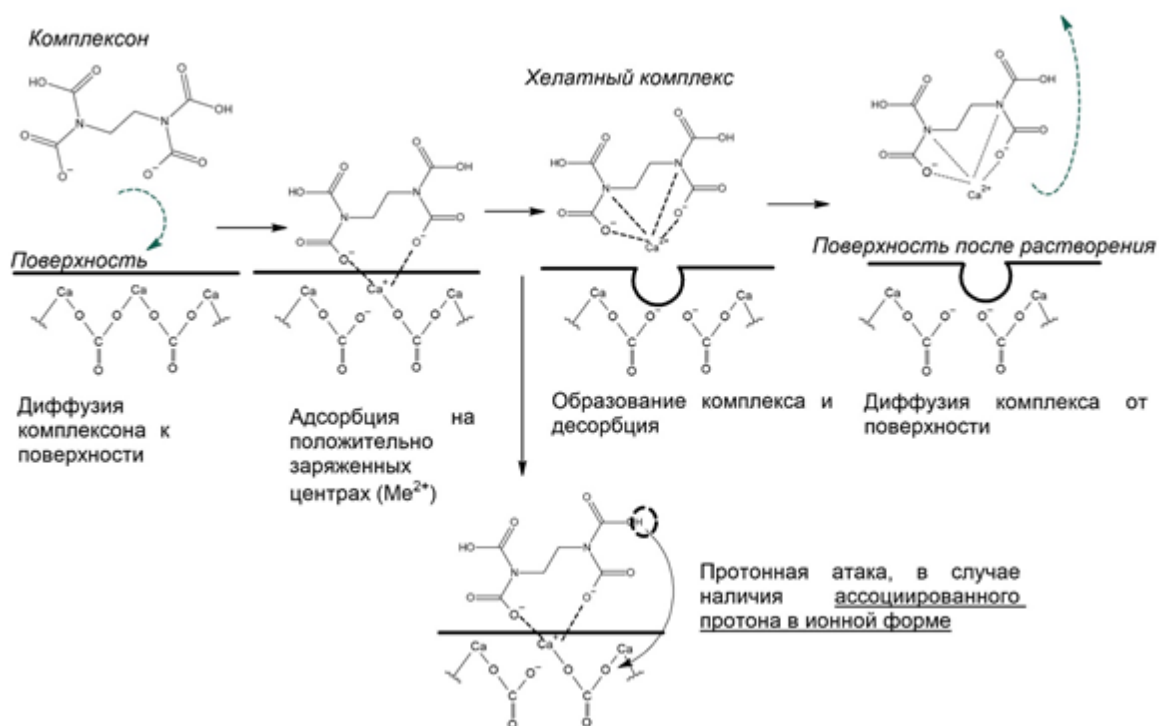


Рисунок 1.2 – Механизм растворения породы по механизму поверхностного комплексообразования

Авторы работы [47] также предполагают, что растворение карбонатных соединений молекулами комплексонов может происходить с включением карбонат-аниона во внутреннюю сферу комплекса и координацию его как монодентатного лиганда, что увеличивает устойчивость комплекса.

Несмотря на увеличение скорости растворения со снижением рН, авторы работ [48, 49, 50] отмечают, что зависимость константы устойчивости комплексов от рН экстремальна и проходит через максимальное значение в районе 8. При более высоких рН наблюдается конкурирующая реакция осаждения гидроксида металлов, при более низких нейтральные карбоксильные группы не могут формировать связи с ионами металла. При комнатной температуре растворение контролируется кинетически, то есть лимитирующей стадией является реакция образования комплекса на поверхности. При возрастании температуры до 80-90°C, кинетика реакции становится диффузионно-контролируемой, то есть лимитирующей стадией становится диффузия исходных реагентов к поверхности или продуктов от нее [37].

Понимание химизма и механизма растворения карбонатных минералов хелатными реагентами позволяют перейти к рассмотрению процессов в матрице карбонатной породы, происходящих при их закачке.

#### **1.4 Теория и практика применения хелатных реагентов для стимуляции карбонатных пластов**

Целью кислотных обработок карбонатных пластов является образование каналов вглубь призабойной зоны пласта (ПЗП) так называемых «червоточин». Максимально эффективным для интенсификации является образование длинной и слабо разветвленной червоточины при наименьшем количестве используемого реагента.

Процесс образования червоточин зависит от нескольких параметров [51], наиболее важным из которых, непосредственно используемым в дизайне обработки, является расход кислоты. Если скорость закачки слишком высока, то времени контакта кислоты и породы не хватает для эффективного растворения, поэтому добиться образования червоточины и увеличения проницаемости не удастся. Если скорость закачки слишком низка, то кислота полностью реагирует со всей встречаемой поверхностью (поверхностное растворение), в результате чего червоточин также не образуется [52]. Большинство экспериментальных

лабораторных исследований сосредоточено на определении оптимальной скорости закачки – скорости, при которой минимален объем закачки, необходимый, чтобы сквозная червоточина прошла через стандартный образец породы. Данный кумулятивный объем закачки кислоты в дальнейшем обозначается как «поровые объемы для прорыва» или  $PVB_t$  (pore volumes to breakthrough). Более низкая оптимальная скорость закачки и более низкое значение  $PVB_t$  при одинаковых условиях являются благоприятными для проведения кислотной обработки в карбонатных коллекторах, ввиду снижения объема реагента и меньшего давления закачки, что снижает риск разрыва пласта, повреждения оборудования и уменьшения экономической эффективности [53, 54].

Согласно работе Hoefner and Fogler [55], скорость распространения червоточины зависит от кинетики скорости растворения между точкой «входа» и кончиком червоточины. Возможность образования, скорость роста и форму червоточины отображает Дамкеллера, которое представляет собой скоростью реакции и конвекции [54]. Универсальное число Дамкеллера вычисляется по формуле (1.7).

$$Da = \frac{\pi dlk}{Q} \quad (1.7)$$

где  $d$  и  $l$  – диаметр и длина червоточины соответственно,  $Q$  – скорость закачки,  $k$  – общая константа скорости растворения, вычисляемая по формуле, (1.8)

$$k = \frac{1 + \frac{1}{vK_{eq}}}{\frac{1}{K_1} + \frac{1}{vk_r} + \frac{1}{vK_{eq}K_3}} \quad (1.8)$$

где  $K_1$  и  $K_3$  – коэффициенты переноса для реагента и продукта соответственно;  $k_r$  – константа скорости поверхностной реакции,  $K_{eq}$  – константа равновесия поверхностной реакции,  $v$  – стехиометрическое соотношение продуктов к реагентам.

Fredd и Fogler экспериментальным [56] и расчетным [54] путем определили, что это значение составляет 0,29 для любого флюида, растворяющего карбонатную породу. Действительно, при высоких значениях  $Da$  (т.е. при низкой скорости закачки или высокой скорости реакции) наблюдается полное реагирование

кислоты уже вблизи входа в образец за счет проникновения в каждую пору и растворения ее без образования червоточин. При низких значениях  $Da$  (т.е. при высокой скорости закачки или низкой скорости реакции), наоборот, наблюдается избыточное образование червоточин: кислота фильтруется через поры, не успевая реагировать, что вызывает увеличение диаметра всех пор. Развернутое математическое описание модели Fredd и Fogler на основе числа Дамкеллера приведено в работе [57], данная модель была валидирована в экспериментальных условиях [58]. Существуют также и более сложные модели и параметры для определения оптимального режима закачки [59, 60], которые, тем не менее, включают в себя число Дамкеллера либо иные виды соотношения между скоростью течения в поровом пространстве и реакцией кислоты с породой.

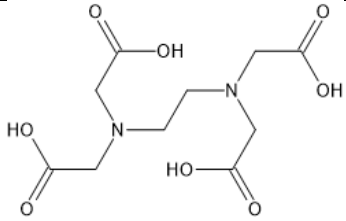
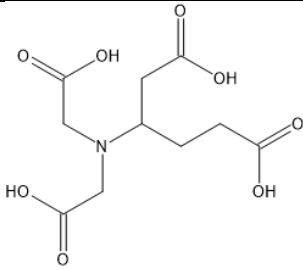
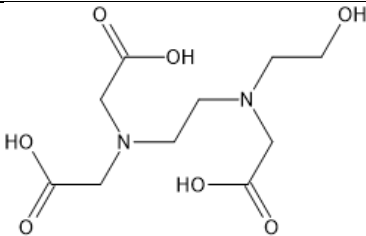
Таким образом, на основе приведенных данных можно сделать вывод, что для увеличения эффективности кислотных обработок карбонатных пластов, необходимо приводить число Дамкеллера к оптимальному значению. В случае соляной кислоты при высокой температуре, впрочем, скорость закачки необходимо повышать до крайне высоких значений соразмерно увеличивающейся скорости растворения.

Комплексоны являются альтернативой соляной кислоте при применении в карбонатных высокотемпературных нефтенасыщенных коллекторах. Коэффициент диффузии для протонов в растворе  $HCl$  составляет  $4 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , тогда как для ЭДТА он составляет  $6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$  [61], что приводит к возможности снижения скорости закачки по сравнению с соляной кислотой при сохранении числа Дамкеллера – скорость растворения при данных условиях определяется скоростью диффузии реагента или протона. В работе [62] это находит свое подтверждение. Показано, что оптимальная скорость закачки для 15% масс.  $HCl$  выше в  $\sim 8$  раз. В работе [63] приводится модель, где значение  $PVB_i$  обратно пропорционально градиенту концентрации реагента при течении по червоточине, который для хелатных реагентов, ввиду низкой скорости реакции, мал. Несмотря на простоту, данная модель согласуется с работой [64]. В [65] распространение червоточин в радиальном направлении при закачке различных типов кислот

моделируется с помощью числа Дамкеллера: вновь указывается на то, что применение медленно реагирующих комплексонов будет более эффективным при необходимости низких скоростей закачки интенсифицирующего состава в пласт.

Теоретическое обоснование применения комплексонов для интенсификации добычи привело к их широкому исследованию для практического применения. Наиболее часто для стимуляции карбонатных коллекторов исследовались следующие типы комплексонов (таблица 1.1) [66, 67, 68].

Таблица 1.1 – Наиболее часто применяемые комплексоны для интенсификации добычи свойства

Реагент	Структура	pK <sub>a</sub>	lgK <sub>ML</sub>
Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА)		pK <sub>a1</sub> =2,0 pK <sub>a2</sub> =2,67 pK <sub>a3</sub> =6,13 pK <sub>a4</sub> =10,26 [69]	Ca <sup>2+</sup> :10,7 Mg <sup>2+</sup> :8,8 [18]
Глутаминдиуксусная кислота (GLDA)		pK <sub>a1</sub> =2,56 pK <sub>a2</sub> =3,49 pK <sub>a3</sub> =5,03 pK <sub>a4</sub> =9,03 [70]	Ca <sup>2+</sup> :5,88 Mg <sup>2+</sup> : 5,31 [71]
Гидроксиэтилэтилендиаминтриуксусная кислота (HEDTA)		pK <sub>a1</sub> =2,64 pK <sub>a2</sub> =5,33 pK <sub>a3</sub> =9,73 [69]	Ca <sup>2+</sup> :8,0 Mg <sup>2+</sup> :5,2 [72]

Применение ЭДТА для растворения карбонатов и иных нерастворимых в воде солей кальция и магния было впервые предложено в работах [73, 74, 75]. Отмечается, что согласно стехиометрии реакции, для растворения 1 грамма кальцита необходимо 2,92 грамма ЭДТА. Указано, что растворы, содержащие ЭДТА с pH 8,3 и 4,4 соответственно, способны растворять даже довольно большие (>3 мм) гранулы кальцита с высокой скоростью [75]. В [74] различные

нерастворимые соли щелочноземельных металлов (кальцит, доломит, ангидрит, магнезит, флуорит) и глины (хлорит, иллит, каолинит, монтмориллонит) добавлялись в 0,2М раствор ЭДТА с рН 11 при температурах, близких к температуре кипения раствора. Установлено, что растворимость минералов повышается в ряду: ангидрит > кальцит > доломит > магнезит >> апатит, флуорит, реакция заканчивается в течение 60 минут, а разрушения глин не наблюдается в течение 24 часов обработки.

Теоретические основы применения ЭДТА (и комплексонов вообще) для стимуляции добычи и некоторые практические аспекты были рассмотрены в работе [61]. Было определено, что ЭДТА способна образовывать червоточины при рН от 4 до 13, при этом растворы данного комплексона более эффективны, чем HCl и уксусная кислота при низких скоростях закачки, а наиболее эффективен при закачке раствор с рН 4. Помимо этого, ЭДТА не образует асфальтеновых осадков при контакте с нефтью, даже при содержании в растворе 3000 ppm ионов  $Fe^{3+}$  и, наконец, растворы ЭДТА с рН в области основных значений практически не оказывают на металл коррозионного воздействия – добавки ингибиторов коррозии не требуется даже при температуре 204°C. Кроме того, в [61] были получены нейтронные радиограммы образующихся червоточин (рисунок 1.3), показано, что при закачке ЭДТА они менее разветвленные, чем в случае закачки HCl.



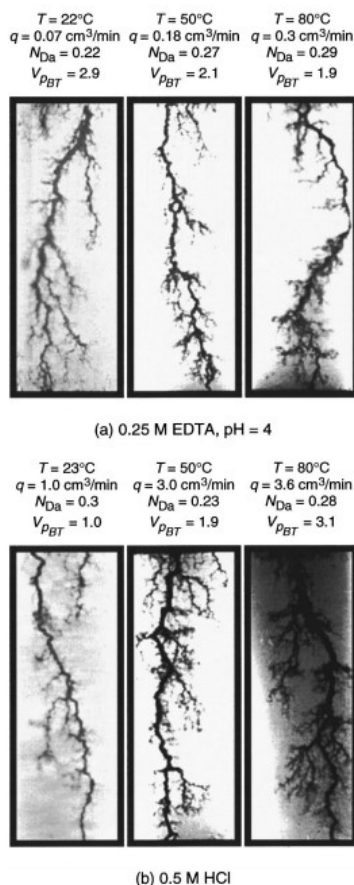


Рисунок 1.3 – Нейтронные радиограммы образующихся червоточин: а) с ЭДТА б) с HCl [61]

В [76] показано, что 10% масс. раствор ЭДТА с основным значением также способен стимулировать карбонатные пласты при температуре  $120^{\circ}\text{C}$ , при этом оптимальная скорость закачки ниже, чем для уксусной кислоты с той же концентрацией. Впрочем, значение  $PVBt$  довольно высоко, что можно объяснить низкой растворяющей способностью при столь низкой концентрации и высоком рН. В [77] также показана эффективность ЭДТА при высоких рН для стимуляции карбонатных коллекторов, методы томографии и электронной микроскопии демонстрируют, что ЭДТА реагирует лишь с малой порцией поверхности минерала, приводя к образованию червоточин, но при этом не вызывая большого увеличения пористости.

Одним из возможных способов применения растворов ЭДТА с высоким рН является интенсификация добычи в карбонатных коллекторах, осложненных

наличием ангидрита. В работе [78] рассматривается именно такой случай: добыча осложнена высокой пластовой температурой ( $150^{\circ}\text{C}$ ), относительно низкой проницаемостью (16 мД), наличием ангидрита в минеральном составе породы (15,50 %). Применялся раствор  $\text{K}_4\text{ЭДТА}$  (рН 12). Определено, что добавка  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (6% масс) к данному раствору вызывает практически полное превращение ангидрита в кальцит за 4 часа с последующим его растворением, а скорость диффузии к поверхности минерала вырастает на 2 порядка. Фильтрационный эксперимент показал, что добавка  $\text{K}_2\text{CO}_3$  к комплексопу вызывает снижение  $PVB_f$  с 7 до 5,5.

В работе [50] ЭДТА впервые используется для удаления отложений карбоната кальция на месторождении Prudhoe Bay. Пластовая температура данного месторождения составляет  $93^{\circ}\text{C}$ , что ограничивало использование соляной кислоты и приводило ранее к падению дебита сразу после кислотной обработки. Кроме того, основным минералом коллектора этого месторождения является сидерит  $\text{FeCO}_3$ , поэтому важно было не допустить его растворения для предотвращения деконсолидации породы. В связи с этим была использована ЭДТА в динатриевой форме в концентрации 0,239 М, скорость реакции которой с кальцитом в пластовых условиях заметно выше, чем с сидеритом. Обработка показала положительный результат: на пробной скважине дебит увеличился с 320  $\text{м}^3/\text{сут}$  до 3000  $\text{м}^3/\text{сут}$ , из 25 обработанных подобным образом скважин положительный отклик наблюдался на 19.

Недостатками ЭДТА можно назвать низкую растворимость в воде при низких значениях рН, что особенно критично для применения наиболее распространенного реагента – динатриевой соли ЭДТА (Трилона Б). Кроме того, к числу недостатков реагента необходимо отнести также его плохую биоразлагаемость, что препятствует применению на шельфовых месторождениях. Поэтому ЭДТА постоянно ищутся замены. В работе [79] приводится сравнение по эффективности воздействия ЭДТА, HEDTA и GLDA на образцы карбонатной породы с различной проницаемостью и флюидонасыщенностью. Хелатные реагенты исследовались при рН 4, в концентрации 0,6 М, при температуре  $150^{\circ}\text{C}$ .

При данных условиях ЭДТА показал себя хуже по величине  $PVB_t$  и степени увеличения проницаемости, чем два других реагента. В работе [80] отмечается, что, несмотря на неприменимость в кислой форме ввиду низкой растворимости в воде, ЭДТА может быть применена в форме натриевых или аммониевых солей и обладает при основных значениях pH самой высокой растворяющей способностью по отношению к кальциту среди аналогов. В [81] с помощью методов вращающегося диска и фильтрационного эксперимента показано, что ЭДТА при температуре 25°C обладает близкими характеристиками взаимодействия с породой с HEDTA и эти характеристики являются менее выгодными, чем у GLDA. В работе [82] изучается взаимосвязанность образуемых червоточин с окружающей матрицей породы с помощью метода ядерно-магнитного резонанса. Показано, что применение хелатных реагентов всех типов влечет за собой увеличение взаимосвязанности макропор, мезопор и червоточины и различие в получаемом результате между различными реагентами минимально. Резюмируя вышесказанное, можно сделать вывод, что в зависимости от условий применения, ЭДТА также может эффективно интенсифицировать добычу даже по сравнению с самыми новыми реагентами.

Другим реагентом, в котором за счет введения этанольной группы устраняются недостатки низких растворимости в воде и биоразлагаемости, является HEDTA. Данное вещество, согласно таблице 1.1, обладает меньшей константой стабильности комплексов щелочноземельных металлов по сравнению с ЭДТА, что связано с повышенной индуктивностью этилалкогольной группы [72]. В [81] показано, однако, что это снижение константы стабильности слабо влияет на эффективность интенсификации с применением HEDTA. В [83] HEDTA исследуется как основной реагент интенсифицирующей композиции, показана ее эффективность в диапазоне pH 4–12 в концентрации 20% масс. Обнаружено, что  $PVB_t$  при 150°C минимален при слабокислых значениях pH. Добавка муравьиной кислоты приводит к увеличению количества растворенной карбонатной породы и увеличению диаметра червоточин. В работах [84, 85] применение данного реагента для стимуляции высокотемпературных карбонатных коллекторов изучено

наиболее основательно. Показано, что выдержка HEDTA в течение 18 часов после закачки в поровое пространство при температуре 120°C ведет к снижению  $PVB_t$  с 4,2 до 3. Дополнительно установлено, что оптимальной концентрацией применения HEDTA является 20% масс., а приготовление растворов HEDTA в морской воде не ведет к ухудшению технологических свойств раствора.

Тем не менее, по сравнению с реагентами-конкурентами, HEDTA демонстрирует более низкую эффективность. В работе [62] приводится сравнение растворов HEDTA в кислой и основной формах. Показано, что растворяющая способность кислой формы HEDTA по отношению к карбонатной породе в 2–3 раза выше, чем основной формы. В работах [86, 87] сравнивается действие HEDTA и GLDA в концентрации 20% масс. на образцы карбонатной породы при 120°C. При низких расходах закачка HEDTA демонстрируют худшую активность, чем GLDA. Кроме того [87], HEDTA проявляет высокую коррозионную агрессивность по отношению к легированным сталям при данной температуре. Таким образом, HEDTA, несмотря на высокую биоразлагаемость и высокую растворимость в воде, не обладает значительными преимуществами по сравнению с ЭДТА.

Самым популярным хелатным реагентом для интенсификации добычи на настоящий момент является глутаминдиуксусная кислота – GLDA. Исследования кинетики реакции GLDA с карбонатными породами описаны в работах [37, 88], кинетические параметры реакции в целом схожи с другими хелатными реагентами. Определено, что применение раствора GLDA в морской воде не приводит к ухудшению ее действия: данный реагент продолжает демонстрировать низкие значения  $PVB_t$ . Это обстоятельство вкупе с высокой биоразлагаемостью реагента предопределили использование GLDA для стимуляции нагнетательных скважин на шельфовых месторождениях с высокой пластовой температурой [89].

Использование GLDA широко исследуется в работах [90, 91]. 20% масс. растворы GLDA с pH 1,7 и 3 показали приблизительно равное увеличение проницаемости низкопроницаемых образцов карбонатной породы. Указано, что увеличение концентрации реагента не всегда приводит к снижению оптимального расхода или  $PVB_t$ . В [92] применение GLDA изучено на доломитовых коллекторах,

разных условиях: температура до 150°C, pH между 1,7 и 13. Было показано, что GLDA растворяет доломит медленнее, чем кальцит [93]. В работе [94] действие GLDA на породу-коллектор определялось теоретически с помощью геохимического симулятора PHREEQC, полученные результаты сравнивались с экспериментальными. Показано, что  $PVB_T$  при закачке GLDA в образцы породы, сложенные карбонатом кальция, слабо зависит от скорости закачки при 100°C, что согласуется с данными, полученными в работе [92]. Это указывает на слабую чувствительность GLDA к условиям закачки, позволяющую широко варьировать параметры при проведении работ. В работе [95] изучается применение эмульгированного состава на основе GLDA и углеводородного растворителя, показано значительное замедление скорости реакции при температуре 177°C по сравнению с водным раствором GLDA.

Технологические аспекты применения GLDA исследовались в работах [70, 96]. По сравнению с другими биоразлагаемыми хелатными агентами, GLDA обладает наилучшей растворимостью в воде, термической устойчивостью, безопасностью для персонала, минимальной коррозионной активностью.

Применение GLDA непосредственно в полевых условиях описано в работе [97]. После обработки продуктивность увеличилась на 30-40%. В [98] GLDA была использована для стимуляции скважин в особо сложных условиях: низкопроницаемые пласты, наличие кислых газов, крайне высокая пластовая температура. Концентрация реагента составила 18,5% масс., увеличение продуктивности составило 110%, через 1 год после обработки дебит был на 92% выше дебита до обработки.

Во всех работах отмечается высокая эффективность GLDA, но необходимо отметить более низкую растворяющую способность ввиду сниженной стабильности комплексов (таблица 1.1).

Все это указывает на высокий потенциал комплексонов для интенсификации добычи в карбонатных коллекторах в широком диапазоне условий. Благодаря кинетическим особенностям реакции с породой, отсутствию склонности к образованию различного типа осадков, хорошим технологическим свойствам

(низкая скорость коррозии, возможность транспортировки в сухом виде, безопасность для персонала) данные реагенты могут быть с успехом применены на различных типах месторождений.

### 1.5 Теория и практика применения хелатных реагентов для стимуляции терригенных коллекторов

В отличие от пород карбонатных коллекторов, состоящих из небольшого количества минералов, терригенные породы включают в свой состав огромное количество их разновидностей. Наиболее часто встречающиеся в терригенных породах минералы приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Основные минералы терригенного пласта

Основные минералы (>1-2%)	
Кварц	Около 65% в среднем песчанике, 35% в сланце
Полевые шпаты	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Калиевые шпаты (ортоклаз, микроклин)</li> <li>• Плаггиоклазные шпаты (альбит, лабрадорит, олигоклаз)</li> </ul> 15% в среднем песчанике, 5% в сланце
Глинистые минералы	Каолинит, иллит, смектиты, хлориты. 25-35% в песчанике, >60% в сланце
Сопутствующие минералы (<1-2%)	
Цемент	
Силикатный	Кварц, опал, цеолиты
Карбонатный	Кальцит, арагонит, доломит
Железистый	Гематит, лимонит
Сульфатный	Ангидрит, гипс, барит

Проницаемость терригенных коллекторов определяется в основном матричной составляющей. Основное сопротивление движению жидкости наблюдается в устьях пор, которые могут легко блокироваться под воздействием различных факторов [95]. Основными когматантами являются мигрирующие алюмосиликатные частицы и отложения нерастворимых соединений [99]. Основной целью кислотных обработок терригенных пластов является удаление когматантов без разрушения матрицы породы. Наиболее частым реагентом для кислотных обработок в терригенных коллекторах является так называемая

«грязевая кислота» – смесь 12% HCl и 0,5-3% HF, добавка HF необходима для растворения (алюмо-)силикатных кольматантов. Содержание соляной и плавиковой кислотой в композиции варьируется в зависимости от пластовой температуры, проницаемости породы, содержания в ней карбонатных минералов [100].

Самой большой проблемой в кислотных обработках с применением плавиковой кислоты является образование новых соединений, нерастворимых в воде, которые сами способны быть кольматантами. Наиболее часто встречающимися являются: [101, 102] силикагель  $H_2O \cdot nSiO_2$ , нерастворимые гексафторсиликаты и гексафторалюминаты щелочных металлов ( $Me_2SiF_6$  и  $Me_3AlF_6$ ), фториды щелочноземельных металлов  $MeF_2$ , фтористые соединения алюминия  $AlF_3$ , гидроксид алюминия  $Al(OH)_3$ , гидроксид железа (III)  $Fe(OH)_3$ . Увеличению количества осадков способствуют увеличение значения pH при нейтрализации кислоты, увеличение температуры обработки, увеличение количества глинистых и карбонатных минералов в составе породы-коллектора, отсутствие стабилизаторов в кислотном составе, растворение цемента породы и другие факторы. Выработаны наиболее общие рекомендации для предотвращения осадкообразования [103, 104], в число которых входят увеличение соотношения HCl/HF, предварительная промывка соляной кислотой, сокращение времени выдержки кислоты, добавление тетрафторборной кислоты для создания ингибирующей пленки на зернах глинистых минералов, применение органической кислоты вместо соляной. В последнем случае [105, 106] не происходит активного разрушения кристаллической решетки наиболее лабильных минералов с образованием большого количества аморфного силикагеля, как это происходит в случае применения грязевой кислоты. Данные работы дали начало применению хелатных реагентов для стимуляции добычи в терригенных коллекторах. При замене органических кислот на хелаты (по сути, многоосновные кислоты), протекают одновременно реакция HF с минералами и секвестрирование образующихся ионов металлов.

«Секвестрирование» ионов металлов подразумевает перевод их в неактивную форму в растворе, что связано с большей склонностью образовывать устойчивые хелатные комплексы, чем нерастворимые осадки – согласно [107], катион металла в первую очередь реагирует по реакции с наибольшим значением константы равновесия.

Кроме секвестрирования, сами хелатные реагенты способны растворять некоторые алюмосиликатные минералы в терригенных коллекторах, например, глинистые минералы и полевые шпаты [108]. По-видимому, реакция происходит по механизму, схожим с поверхностным комплексообразованием, за счет удаления ионов металлов из решетки. В отличие от грязевой кислоты растворение алюмосиликатов происходит «мягко», без массивного разрушения кристаллической структуры минералов. Подобная растворяющая способность хелатных реагентов ведет к использованию их в первую очередь в породах сложного состава, с большим количеством глин и карбонатов, осложненных высокими температурами [109], где они мягко растворяют некоторые минеральные компоненты породы и кольматанты, не приводя к ее полной деконсолидации.

### 1.5.1 Фосфоновые реагенты

Первыми нашли применение фосфонсодержащие комплексоны [110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117]. Чаще всего в качестве комплексона используется оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ), содержащая 5 ассоциированных протонов и хорошо растворимая в воде даже при низких значениях pH. Плавиновая кислота в подобных системах заменяется на ее прекурсор – фторид или бифторид аммония. ОЭДФ в воде диссоциирует с образованием равновесного количества протонов, которые в свою очередь реагируют с прекурсорами HF, продуцируя ее (1.9).



Образовавшаяся HF в свою очередь реагирует с минералами, слагающими породу, в результате чего равновесие в реакции (1.10) смещается в сторону



образования дополнительных количеств HF и так до тех пор, пока весь прекурсор не будет израсходован, а ОЭДФ секвестрирует образующиеся ионы. Постепенное выделение HF происходит по мере продвижения кислоты вглубь пласта, за счет чего достигается больший охват обработкой, чем при использовании грязевой кислоты. ОЭДФ можно модифицировать добавкой ингибиторов солеотложения [115]. Кроме того, ОЭДФ способствует образованию на поверхности глинистых частиц тонкой (1-2 микрон) пленки, нерастворимой в HF, состоящей из алюмосиликатфосфатов [118], в результате чего дальнейшая реакция разрушения глинистого минерала на покрытом участке прекращается. В целом, за счет совокупности своих свойств, ОЭДФ способна эффективно интенсифицировать добычу в терригенных коллекторах до 150°C.

### 1.5.2 Аминополикарбоксильные реагенты

Следующим шагом в развитии хелатных систем для обработки терригенных коллекторов стало применение аминополикарбоксильных хелатных реагентов с добавлением фторсодержащих реагентов и без них.

Как и в случае с карбонатными породами, исторически первым изучаемым реагентом являлась ЭДТА. В работе [119] показано существование критического соотношения F/Al, ниже которого происходит выпадение фторсодержащих осадков. В работе [120] в состав вводили ЭДТА-2NH<sub>4</sub>, HBF<sub>4</sub> и NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> (2% масс.). Показано, что основной эффект от обработки достигается за счет растворения карбонатной составляющей коллектора и солеотложений, при этом не наблюдается разрушения глин из-за образования борсодержащей пленки на их поверхности. Воздействие композицией на основе ЭДТА [121] привело к восстановлению проницаемости образца, кольматированного буровым раствором с крошкой барита и известняка при температуре 149°C. Бесфторные составы на основе ЭДТА с pH 11, содержащие промотор реакции – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, исследовались в [122]. Композиция продемонстрировала высокую растворяющую способность и увеличение проницаемости при фильтрации через песчаник со сложным минералогическим составом вплоть до температуры 120°C. В [123] показано, что воздействие ЭДТА

20% масс. с рН 11 не приводит к значительному изменению механических свойств терригенной породы-коллектора.

ЭДТА также изучалась в сравнении с HEDTA и GLDA [107, 121, 124, 125]. С минералогической точки зрения реакция различных хелатных реагентов с породой изучалась в работе [107]. Воздействие HEDTA, ЭДТА и GLDA приводит к увеличению пористости и проницаемости в неосложненном образце, при этом при воздействии на сложный коллектор увеличение проницаемости происходит только в случае применения ЭДТА. В другом исследовании [125] продемонстрировано примерно одинаковое увеличение проницаемости песчаников с разными минералогическим составом при воздействии ЭДТА. HEDTA и GLDA в концентрации 0,6 М при рН 11, количество удержанных ионов металлов находилось в порядке увеличения константы стабильности комплексов: HEDTA~ЭДТА>GLDA. В целом, разные хелатные реагенты демонстрируют примерно одинаковую способность интенсифицировать добычу в терригенных коллекторах. Это, в свою очередь, указывает на достаточно сложную взаимосвязь растворения, осаждения и изменения проницаемости в поровом пространстве при стимуляции добычи, которая может быть не всегда объяснена типом реагента [124, 126].

HEDTA целенаправленно исследовалась в работе [85]. Отмечается растворение алюмосиликатов (глин и цеолитов) растворами HEDTA при температуре 150°C, скорость растворения в 10 раз ниже, чем у смеси HCl и HF. HEDTA в протонированной форме изучается в работе [1], где показана высокая пролонгированность реакции при температуре 150°C (5 часов) при этом разложения комплексона и выпадения неорганических осадков не наблюдается. Добавление фторсодержащих соединений изучалось в работе [127]. Отмечается, что оптимальной концентрацией HF для HEDTA с рН 4 является 0,4 масс%. При такой концентрации не наблюдается выпадения осадков даже в образцах керна с высоким (24%) содержанием карбонатов, увеличение проницаемости составляет 5 крат.

Так же, как для карбонатных коллекторов, наиболее популярным реагентом для интенсификации добычи, является GLDA. Наиболее полно он изучен в работе [128]. Увеличение проницаемости вновь происходит за счет растворения карбонатных минералов, поэтому условия проведения обработки с помощью GLDA должны быть направлены на их максимальное растворение (высокая концентрация, большее время контакта, минимальное значение pH раствора). При закачке состава GLDA/HF в коллектор, не содержащий карбонатных минералов, может произойти даже ухудшение проницаемости [109].

GLDA в концентрации 25% масс., с добавкой 1% ингибитора коррозии использовалась на практике в различных условиях [129, 130, 131]. Реагент продемонстрировал хорошую совместимость с нефтью и высокую растворяющую способность, что привело к успешной обработке скважины.

Опыт изучения различных хелатных систем для обработки терригенных коллекторов обобщен в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Реагенты и условия их применения в терригенных коллекторах

Реагент	Условия
ЭДТА	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Аммониевая соль + 1-2% масс. <math>\text{NH}_4\text{F}_2</math> + 1% <math>\text{HBF}_4</math>, 62-80°C. Порода: Bandera, Caballos (9% глины) [120]</li> <li>• 0,6 М ЭДТА, pH 11, 3% масс. <math>\text{K}_2\text{CO}_3</math>, 93-176°C. Порода: Berea, Bandera (5%-10% глины) [122]</li> <li>• 20% масс., pH 11, 93°C. Порода: Berea, Bandera [123]</li> </ul>
НEDТА	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 177°C, 20% масс., pH 4. Порода: Berea [121]</li> <li>• 149°C, 20% масс., pH 4. Порода с ~4% глины и 2-37% масс. <math>\text{CaCO}_3</math> [132]</li> <li>• 143°C, pH 4, с и без 0.4% масс HF. Гетерогенная порода с карбонатными и глинистыми прослоями [127]</li> </ul>
GLDA	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 182°C, 0.6М, pH 2.5 (<math>\text{NaH}_3\text{GLDA}</math>), 1.5% масс <math>\text{NH}_4\text{HF}_2</math>, 3% масс. ВQA. Порода: Bandera (11% масс. иллита), Leopard (90% масс. кварц) [109]</li> <li>• 93-150°C, 0.6 М, pH 3.8. Порода: Berea [128]</li> <li>• 125°C, 25% масс., pH 3.8, 1 об.% ингибитор коррозии, 0.2% об. поверхностно-активного вещества (ПАВ) [130]</li> <li>• 65°C, 20% масс. Порода: кварц+каолинит+кольматация гипсом [133]</li> </ul>

Одним из наиболее острых вопросов при применении хелатных реагентов для интенсификации добычи в терригенных коллекторах является добавка фторсодержащих соединений (чаще всего – HF). Помимо растворения

коагулирующих частиц, добавление фторсодержащих соединений одновременно и увеличивает риск выпадения осадков [134]. Подобное явление наблюдается даже для высокопроницаемого образца Berea, в котором содержится лишь 3% карбонатных минералов – добавление любого количества HF снижает эффективность GLDA при 150°C [135]. Ситуация ухудшается, если необходимо повышение pH раствора хелатного реагента для увеличения его растворимости (например, в случае ЭДТА). При одновременном наличии ионов F<sup>-</sup> и ионов K<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> становится возможным выпадение осадков Me<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> или Me<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>.

Влияние химического равновесия и кинетики в системе «хелатный реагент/HF – порода – пластовая вода» на результат обработки отмечено ранее в работах [109, 119, 120]. Изучение процесса осадкообразования затрудняет множество растворимых и нерастворимых соединений, образуемых ионами металлов и фторид-ионами и переходов между ними. Одним из вариантов решения проблемы образования нежелательных осадков является добавление бис-аммониевых соединений (BQA) [136, 137], в концентрации 1-5% масс., которые ингибируют реакцию фторалюминатов/фторсиликатов с ионами щелочных металлов. Механизм ингибирования точно не установлен, но можно предположить, что данные соединения сами выступают в качестве комплексообразователей за счет электростатической связи [138]. Кроме того, сами подобные соединения способны препятствовать атаке на чувствительные породы пласта за счет адсорбции на них [139].

### **1.6 Коллоидно-химические свойства хелатных реагентов**

Как и любой другой процесс, протекающий в пористой среде, интенсификация добычи является коллоидно-химическим процессом, конечная эффективность которого во многом определяется процессами, протекающими на границе раздела фаз «твердое тело/углеводород/водная жидкость» [140] и параметрами, описывающими их.

К числу таковых параметров, несомненно, стоит отнести межфазное натяжение (МФН). Как правило, стремятся обеспечить минимальное значение

МФН состава на границе с углеводородной фазой, в том числе, за счет добавления ПАВ. Для традиционно применяемых составов на основе соляной и сульфаминовой кислот, закономерности взаимовлияния ПАВ и кислоты на величину МФН изучены довольно подробно. Тем не менее, вопросы взаимодействия ПАВ и хелатных реагентов остаются сравнительно неисследованными, особенно в российской литературе. Так взаимовлияние ПАВ и хелатных реагентов в основном изучалось для медицинских применений [141, 142, 143] и в процессе разработки синтетических моющих средств [144].

Показано, что сама ЭДТА практически не вызывает изменения поверхностного натяжения по сравнению с водой при комнатной температуре, при этом увеличение температуры до 37°C приводит к снижению МФН, особенно при значении pH 5,5. В работах [145, 146, 147] изучалось МФН растворов ЭДТА и GLDA в морской воде в концентрации 5-10% масс. при pH 11-12 с нефтью при 100°C и 25°C, показано, снижение МФН раствор ЭДТА/нефть на порядок по сравнению с МФН морская вода/нефть, при этом снижение МФН было обусловлено не только лишь увеличением pH воды, но и действием самого реагента. Также интересно отметить, что кальциевые соли хелатных реагентов обладают меньшим значением МФН, по сравнению с натриевыми, что позволяет предположить даже меньшее значение МФН после окончания обработки карбонатного коллектора, которое приведет к более полному удалению воды из порового пространства при обратной фильтрации нефти.

Добавление ПАВ к хелатному реагенту ожидаемо приводит к снижению поверхностного натяжения [148], при этом минимальное значение наблюдается для смеси ЭДТА и анионного ПАВ лаурилсульфата натрия, несмотря на его меньшую длину цепи. Похожие результаты для концентраций ЭДТА и анионного ПАВ около  $10^{-2}$  М были получены в работах [149, 150]. Полученные закономерности объяснялись электростатическим скринингом ПАВ молекулами ЭДТА в монослое.

Тем не менее, добавление разных хелатных агентов – GLDA и DTPA к вязкоупругому ПАВ сложной структуры, содержащему четвертичную аммониевую группу и амидную группу, приводит к противоположным эффектам

по отношению к МФН на границе с дегазированной нефтью: так, добавление GLDA приводит к его снижению, добавление ДТРА – к увеличению [145]. В некоторых случаях изменения МФН вообще не наблюдается [151], хотя значения лежат ниже  $10^{-2}$  мН/м. В работе [152] показано, что хелатный реагент с большим количеством карбоксильных групп демонстрирует более низкое МФН на границе с нефтью и более высокий темп падения данного показателя. Таким образом, совместное влияние хелатных реагентов и ПАВ на МФН остается сравнительно малоисследованной областью, несмотря на то, что ПАВ является неотъемлемым компонентом жидкостей для интенсификации добычи.

Другой важной коллоидно-химической характеристикой жидкостей для интенсификации добычи является их влияние на смачиваемость породы. Как правило, карбонатная порода в условиях пласта является гидрофобной [153]. Показано, что воздействие хелатного реагента на состаренную в нефти породу приводит к изменению ее смачиваемости в сторону гидрофильности, при этом данное изменение тем выше, чем выше рН жидкости, время контакта, концентрация хелатного реагента. Считается [154], что основной причиной изменения смачиваемости породы в этом случае является удаление положительно заряженных ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  с поверхности породы и увеличение таким образом ее отрицательного заряда, что вызывает самопроизвольную десорбцию отрицательно заряженных компонентов нефти (нафтеновых кислот, смол и асфальтенов). Изменение угла смачиваемости в системе до и после обработки зависит от [146]:

1. Концентрации реагента: при рН 12 разница углов смачивания до и после обработки увеличивается до концентрации реагента 9,5% масс., после чего остается почти постоянной;
2. Температуры: изменение смачиваемости сильнее при более высокой температуре;
3. рН раствора – чем выше значение рН, тем сильнее изменение смачиваемости;

4. Время обработки больше 30 часов практически не оказывает влияния на изменение смачиваемости.

Показано, что добавка 0,3% масс. двухцепочечного ПАВ (Gemini-ПАВ) на основе сульфобетаина в 3% ДТРА изменяет смачиваемость с ярко выраженной гидрофобной на гидрофильную в течение 3 дней. Похожие результаты были получены путем проведения экспериментов по капиллярной пропитке – добавление анионного ПАВ резко увеличило скорость вытеснения нефти раствором тетранатриевой соли ЭДТА [155]. Кроме того, возможность изменения смачиваемости гидрофобной карбонатной породы изучалась в работах [156, 157]. Стоит отметить, что в работе [157] добавление хелатного реагента ДТРА к вязкоупругому ПАВ на основе эрукамидопропил сульфобетаина не приводит к заметному изменению дзета-потенциала карбонатной породы по сравнению с водным раствором ПАВ. Совместная закачка ПАВ и хелатного реагента также не приводит к увеличению нефтеотдачи, тогда как отдельная закачка приводит к увеличению коэффициента вытеснения нефти на 3%.

В работе [158] с помощью методом машинного обучения на основе экспериментальных данных показана возможность предсказания контактного угла смачивания терригенной породы на границе раздела фаз в «раствор ДТРА/нефть/порода» в зависимости от времени. С помощью машинного обучения удается добиться достаточно высокой точности,  $R^2$  составляет 0.999, среднеквадратичная ошибка –  $0.63^\circ$ . Изменение смачиваемости определяется концентрацией комплексона, временем воздействия, концентрацией потенциалоопределяющих ионов –  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , так, например, в растворе с одной и той же минерализацией, но в три раза увеличенной концентрацией потенциалоопределяющих ионов, ДТРА не способна изменять смачиваемость породы. Это объясняется секвестрированием ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  и инактивацией ДТРА, из-за чего данный реагент не способен к эффективной гидрофилизации. Методы машинного обучения способны учесть данные обстоятельства для предсказания параметра смачиваемости.

Комплексное поведение комплексона диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТРА) при закачке в нефтенасыщенную микромодель исследовалось в работе [159]. Стенки пор микромодели были устланы глиной, исследовалось два случая – гидрофильная, не состаренная в нефти поверхность, и гидрофобная, состаренная в нефти. Показано, что закачка ДТРА, в отличие от закачки воды, приводит к поршневому вытеснению нефти в каналах малого диаметра. Главной особенностью работы является наблюдение так называемых «микро-дисперсий», на поверхности раздела нефти и водной фазы. Микродисперсия является, фактически, эмульсией, образующейся в результате самоэмульгирования нефти в растворе ДТРА, наиболее вероятной причиной этого является снижение эластичности межфазной поверхности «ДТРА/нефть» по сравнению с поверхностью «пластовая вода/нефть». Образование эмульсий приводит к удалению нефти с гидрофобных стенок модели, несмотря на то, что сам по себе хелатный реагент не обладает моющими свойствами. Отмыв нефти, поршневое ее вытеснение и изменение соотношения мобильности нефти и воды в результате образования микродисперсий приводит к увеличению коэффициента вытеснения нефти. В схожей работе [152] также изучались ДТРА и ЭДТА в микромоделях. Образование микродисперсий подтверждено результатами инфракрасной спектроскопии, показано, что вероятность их образования выше в случае высокого содержания полярных компонентов в нефти, вновь показано их влияние на конечное распределение нефти и реагента в поровом пространстве. Подобные исследования демонстрируют хорошую применимость микромоделей, имитирующих поровое пространство при исследовании процессов на границе раздела фаз.

Необходимо отметить, что практически все описанные лабораторные исследования проводились для оценки возможности применения хелатных реагентов в операциях по увеличению нефтеотдачи, что подразумевает определенные методологические особенности. Например, эксперименты по изменению смачиваемости и измерению МФН проводятся только с пластовыми флюидами и образцами породы конкретного месторождения, изменение



смачиваемости изучается при контакте породы с раствором реагента в течение нескольких месяцев при атмосферных условиях, а концентрация хелатных реагентов заметно ниже, чем в операциях по интенсификации добычи. Проведение экспериментов с образцами керна также направлено в первую очередь на определение нефтенасыщенности породы, а не на изменение проницаемости. Таким образом, необходимо отметить, во-первых, невозможность прямого сравнения результатов разных исследователей, а во-вторых, невозможность прямого использования полученных закономерностей для разработки жидкостей для интенсификации добычи. Лишь крайне небольшое число работ было посвящено изучению и регулированию коллоидно-химических свойств хелатных композиций именно с целью увеличения эффективности интенсификации добычи. В работе [160], например, изучались свойства ЭДТА, НEDТА и ДТРА. Помимо увеличения растворяющей способности путем подбора оптимальной концентрации и значения pH раствора, определялось МФН раствора. Показано, что МФН ЭДТА с нефтью увеличивается при увеличении концентрации ЭДТА с 10% масс. до 20% масс., а также при уменьшении плотности нефти, что, по всей видимости, связано с уменьшением концентрации полярных компонентов в нефти. Тем не менее, и в этой работе закачка хелатной композиции проводилась в водонасыщенный образец керна, что делает практически бессмысленным определение МФН. В работе [161] исследовались свойства интенсифицирующих композиций на основе энзимов, ЭДТА и ПАВ при температуре 140°C. Добавление лишь 1% ЭДТА приводит к стабилизации энзима в водном растворе, а добавление анионного ПАВ альфа-олефинсульфоната приводит к снижению поверхностного натяжения раствора с 5,85 мН/м до 2,70 мН/м. В течение 6 суток не происходило расслоения композиции или выпадения осадков. Тем не менее, назвать данную композицию «хелатной» можно лишь с определенной долей условности, поскольку основной эффект от ее применения обеспечивается за счет энзимов.

### 1.7 Выводы по главе 1

На основании опыта применения хелатных реагентов для интенсификации добычи в высокотемпературных коллекторах различного типа, можно сделать вывод о том, что реагентами, представляющими наибольший интерес для данной цели, являются ЭДТА и GLDA. Данные реагенты хорошо себя проявляют как при кислотных значениях pH, так и при основных. Их реакция с карбонатными минералами, особенно в высокотемпературных условиях, гораздо медленнее чем у соляной кислоты, в результате чего при одних и тех же условиях оптимальная скорость закачки и значение  $PVB_i$  ниже, чем для растворов HCl.

Тем не менее, присутствует две проблемы, ограничивающих широкое применение хелатных реагентов. Во-первых, ввиду их высокой молекулярной массы, они способны растворять меньшее количество породы, чем соляная кислота, из-за чего, как правило, применяются в концентрациях около 20% масс. Во-вторых, поведение хелатных реагентов на границе раздела фаз с углеводородом и породой является сравнительно мало исследованным, тогда как именно межфазные процессы оказывают ключевое влияние на конечную эффективность обработки. Решению этих двух проблем и посвящена оставшаяся часть работы.

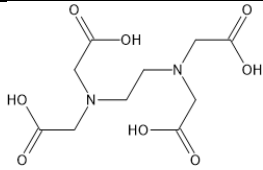
## ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной главе приведены сведения об объектах исследования данной работы. Рассмотрены их физико-химические свойства и общая характеристика. Приведено также описание экспериментальных методов исследования.

### 2.1 Характеристика объектов исследования

В качестве хелатного реагента в данной работе используется производимая в больших объемах и доступная этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА). Основные свойства данного реагента представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Основные свойства ЭДТА [69]

Структура	pK <sub>a</sub>	logK <sub>st ML</sub>	Растворимость, %масс.
	<p>pK<sub>a1</sub>=2,0</p> <p>pK<sub>a2</sub>=2,67</p> <p>pK<sub>a3</sub>=6,13</p> <p>pK<sub>a4</sub>=10,26</p>	<p>Ca<sup>2+</sup>:10,7</p> <p>Mg<sup>2+</sup>:8,8</p>	<p>при pH 4: 7,0</p> <p>при pH 11: &gt;35%</p>

При использовании данного реагента важную роль играет распределение ионных форм в зависимости от pH. Ввиду наличия в структуре ЭДТА четырех карбоксильных групп, она может существовать либо в полностью протонированной форме (H<sub>4</sub>L), одно-, двух-, трех- и четырехзарядной формах (H<sub>3</sub>L<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>L<sup>2-</sup>, HL<sup>3-</sup>, L<sup>4-</sup>). Данное распределение, рассчитанное на основе показателей pK<sub>a</sub> на каждой ступени, приведено на рисунке 2.1

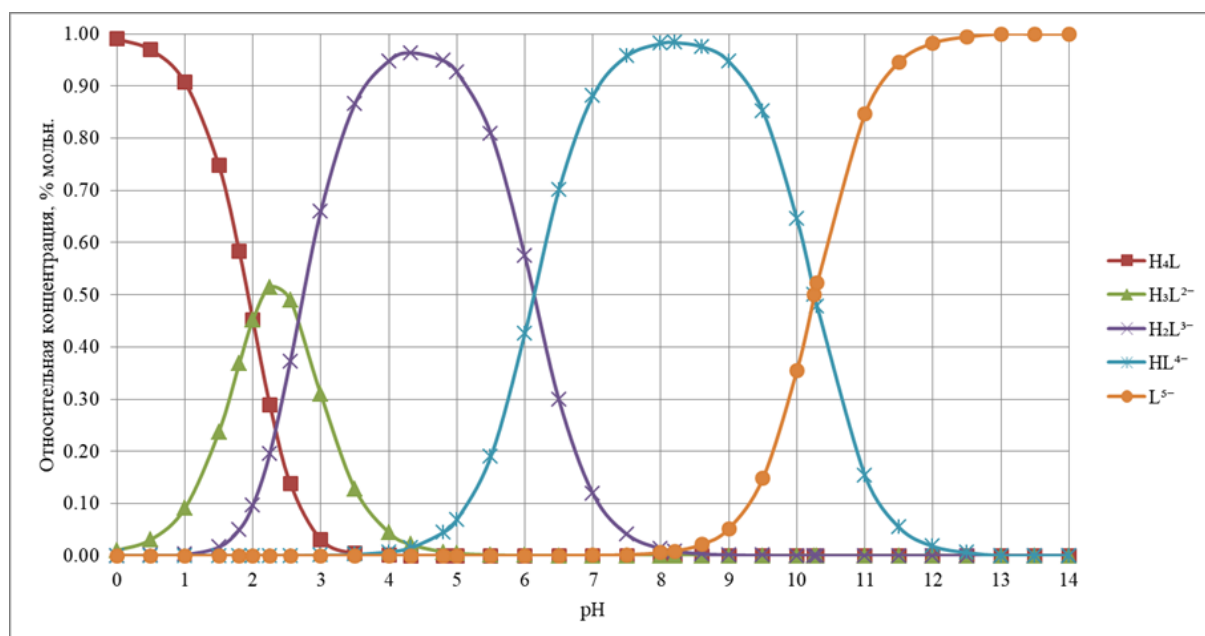
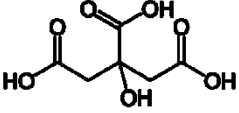
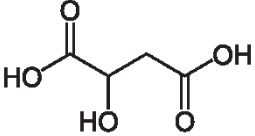
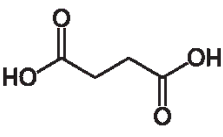
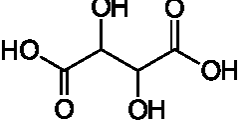


Рисунок 2.1 – Распределение ионных форм ЭДТА в зависимости от pH

Реагент использовался в форме Трилона Б – динатриевой соли ЭДТА (доля активного вещества – 98,5% масс.), а также в виде тетранатриевой соли (доля активного вещества – 99% масс).

В работе, кроме того, исследовалось добавление многоосновных органических кислот. Основные свойства данных реагентов приведены в таблице 2.2. Квалификация используемой лимонной кислоты – «техническая», остальные – квалификации «чистая».

Таблица 2.2 – Основные свойства используемых органических кислот [162, 163, 164, 165]

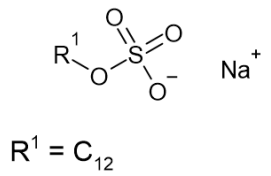
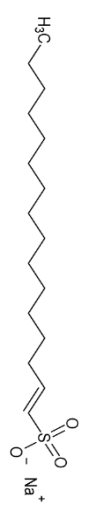
Название	Структурная формула	Молярная масса, г/моль	pKa	lgK <sub>st CaL</sub>
Лимонная		192	pKa <sub>1</sub> = 3,13 pKa <sub>2</sub> = 4,76 pKa <sub>3</sub> = 6,40 pKa <sub>4</sub> = 11,6	3,50
Яблочная		134	pKa <sub>1</sub> = 3,40 pKa <sub>2</sub> = 5,11	2,66
Янтарная		118	pKa <sub>1</sub> = 4,21 pKa <sub>2</sub> = 5,64	2,08
Винная		168	pKa <sub>1</sub> = 3,03 pKa <sub>2</sub> = 4,37	1,80

Кроме того, использовались следующие соли:

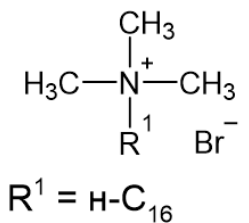
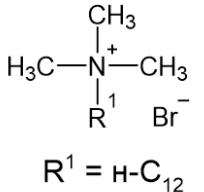
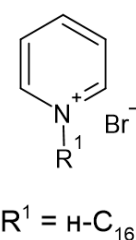
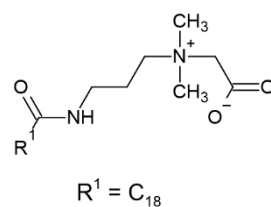
- 1) Хлорид лития («чистый»);
- 2) Хлорид натрия («химически чистый»);
- 3) Хлорид калия («чистый»);
- 4) Хлорид аммония («чистый»);
- 5) Ацетат аммония («чистый»);
- 6) Ацетат натрия безводный («чистый»);
- 7) Ацетат калия («чистый»).

Поверхностно-активные вещества: анионные (АПАВ), катионные (КПАВ), амфолитные (АмфПАВ), использовавшиеся в данной работе, и их основные свойства приведены в таблице 2.3

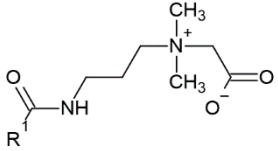
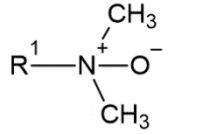
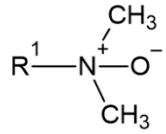
Таблица 2.3 – Свойства поверхностно-активных веществ, используемых в работе

Марка	Структура	Химическое название	Содержание основного вещества, % масс.	Тип	Обозначение в работе
Tainolin AS-95N	 <p style="text-align: center;"><math>R^1 = C_{12}</math></p>	Додецилсульфат натрия	95	АПАВ	СДС
BioTerge AS-90		Альфа-олефин (C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub> ) сульфонаты натрия,	90	АПАВ	BioTerge

Продолжение таблицы 2.3

СТАВ	 <p><math>R^1 = n-C_{16}</math></p>	Цетилтриметиламмоний бромид	70	КПАВ	ЦТАБ
DTAB	 <p><math>R^1 = n-C_{12}</math></p>	Додецилтриметиламмоний бромид	98	КПАВ	ДТАБ
Цетилпиридиний бромид	 <p><math>R^1 = n-C_{16}</math></p>	Бромид N-цетилпиридиния	100	КПАВ	ЦПБ
БетаПАВ 18.30	 <p><math>R^1 = C_{18}</math></p>	Октадециламидопропилбетаин	30	АмфПАВ	Б18.30

Продолжение таблицы 2.3

<p>Кокаמידопропилбетаин</p>	 <p><math>R^1 = C_{14}</math></p>	<p>Лауриламидопропилбетаин</p>	<p>70</p>	<p>АмфПАВ</p>	<p>Б14.70</p>
<p>ОксиПАВ А1218.30</p>	 <p><math>R^1 = C_{12}-C_{18}</math></p>	<p>Оксид диметилалкил(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)амина</p>	<p>30</p>	<p>АмфПАВ</p>	<p>АО1218.30</p>
<p>ОксиПАВ АП14.25</p>	 <p><math>R^1 = C_{14}</math></p>	<p>Оксид диметилалкил (C<sub>14</sub>) амина</p>	<p>25</p>	<p>АмфПАВ</p>	<p>АО14.25</p>



Кроме того, в работе на разных этапах использовались образцы нефти разных месторождений, основные свойства которых приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Основные свойства образцов нефти

Вид исследования	Плотность при 20°С, г/мл	Вязкость при 20°С, г/мл	Содержание асфальтенов, % масс.	Содержание смол, % масс.
Старение образцов керна, изменение смачиваемости (раздел 4.2)	0,850	27,00	0,4	15,9
Исследование совместимости нефти и интенсифицирующих составов (раздел 4.3)	0,854	14,66	2,2	15,2
Физическое моделирование воздействия состава на нефтенасыщенный пласт (раздел 4.4)	0,820	6,85	0,5	4,1

## 2.2 Характеристика методов исследования

### 2.2.1 Методика приготовления растворов

Для приготовления раствора динатриевой или тетранатриевой соли ЭДТА, в мерную колбу помещается ее навеска в расчетном количестве. После этого к навеске добавляется объем воды, на 20-30% меньший, чем объем раствора, содержимое подогревается до 50-60°С и перемешивается с использованием магнитной мешалки. Для приготовления тринатриевой соли, в стакан, помимо динатриевой соли ЭДТА, помещается эквимолярное ей количество гидроксида натрия. После полного растворения ЭДТА, добавляются остающиеся реагенты, содержимое доводится дистиллированной водой до метки, раствор охлаждается до комнатной температуры в течение ночи.

### 2.2.2 Методика растворения карбонатной породы при атмосферном давлении

Мраморные кубики, предварительно обработанные соляной кислотой в концентрации 4% до окончания прекращения газовой выделения, промываются дистиллированной водой, высушиваются до постоянной массы при температуре 120°C (до 0,01 г), охлаждаются, взвешиваются ( $m_0$ ). После этого измеряются с помощью штангенциркуля длина, ширина и высота кубиков, определяется площадь поверхности кубика,  $S$ . После этого кубики помещаются в емкости с закручивающейся крышкой и заливаются раствором реагента, объемом (в мл) в 2,5 раза больше, чем площадь поверхности (в см<sup>2</sup>). При проведении испытания при 25°C, емкости оставляются в кондиционированном помещении, при проведении испытания при 80°C, кубики помещаются в предварительно разогретую водяную баню.

В течение заданного времени проводится растворение кубиков, после чего кубики вынимаются, промываются под проточной водой, промываются в дистиллированной воде и высушиваются до постоянной массы, после чего вновь взвешиваются ( $m_1$ ). Определяются абсолютная (2.1) и относительная (2.2) убыль массы.

$$\Delta m_{\text{абс}} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \quad (2.1)$$

$$\Delta m_{\text{отн}} = \frac{\Delta m_{\text{абс}}}{m_0} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

### 2.2.3 Методика растворения карбонатной породы при повышенном давлении

Для проведения работы необходимы герметичные металлические емкости высокого давления (до 10 МПа), оснащенные манометром, вентилем и перепускным клапаном). Три мраморных кубика обрабатываются как описано в 2.2.2 и помещаются в емкость для растворения керна. После этого емкость завинчивается, из баллона с азотом или воздухом с помощью редуктора подается

давление 2 МПа. Емкость для растворения керна помещается в разогретый термошкаф и выдерживается заданное время.

После окончания испытания, емкость вынимается, охлаждается в течение 20 минут, развинчивается, кубики промываются проточной и дистиллированной водой, высушиваются до постоянной массы и взвешиваются. Определяются (2.1) и (2.2) относительная и абсолютная потеря массы.

#### **2.2.4 Методика измерения pH раствора**

В работе использовался откалиброванный pH-метр HANNA. Изучаемый раствор, имеющий комнатную температуру, помещается в стеклянный стакан. Электрод pH-метра промывается дистиллированной водой, после чего погружается в исследуемый раствор. За pH раствора принимается то значение, которое остается стабильным в течение 1 минуты.

#### **2.2.5 Методика получения микрофотографий поверхности**

Для получения микрофотографий поверхности мраморные пластинки толщиной 5 мм обрабатывались исследуемыми растворами согласно методиками 2.2.2 и 2.2.3, после чего высушивались при температуре 120°C. Один образец из партии был оставлен не обработанным для сравнения.

Получение микрофотографий поверхности проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6490 LV. Для снятия заряда, образующегося при взаимодействии электронного пучка с поверхностью породы, образцы напылялись платиновым покрытием на аппарате JFC-1600. Подготовленные к изучению образцы помещались на столик микроскопа.

Съемку образцов проводили в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ при кратности увеличения от 50 до 1000.

#### **2.2.6 Методика измерения межфазного натяжения методом висячей капли**

Водная фаза наливалась в кювету, помещаемую в прибор DataPhysics OCA 15Pro, предназначенный для измерения углов смачивания и анализа контура капли. После этого шприц с J-образной иглой, объемом 1 мл, заполнялся нормальным октаном (эталонный), пузыри воздуха удалялись из шприца и иглы. Шприц помещался в держатель под поршень. Межфазное натяжение измерялось методом «контура капли», вычисления проводились по методу Янга-Лапласа. Проводилось как минимум три параллельных измерения. Температура в комнате составляла  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .

В качестве результата принималось значение плато, на котором стабилизировалось динамическое значение МФН, считаемое равновесным значением. Критерием стабилизации служит изменение не более чем на 0,1 мН/м в течение 1 минуты. Тем не менее, в случаях, когда концентрация ПАВ составляла 0,001% и 0,01%, стабилизация зачастую требовала долгого времени. Для устранения артефактов, связанных с испарением капли, первые 500 секунд измерения аппроксимировались с помощью уравнения (2.3), с использованием ПО Origin 2021 [166].  $\gamma_e$  принималось как результат эксперимента.

$$\gamma = \gamma_e + (\gamma_0 - \gamma_e)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.3)$$

где  $\gamma$  – величина межфазного натяжения, мН/м в момент времени  $t$ ,  $\gamma_0$ ,  $\tau$  – параметры аппроксимации.

### **2.2.7 Методика искусственной гидрофобизации поверхности карбонатной породы**

Суть данной методики была разработана в работе [167], детали методики использовались в работах [168, 169]. Согласно разработанному методу, мраморный порошок и пластинки исландского шпата обрабатываются соляной кислотой в концентрации 4% до прекращения газовыделения (массовое соотношение породы к кислоте 1:2). Образцы трехкратно промываются дистиллированной водой и высушиваются.

Готовятся растворы стеариновой кислоты в н-декане и толуоле концентрацией 0,02 М. Порошок мрамора заливается толуольным раствором, пластинки исландского шпата, предварительно погруженные в дистиллированную воду на 5 минут, заливаются декановым раствором (в массовом соотношении 1:2), при этом пластинки исландского шпата от воды не протираются. Порошок мрамора выдерживается в растворе при 70°C в течение 7 дней, исландский шпат выдерживается в течение 2 дней. Порода периодически вручную взбалтывается. После окончания обработки, мрамор и исландский шпат извлекаются из растворов и промываются однократно: порошок – толуолом, исландский шпат – гептаном для удаления не адсорбированной стеариновой кислоты, после чего образцы породы высушиваются в термошкафу при температуре 120°C. Гидрофобизированные образцы породы готовы к использованию.

Для гидрофобизации керна материала, дезинтегрированную породу фракции 0,163-0,500 мм помещают в дегазированную нефть на неделю и выдерживают при комнатной температуре. После выдержки породу промывают нефрасом для удаления излишков нефти и н-гептаном для удаления остатков нефраса. После этого гидрофобизированную породу высушивают при 120°C.

### **2.2.8 Методика обработки гидрофобной карбонатной породы при атмосферном и повышенном давлении**

Для проведения испытания при комнатной температуре, раствор наливается в тefлоновый стакан с закручивающейся крышкой и исследуемым порошком породы из расчета 250 мл состава на 25 г порошка. Смесь выдерживается 3 часа, при этом каждый час перемешивается. Затем раствор выливается на воронку с бумажным фильтром. Оставшаяся в стакане большая часть порошка промывается 3 раза дистиллированной водой и также перемещается на фильтр, где вновь промывается дистиллированной водой. После этого фильтр с порошком высушивается при 120°C.

Для обработки пластинки ее помещают в раствор, объем которого рассчитывается из соотношения 1 грамм пластинки на 10 мл состава. Время

обработки также составляет 3 часа. После этого пластинка вынимается, промывается проточной и дистиллированной водой, помечается верхняя (обработанная) сторона пластинки. После этого пластинка высушивается при 120°C.

Проведение испытания при 120 градусов аналогично проведению при комнатной температуре, с учетом особенностей, описанных в разделе 2.2.3

### 2.2.9 Методика определения смачиваемости по методу капиллярного подъема Уошберна и экспресс-методика

Данная методика описана в работе [9]. Стеклянные трубки с внутренним диаметром 7 мм с наклеенной металлической сеткой (200 меш) с одного конца взвешиваются ( $m_0$ ), после чего в них засыпается исследуемый порошок, массой около 3 г, после чего трубка вновь взвешивается ( $m_M$ ). Вычисляется масса породы:

$$m_{\text{мп}} = m_0 - m_M \quad (2.4)$$

Порошок в стеклянной трубке вручную уплотняется постукиванием в течение 30 секунд максимально возможно повторяемо от измерения к измерению, после чего стеклянная трубка подвешивается на устройстве для ее подъема и спуска. Затем, с помощью данного устройства, трубка опускается в стоящий на заранее тарированных аналитических весах стеклянный стакан с водой или н-октаном. На рисунке 2.2 изображена экспериментальная установка. На рисунке 2.3 изображена зависимость массы, отображаемой на весах, от времени.

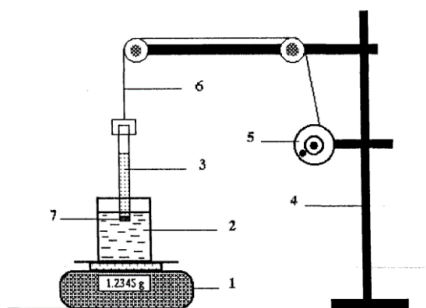


Рисунок 2.2 – Экспериментальная установка. 1 – аналитические весы, 2 – стакан с жидкостью (октаном или водой), 3 – трубка с исследуемой породой, 4- штатив, 5 – лебедка, 6 – нерастяжимая нить, 7 – сетка с одного из концов трубки

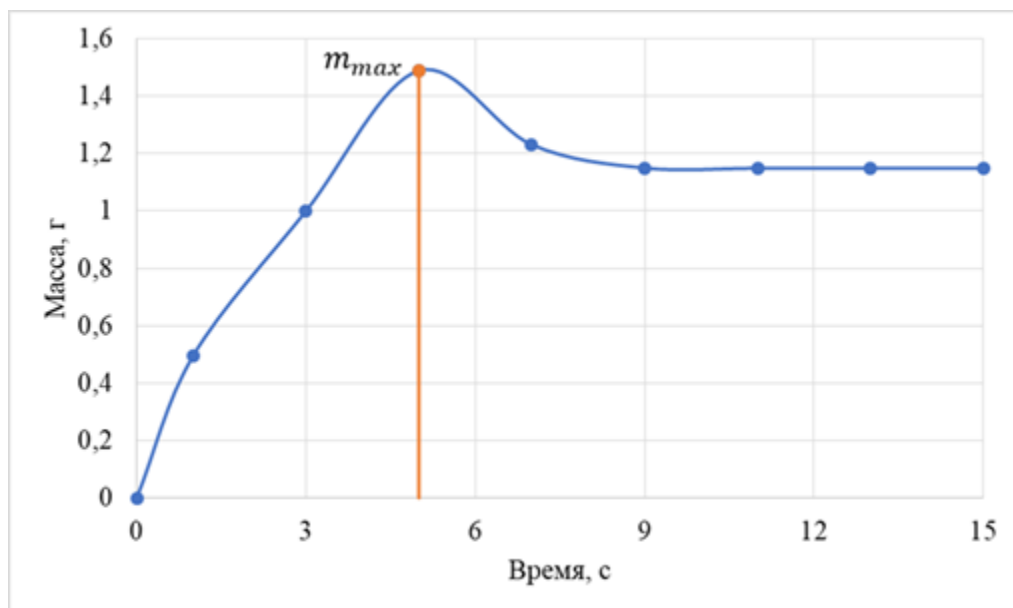


Рисунок 2.3 – Масса, отображаемая на весах, оранжевая линия указывает на момент погружения трубки

Резкий рост отображаемой на весах массы в первые 5 секунд обусловлен погружением трубки, последующее ее уменьшение – впитыванием жидкости. Разница между достигнутым максимумом и текущим значением  $m_i$  после него и будет являться массой впитавшейся жидкости  $m$ . Продолжительность впитывания составляет 3 минуты, после чего трубка вынимается, взвешивается ( $m_{\text{впит}}$ ) и определяется интегральное значение массы впитавшейся жидкости (2.5). Эксперимент для одной и той же партии порошка проводится по три раза для воды и н-октана.

$$m_{\text{ж}} = m_{\text{впит}} - m_{\text{M}} \quad (2.5)$$

Для оценки смачиваемости породы, исходя из кинетики пропитки, используется значение квадрата массы впитавшейся жидкости  $m_{\text{ж}}^2$ . Строится зависимость данной величины от времени, определяется тангенс угла наклона линейной части зависимости. При сравнении процессов впитывания н-октана и воды в породе, является возможным определение соотношения работы адгезии углеводорода и воды к поверхности породы ( $R$ ), исходя из чего определяется ее смачиваемость. Показатель  $R$  рассчитывается по формуле (2.6)

$$R = \left(\frac{K \cdot \eta}{\rho^2}\right)_{\text{окт}} \cdot \left(\frac{\rho^2}{K \cdot \eta}\right)_{\text{в}} \quad (2.6)$$

где  $K$  – тангенс угла наклона на графике зависимости квадрата массы впитавшейся жидкости от времени для  $n$ -октана и воды,  $\rho$  и  $\eta$  – плотность и динамическая вязкость  $n$ -октана и воды. Используются данные по плотности и вязкости флюидов из базы данных NIST (Thermophysical Properties of Fluid Systems). Чем выше данный показатель, тем более гидрофобна порода.

Для сравнения смачиваемости породы исходя из интегрального значения впитавшейся жидкости, рассчитываются показатели удельной массы впитавшейся жидкости на массу породы (2.7) и отношение значений данного показателя для воды и  $n$ -октана.

$$G = \frac{m_{\text{впит}}}{m_{\text{пр}}} \quad (2.7)$$

Чем выше отношение  $G_{\text{воды}}$  и  $G_{\text{октана}}$ , тем более гидрофильна порода.

### 2.2.10 Методика определения смачиваемости путем измерения контактного угла смачивания

Пластинки породы помещаются на столик для образцов прибора DataPhysics OSA 15 Pro. Шприц с прямой иглой заполняется дистиллированной водой и помещается в держатель. Путем движения поршня формируются капли объемом 5 мкл, путем перемещения столика для образцов, капли приводятся в контакт с породой (рисунок 2.4а), после чего столик опускается вниз (рисунок 2.4б) и контактный угол измеряется автоматически. За результат измерения принимается стабильное значение контактного угла (за одну минуту его изменение составляет не более  $1^\circ$ ). Измерение повторяется 5-7 раз для разных точек одной и той же поверхности.



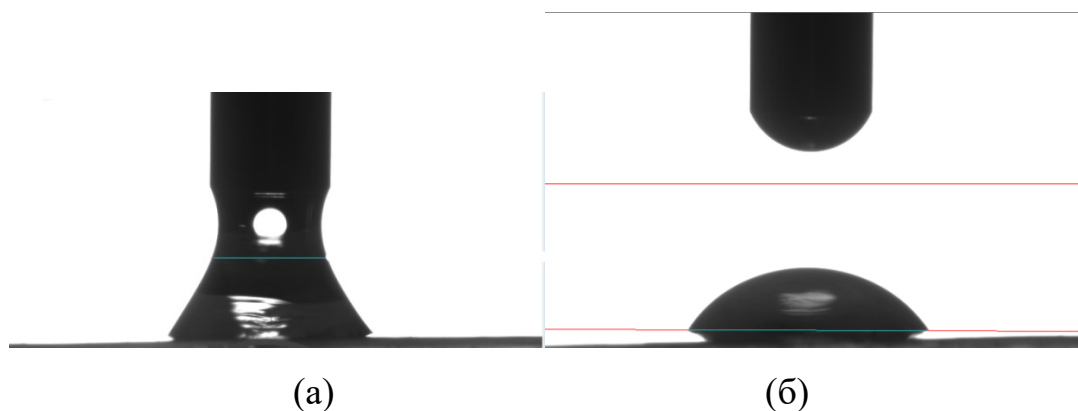


Рисунок 2.4 – Измерение угла смачивания (а) Формирование капли и контакт ее с поверхностью (б) Капля на поверхности

### 2.2.11 Методика определения совместимости интенсифицирующего состава и нефти методом «bottle-test»

В три чистые бутылки объемом 100 мл наливают отмеренный объем рабочего раствора состава с добавкой ионов  $Fe^{3+}$ , для чего в рабочий раствор заранее добавляют необходимое количество раствора  $FeCl_3$  с концентрацией  $Fe^{3+}$  100000 ppm. На поверхность состава наливают нефть. Объемное соотношение состава и нефти составляет 1:3; 1:1; 3:1. Емкости плотно закрывают пробкой, смеси перемешивают максимально единообразно вручную интенсивным встряхиванием (не менее 60 движений) в течение 1 минуты.

Емкости помещаются в термостат или водяную баню, предварительно нагретые до пластовой температуры, на 30 минут. По мере выдержки замеряется объем отделившейся кислоты через 5 и 10 минут, определяется степень расслоения эмульсии. По истечении 30 минут содержимое банки визуально оценивается, затем фильтруется через сито с размером ячейки 100 меш. Для удаления жидкости, удерживающейся в ячейках, сито проливается дистиллированной водой, нагретой до температуры эксперимента. Визуально после эксперимента оцениваются наличие сгустков, вязкой эмульсии, налипаний на емкости и на сите. Сита и емкости фотографируются. Хорошей совместимостью считается отсутствие налипаний на стенках сосуда и любого осадка на сите, степень разделения

эмульсии близкая к 100%. Во всех остальных случаях состав считается несовместимым с нефтью.

### 2.2.12 Методика измерения скорости коррозии стали

Свидетели коррозии, изготовленные из углеродистой стали Ст3 последовательно зачищают двумя видами шлифовальной бумаги (М40 и М160) в одном направлении до металлического блеска. Измеряют с точностью до 0,1 мм длину (а), ширину (b) и толщину (с) образца. Образцы, промытые водой, обезжиренные ацетоном и высушенные потоком воздуха, взвешивают.

В емкость объемом не менее 100 см<sup>3</sup> наливают анализируемый состав и подвешивают обе металлические пластины так, чтобы они оказались полностью погруженными в композицию. Емкость помещают в сухожаровой шкаф с предустановленной температурой или оставляют при комнатных условиях в кондиционированной (20±2) °С комнате. Через 24 часа при комнатной или 1 час при пластовой температуре пластины вынимают, споласкивают проточной водой, удаляют ластиком рыхлые продукты коррозии, обезжиривают ацетоном, просушивают потоком воздуха и взвешивают.

Скорость коррозии  $\alpha$  (г/м<sup>2</sup>·час) вычисляют по формуле (2.8):

$$\alpha = \frac{m - m_1}{t \times S} \quad (2.8)$$

где  $m$  – масса образца до начала анализа, г,  $m_1$  – масса образца после анализа, г,  $t$  – длительность теста, час,  $S$  – площадь поверхности образца, м<sup>2</sup>.

Площадь поверхности образца  $S$  (в квадратных метрах) вычисляют по формуле (2.9). Площадью отверстий пренебрегают.

$$S = \frac{2(ab + ac + bc)}{10^6} \quad (2.9)$$

где  $a$  – длина пластины, мм,  $b$  – ширина пластины, мм,  $c$  – толщина пластины, мм.

### 2.2.13 Методика проведения эксперимента в капилляре и микромодели

Схема экспериментальной установки по определению совместимости нефти и интенсифицирующего состава при течении последнего, изображена на рисунке 2.5.

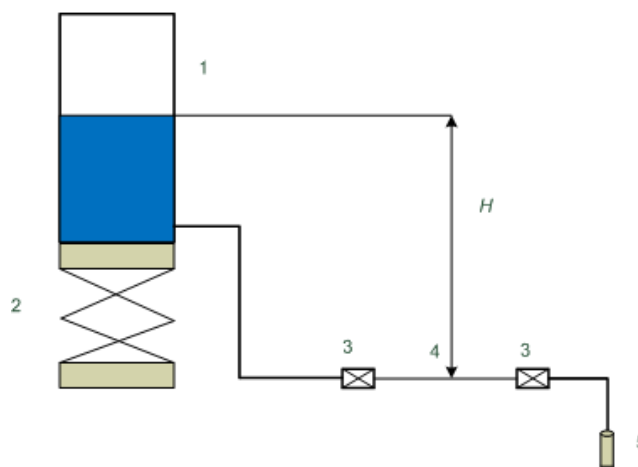


Рисунок 2.5 – Схема установки для определения совместимости нефти и интенсифицирующего состава в потоке. 1 – Бутыль Вульфа, 2 – подъемный столик, 3 – вентиль, 4 – ПВХ-капилляр или микромодель, 5 – пробирка

Поливинилхлоридный капилляр (длина – 1 м, внутренний диаметр – 1,6 мм) заполняется нефтью, а бутыль Вульфа на подъемном столике поднимается до такой высоты, чтобы превышение уровня жидкости над уровнем капилляра ( $H$ ) составило 30 см. Плотности 15% HCl и хелатной композиции составляют  $1,07 \text{ г/см}^3$ . Таким образом, обеспечивается постоянный перепад давления между входом и выходом капилляра, равный 3,14 кПа. После этого открываются входной и выходной вентили на капилляре, флюид, вытекающий из капилляра, собирается в пробирку до момента, пока не будет вытекать чистая водная фаза. При возможности внутренняя поверхность капилляра фотографируется с помощью микроскопа в ходе эксперимента. Эфлюент выдерживается в пробирке до полного расслоения, после чего проливается через сито с размером ячейки с размером 100 меш. Остатки жидкости удаляются из капилляра при промывке циклогексаном, состояние внутренней поверхности капилляра визуально оценивается. С целью лучшей визуализации растворы хелатной композиции подкрашены 0,05% масс.

метилоранжа, растворы HCl имеют желтую окраску за счет добавления 5000 ppm  $Fe^{3+}$ .

Очищенная часть микромодели с выгравированной структурой и ответная часть аккуратно смазываются силиконовым вазелином KB-3, после чего пластины с помощью болтов и гаек максимально плотно прижимаются друг к другу таким образом, чтобы между ними не оставалось пузырьков воздуха. Микромодель с помощью фитингов помещается в экспериментальную схему (рисунок 2.5). Последовательность проведения эксперимента остается такой же, как и для эксперимента с капилляром с дополнительной стадией выдержки в течение 30 минут после первого этапа фильтрации интенсифицирующего состава через нефтенасыщенную среду и повторным запуском фильтрации. В ходе эксперимента проводился наблюдение за характером течения жидкости, пристеночным слоем интенсифицирующего состава и нефти и наличием плотного черного осадка после промывки циклогексаном.

#### **2.2.14 Методика физического моделирования воздействия композиции на нефтенасыщенную карбонатную породу**

Схема фильтрационной установки, в которой проводится эксперимент по воздействию интенсифицирующей композицией на породу, приведена на рисунке 2.6. Группа насосов 2 обеспечивает: I, II – подачу флюида, III – поддержание порового давления при помощи клапана регулирования противодействия (10). В поршневых емкостях 3 и 4 содержатся нефть и ПАВ-хелатная композиция, соответственно. Образец керна помещен в кернодержатель 9, обжимное давление регулируется насосом 12. Давление на входе в модель, на выходе из модели и дифференциальное давление измеряются датчиками давления 5,6 и датчиком дифференциального давления 7, соответственно. Байпас 8 необходим для управления потоками флюидов. Все выходящие флюиды поступают в банку-приемник 11. Термостатируемый контур обозначен линией 1.

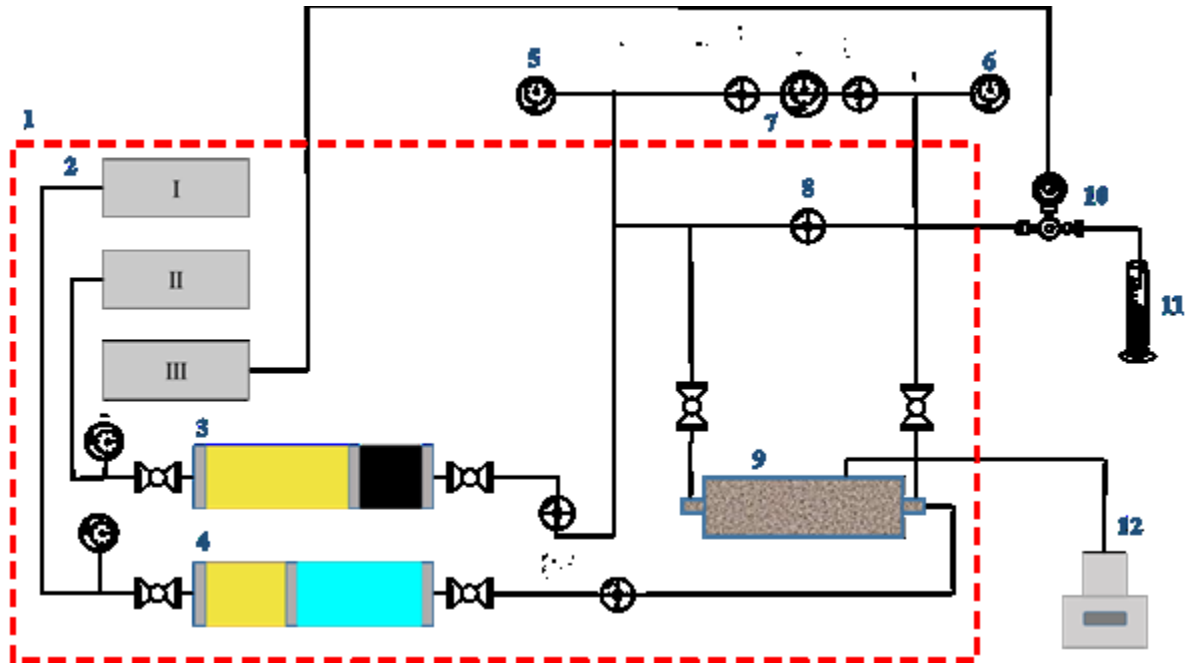


Рисунок 2.6 – Схема фильтрационной установки. Расшифровка составляющих установки приведена в тексте

Фазовая проницаемость по флюиду рассчитывается по формуле 2.10

$$k = \frac{Ql\mu}{\Delta P * F} * 10^8 \quad (2.10)$$

где  $Q$  – объемный расход флюида,  $\text{см}^3/\text{с}$ ,  $l$  – длина образца,  $\text{см}$ ,  $F$  – площадь торцевой поверхности образца керна,  $\text{см}^2$ ,  $\Delta P$  – перепад давления,  $\text{Па}$ ,  $\mu$  – динамическая вязкость жидкости,  $\text{мПа}\cdot\text{с}$ .

Эксперимент проходил по следующей схеме:

1. Помещение образца в кернадержатель, установка его в термостатируемый контур, подключение к гидравлическим линиям, установка обжимного давления в 5 МПа;
2. Вакуумирование образца в кернадержателе в течение 4 часов через отвод;
3. Насыщение образца моделью нефти до давления 10 МПа с поддержанием эффективного давления 5 МПа;
4. Выдержка в течение 3 суток для состаривания образца, включение температуры  $120^\circ\text{C}$ , термостабилизация в течение 12 часов;

5. Определение начальной проницаемости по нефти в «прямом» направлении как минимум на трех объемных расходах;
6. Фильтрация ПАВ-хелатной композиции в «обратном» направлении с объемным расходом 1,0 мл/мин до момента прорыва и 5 поровых объемов после него;
7. Выдержка системы на реакцию в течение 3 часов;
8. Определение конечной проницаемости по нефти в «прямом» направлении на трех объемных расходах;
9. Извлечение образца, экстракция с помощью спирто-бензольной смеси в аппарате Сокслета, высушивание, доведение до постоянной массы, фотографирование, измерение петрофизических характеристик.

### **2.3 Выводы по главе 2**

Описанные в данной главе объекты и методы исследования позволяют всесторонне оценить процессы, происходящие в системе «порода – хелатный реагент – нефть/углеводород» при различных термобарических условиях, в присутствии добавок различных классов и функций, а также оценить коллоидно-химические свойства жидкости, некоторые ее технологические параметры жидкости и возможность интенсифицировать в добычу в нефтенасыщенной карбонатной породе.

### **ГЛАВА 3 ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПОВЕРХНОСТНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ, ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА НЕЕ, И ВЫБОР ОСНОВЫ КОМПОЗИЦИИ**

В данной главе приведены результаты и обсуждение экспериментального исследования влияния различных факторов (температуры, давления, присутствия органических и неорганических добавок) на процесс растворения карбонатной породы в растворах солей этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Кроме того, методом молекулярной динамики было изучено взаимодействие ЭДТА и добавок с поверхностью карбонатной породы. На основании полученных данных была выбрана основа хелатной композиции, обладающая высокой растворяющей способностью и пролонгированностью реакции растворения и сохраняющая свои свойства вплоть до температуры 120°C.

#### **3.1 Растворение карбонатной породы в растворах этилендиаминтетрауксусной кислоты**

На данном [170, 171, 172] этапе работы изучалось растворение модельной карбонатной породы (мрамора) в растворах ЭДТА. Изучались кинетика растворения и растворяющая способность солей ЭДТА в зависимости от типа соли, концентрации реагента и температуры.

Исследования проводились при температурах 25, 80 и 120°C. В первых двух случаях исследовалась степень растворения породы от времени по методике 2.2.2 в течение 5 часов (промежуточные точки – 0,5, 1, 3, 5 часов), в последнем случае определялась растворяющая способность реагента, т.е. относительная потеря массы породы в течение 3 часов, что близко к типичной длительности выдержки реагента в пласте при кислотной обработке [173, 174]. Эксперимент при 120°C проводился при давлении 2 МПа с целью предупреждения вскипания жидкости и приближения к пластовым условиям (в соответствии с методикой 2.2.3).

Поскольку сама ЭДТА в воде практически нерастворима, использовались ее соли: динатриевая (ЭДТА- $\text{Na}_2$ ), тринатриевая (ЭДТА- $\text{Na}_3$ ) и тетранатриевая (ЭДТА- $\text{Na}_4$ ). Ввиду низкой растворимости в воде, ЭДТА- $\text{Na}_2$  исследовалась в концентрациях 0,1 и 0,2 М, ЭДТА- $\text{Na}_3$  и ЭДТА- $\text{Na}_4$  исследовались в концентрациях 0,1-0,7 М, наиболее распространенных в практике промышленного использования хелатных реагентов [78, 175]. Значения рН растворов (определены согласно методике 2.2.4) приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Значения рН исследуемых растворов

Реагент	Концентрация, М	рН
ЭДТА- $\text{Na}_2$	0,1	4,54
	0,2	4,46
ЭДТА- $\text{Na}_4$	0,1	11,51
	0,3	11,53
	0,5	11,78
	0,7	11,65
ЭДТА- $\text{Na}_3$	0,1	8,6
	0,3	8,53
	0,35	8,56
	0,4	8,57
	0,45	8,62
	0,5	8,42
	0,7	8,31

Полученные результаты для температуры 25°C приведены на рисунках 3.1 – 3.3, для температуры 80°C – на рисунках 3.4 – 3.6, для температуры 120°C – на рисунках 3.7 – 3.9.



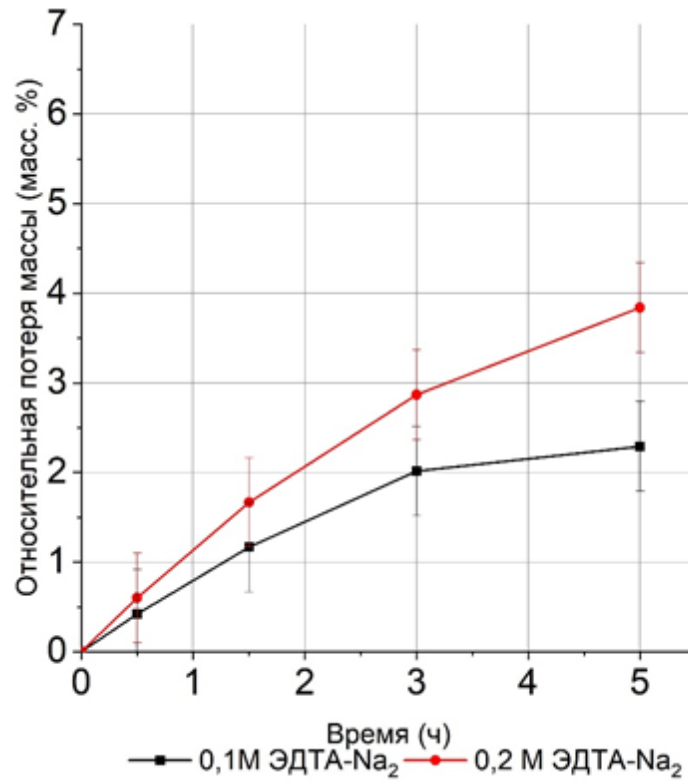


Рисунок 3.1 – Кинетика растворения мрамора растворами ЭДТА-Na<sub>2</sub> при 25°C

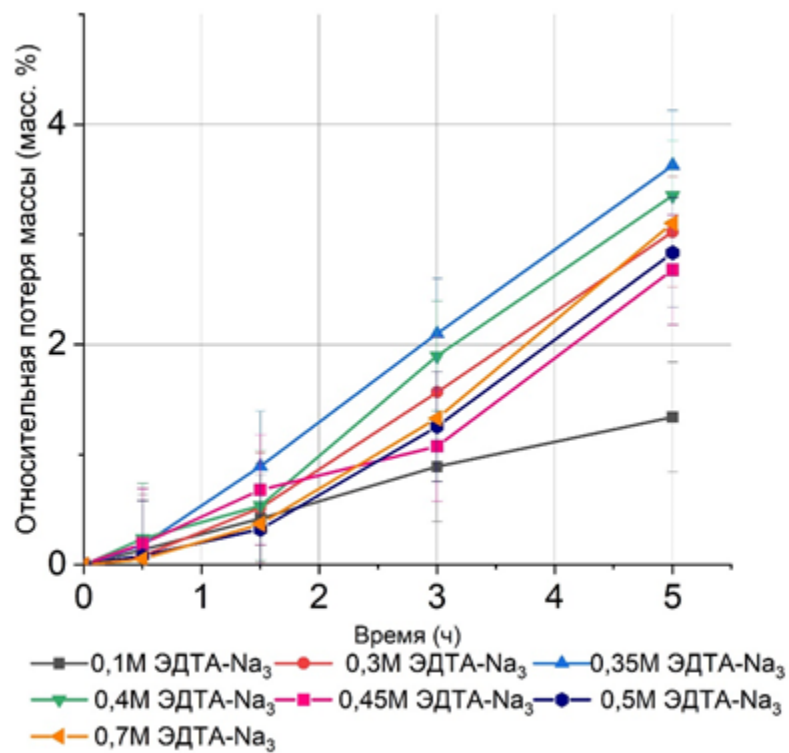


Рисунок 3.2 – Кинетика растворения мрамора растворами ЭДТА-Na<sub>3</sub> при 25°C

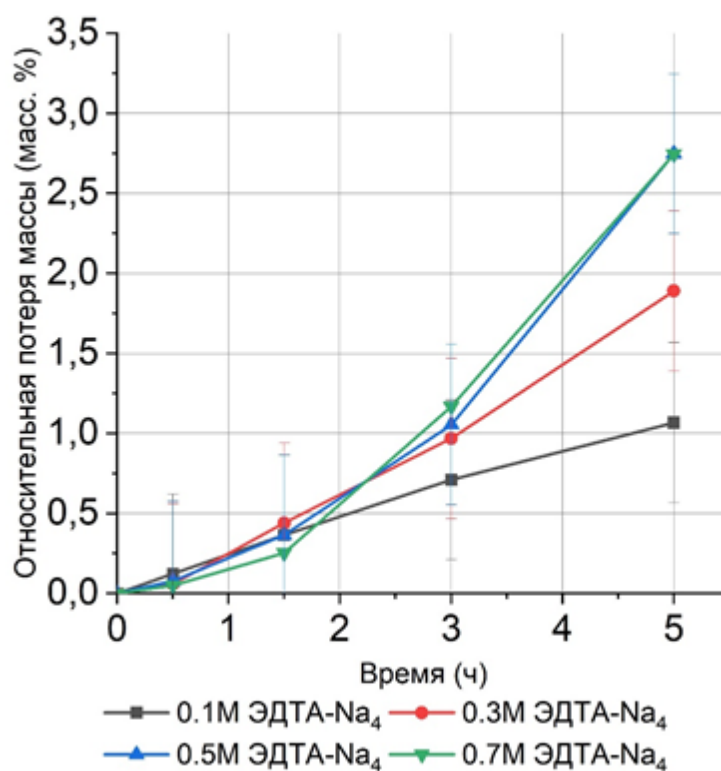


Рисунок 3.3 – Кинетика растворения мрамора растворами ЭДТА-Na<sub>4</sub> при 25°C

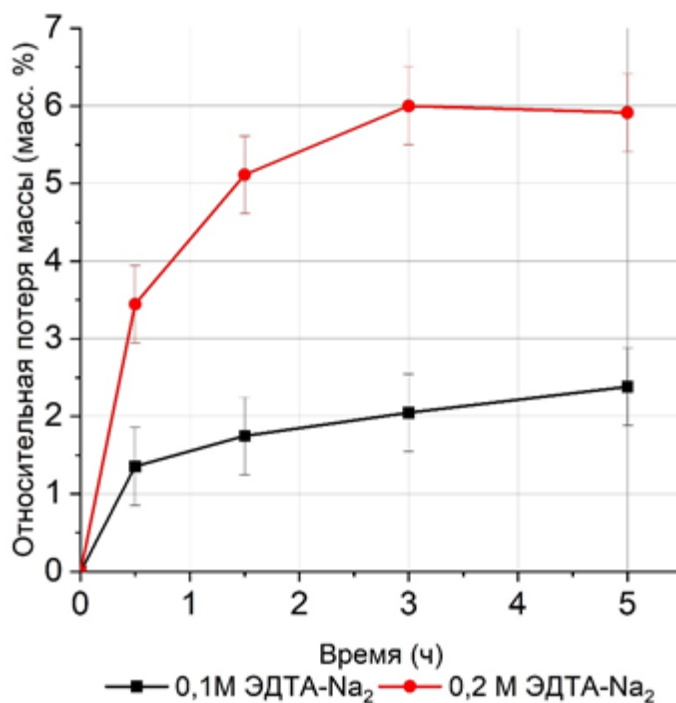


Рисунок 3.4 – Кинетика растворения мрамора растворами ЭДТА-Na<sub>2</sub> при 80°C

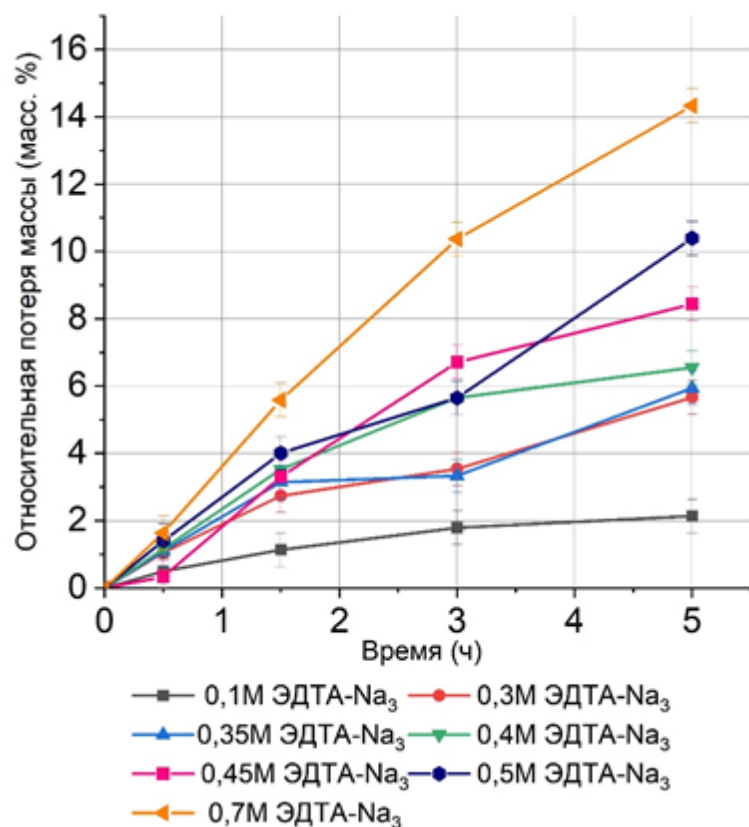


Рисунок 3.5 – Кинетика растворения мрамора растворами ЭДТА-Na<sub>3</sub> при 80°C

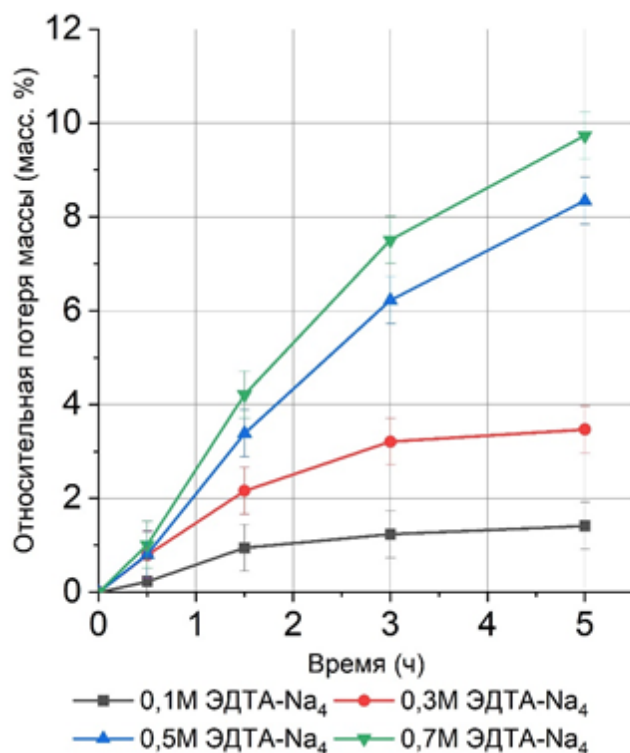


Рисунок 3.6 – Кинетика растворения мрамора растворами ЭДТА-Na<sub>4</sub> при 80°C

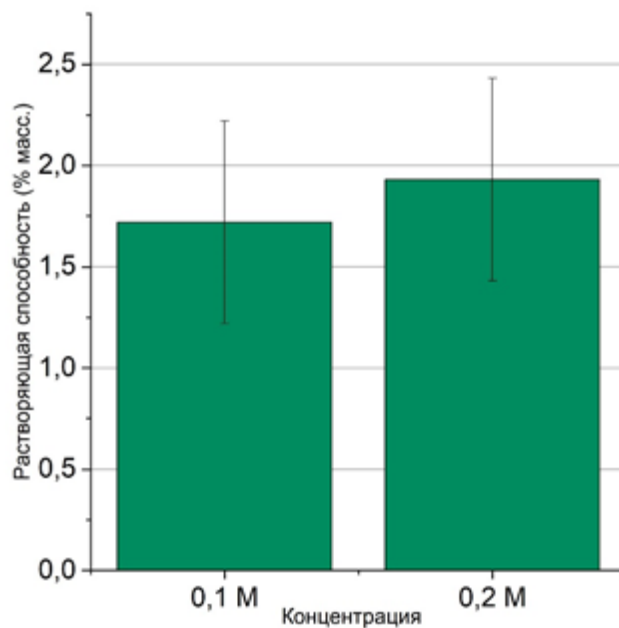


Рисунок 3.7 – Растворяющая способность ЭДТА- $\text{Na}_2$  по отношению к мрамору при  $120^\circ\text{C}$

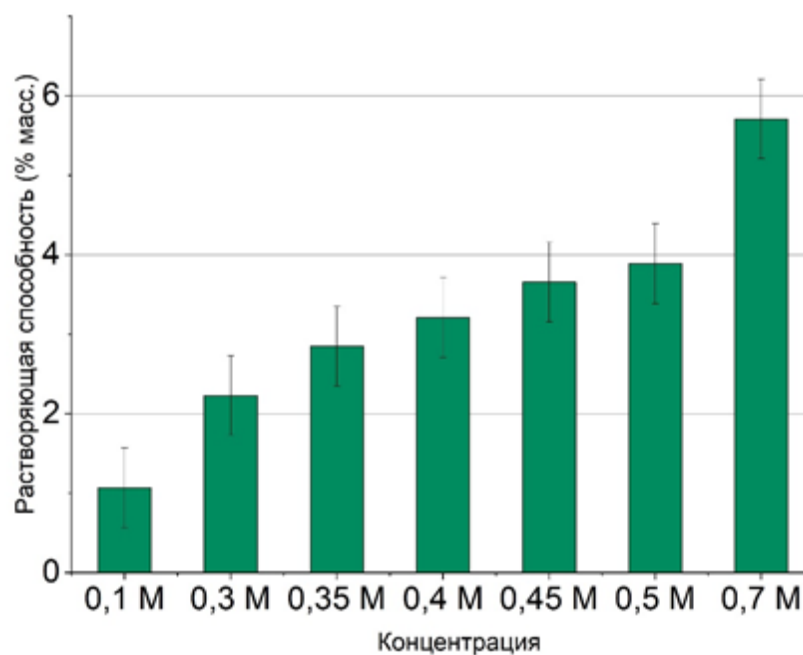


Рисунок 3.8 – Растворяющая способность ЭДТА- $\text{Na}_3$  по отношению к мрамору при  $120^\circ\text{C}$

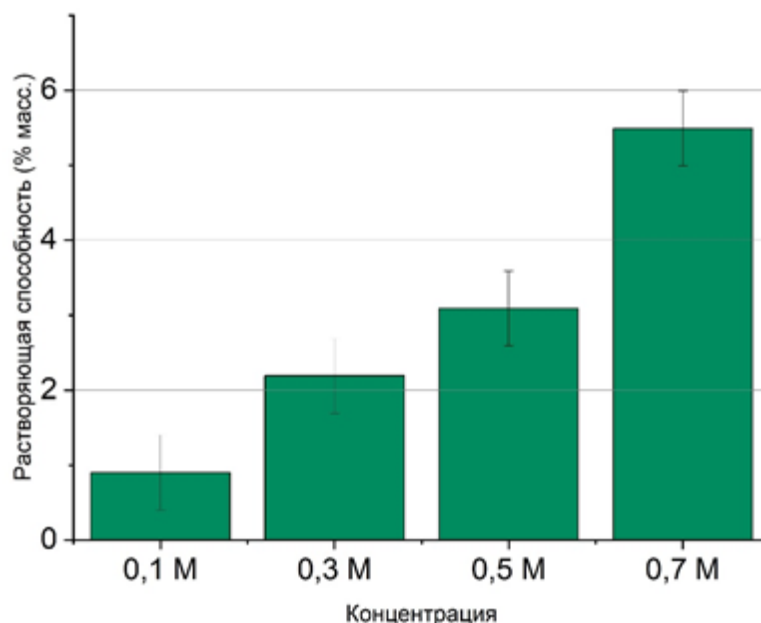


Рисунок 3.9 – Растворяющая способность ЭДТА- $\text{Na}_4$  по отношению к мрамору при  $120^\circ\text{C}$

При анализе полученных закономерностей при  $25^\circ\text{C}$  (рисунки 3.1 – 3.3), можно отметить, что увеличение концентрации хелатного реагента выше 0,1 М практически не оказывает влияния на увеличение его растворяющей способности. Данное явление объясняется с позиции кинетической лимитированности реакции растворения при данной температуре [37], т.е. зависимости общей скорости растворения от скорости акта поверхностного комплексообразования. Поскольку на площади поверхности породы в единицу времени адсорбируется лишь ограниченное число молекул ЭДТА, после чего растворяющих породу за счет образования комплекса, то скорость реакции растворения и, в конечном итоге, растворяющая способность, не зависят от концентрации реагента в растворе. Стоит также отметить, что во всех случаях достигается пролонгированность реакции, т.е. она протекает дольше 3 часов.

Совершенно иная ситуация наблюдается при температуре  $80^\circ\text{C}$  (рисунки 3.4 – 3.6). В данном случае реакция растворения является диффузионно-лимитированной, то есть, ее скорость определяется диффузией комплексона к поверхности и образованного комплекса от нее. По закону Фика (3.1), поток к поверхности пропорционален от градиенту концентрации.

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.1)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{см}^2/\text{с}$ ,  $\frac{\partial C}{\partial x}$  – градиент концентрации. При увеличении концентрации реагента в растворе увеличивается и градиент между объемом раствора и поверхностной зоной, где концентрация всегда постоянна. Таким образом, при увеличении концентрации увеличивается поток вещества к поверхности, увеличивается скорость растворения и увеличивается растворяющая способность за одно и то же время. Заметно, что в случае низкой концентрации реагента (0,1 М), реакция не является пролонгированной во всех случаях, заканчиваясь менее чем за 3 часа.

В случае температуры  $120^\circ\text{C}$  (рисунок 3.7 – 3.9) видно, что увеличение давления ведет к снижению растворяющей способности за 3 часа, по сравнению с температурой  $80^\circ\text{C}$ . Наиболее резкое падение наблюдается для растворов ЭДТА- $\text{Na}_2$  и составляет 70% для раствора 0,2 М. Данный эффект может быть связан со сдвигом равновесия реакции протонной атаки в сторону исходных реагентов при увеличении давления в соответствии с принципом Ле Шателье.

Растворяющая способность за 3 часа при всех температурах для растворов одинаковой концентрации увеличивается в ряду ЭДТА- $\text{Na}_4$  – ЭДТА- $\text{Na}_3$  – ЭДТА- $\text{Na}_2$ . Наименьшая растворяющая способность для ЭДТА- $\text{Na}_4$  объясняется высокими значениями рН раствора (см. таблицу 3.1), находящимися выше точки нулевого заряда кальцита 8,0-9,5 [22]. В результате этого, поверхность породы заряжена отрицательно, что затрудняет адсорбцию отрицательно заряженной диссоциированной ионной формы ЭДТА. В случае ЭДТА- $\text{Na}_2$  высокая растворяющая способность объясняется наличием двух ассоциированных протонов и низкими значениями рН растворов, что способствует протеканию протонной атаки. Ионная форма ЭДТА- $\text{Na}_3$  также имеет в своем составе один ассоциированный протон в результате чего растворяющая способность данного реагента по отношению к карбонатной породе несколько выше, чем у ЭДТА- $\text{Na}_4$ , ионная форма которой ассоциированных протонов полностью лишена. Кроме того, значения рН растворов ЭДТА- $\text{Na}_3$  лежат около или ниже точки нулевого заряда

кальцита, что может способствовать адсорбции ионной формы ЭДТА на противоположно заряженной поверхности и протеканию реакции поверхностного комплексообразования.

Для подтверждения предположений о механизме реакции, были получены микрофотографии поверхности карбонатной породы после взаимодействия с ЭДТА- $\text{Na}_2$  (0,2 М), ЭДТА- $\text{Na}_3$  (0,5 М) и ЭДТА- $\text{Na}_4$  (0,5 М). Полученные в соответствии с методикой 2.2.5 изображения приведены на рисунке 3.10.

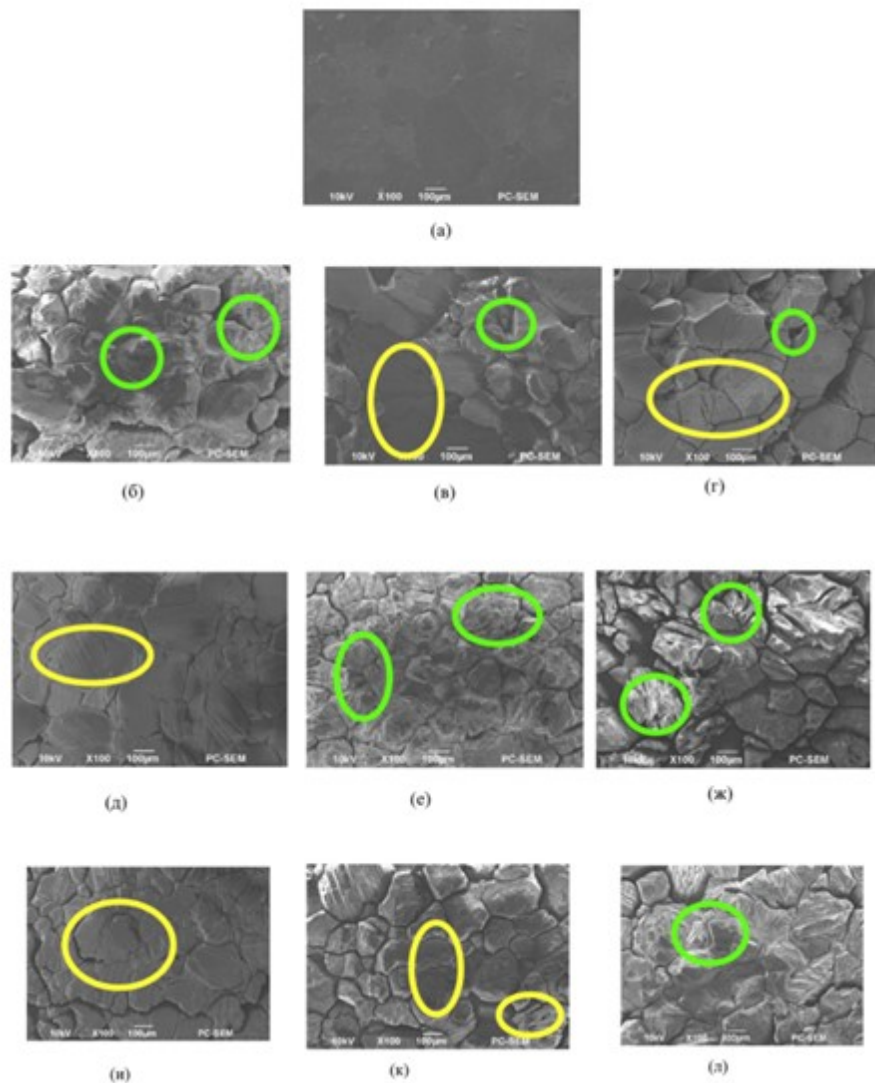


Рисунок 3.10 – Микрофотографии образцов (а) – исходная поверхность, (б)-(г) – обработка при 25°C ЭДТА- $\text{Na}_2$ , ЭДТА- $\text{Na}_3$  и ЭДТА- $\text{Na}_4$ , соответственно, (д)-(ж) – обработка при 80°C ЭДТА- $\text{Na}_2$ , ЭДТА- $\text{Na}_3$  и ЭДТА- $\text{Na}_4$ , соответственно, (и)-(л) – обработка при 120°C ЭДТА- $\text{Na}_2$ , ЭДТА- $\text{Na}_3$  и ЭДТА- $\text{Na}_4$ , соответственно

Заметно (рисунок 3.10б), что реакция растворения карбоната ЭДТА- $\text{Na}_2$  при 25°C затрагивает практически всю поверхность. Реакция с ЭДТА- $\text{Na}_3$  и ЭДТА- $\text{Na}_4$  (рисунки 3.10в и 3.10г) происходит почти исключительно по дефектам поверхности: с ЭДТА- $\text{Na}_3$  заметны участки, не затронутые реакцией (желтый цвет), с ЭДТА- $\text{Na}_4$  они занимают практически все изображение. Это объясняется тем, что реакция поверхностного комплексообразования, характерная для ЭДТА- $\text{Na}_3$  и ЭДТА- $\text{Na}_4$ , протекает с высокой (по сравнению реакции протонной атаки) энергией активации, в связи с чем при низкой температуре она проходит преимущественно по изначально высокоэнергетическим участкам. В случае же с ЭДТА- $\text{Na}_2$  доминирующая реакция протонной атаки проходит практически по всей поверхности.

После растворения породы ЭДТА- $\text{Na}_2$  при 80°C (3.10д-ж) наблюдается практически ровная поверхность. Таким образом, в результате увеличения вероятности прохождения реакции поверхностного комплексообразования, ее роль становится сравнимой с реакцией протонной атаки, и растворение идет равномерно по всей площади. Ситуация коренным образом меняется для ЭДТА- $\text{Na}_3$  и ЭДТА- $\text{Na}_4$  – ввиду увеличения термодинамической вероятности прохождения комплексообразования, реагирует вся поверхность. Вместе с тем, уже существующие дефекты заметно углубляются, то есть, их наличие не потеряло свое значение. Закономерности, характерные для температуры 80°C, сохраняются и при 120°C.

Для выбора оптимальной композиции был введен параметр удельной растворяющей способности – массы мрамора, растворяемой одним граммом сухого реагента в растворе ( $K_{уд}$ ) по формуле (3.2):

$$K_{уд} = \frac{\Delta m_{CaCO_3}}{V * C * M} \quad (3.2)$$

где  $\Delta m_{CaCO_3}$  – абсолютная потеря массы мрамора, г,  $V$  – объем раствора, л,  $C$  – концентрация реагента, М,  $M$  – молярная масса реагента, г/моль;

Полученные значения приведены в таблице 3.2



Таблица 3.2 – Удельная растворяющая способность хелатных реагентов по отношению к модельной карбонатной породе

Реагент	Концентрация, М	$K_{уд}$ при 25°C, г/г	$K_{уд}$ при 80°C, г/г	$K_{уд}$ при 120°C, 2 МПа, г/г
ЭДТА- $Na_2$	0,1	0,209	0,223	0,175
	0,2	0,154	0,302	0,099
ЭДТА- $Na_4$	0,1	0,065	0,118	0,081
	0,3	0,030	0,115	0,065
	0,5	0,020	0,111	0,056
	0,7	0,015	0,107	0,070
ЭДТА- $Na_3$	0,1	0,087	0,181	0,102
	0,3	0,051	0,122	0,072
	0,35	0,045	0,102	0,075
	0,4	0,048	0,142	0,074
	0,45	0,024	0,163	0,078
	0,5	0,024	0,116	0,074
	0,7	0,018	0,152	0,076

Исходя из полученных данных, наиболее перспективным составом для дальнейшей модификации представляется ЭДТА- $Na_3$  в концентрации 0,4 – 0,45 М ввиду пролонгированности реакции при повышенной температуре (рис.3.5) и высокой удельной растворяющей способности (по сравнению с растворами ЭДТА- $Na_3$  более высокой концентрации и ЭДТА- $Na_4$  близкой концентрации). Итоговым выбором является ЭДТА- $Na_3$  в концентрации 0,4 М, что обусловлено тем обстоятельством, что концентрация реагента в данном случае (13,6% масс.) заметно ниже, чем в иных работах, посвященных применению комплексонов в процессах интенсификации [176].

### 3.2 Растворение карбонатной породы в растворах тринатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и органических многоосновных кислот

Для увеличения растворяющей способности исследуемого состава было принято решение модифицировать реакцию поверхностного комплексообразования путем добавления многоосновных органических кислот. Данные реагенты сами способны образовывать слабые комплексы с ионами кальция и реагировать по обычному кислотно-основному механизму. Согласно уравнению реакции (3.3), при прохождении ее стехиометрически, яблочная кислота растворит 0,74 г  $\text{CaCO}_3$ , тогда как ЭДТА – лишь 0,33 грамма (при этом реальные значения кратно ниже – см. таблицу 3.2). Данные кислоты нашли свое самостоятельное применение в процессах интенсификации добычи [177, 178], однако их использование связано с риском коагуляции порового пространства нерастворимыми осадками, образующимися при нейтрализации кислоты [179]. Совместное же использование кислоты с хелатным реагентом позволяет предотвратить выпадение осадков за счет связывания хелатным реагентом высвобождающихся ионов металлов.

Стабильность растворов исследуемых кислот в 0,4 М растворе ЭДТА- $\text{Na}_3$  и значения рН композиции для стабильных растворов приведены в таблице 3.3. Добавление кислот снижает величину рН раствора на ~1,5 единицы, а при концентрации кислоты выше 0,05 М, получаемые смеси нестабильны (кроме случая с добавлением яблочной кислоты, смеси с которой стабильны и при больших ее концентрациях).

Таблица 3.3 – Стабильность систем типа «0.4М ЭДТА- $\text{Na}_3$  и органическая кислота» и значение рН композиций

Реагент	Концентрация реагента, М		
	0,05	0,075	0,1
Без добавок	рН = 8,57		
Лимонная кислота (ЛК)	рН = 6,74	Нестаб.	Нестаб.
Янтарная кислота (ЯнК)	рН = 7,02	Нестаб.	Нестаб.

Продолжение таблицы 3.3

Яблочная кислота (ЯБК)	pH = 7,07	pH = 7,00	pH = 6,94
Винная кислота (ВК)	pH = 7,10	Нестаб.	Нестаб.

В ходе работы изучалась растворяющая способность стабильных композиций при температурах 25°C и 80°C (атм.давление) и 120°C (давление 2 МПа) по отношению к модельной карбонатной породе за 3 часа. Полученные результаты приведены на рисунках 3.11 – 3.13.

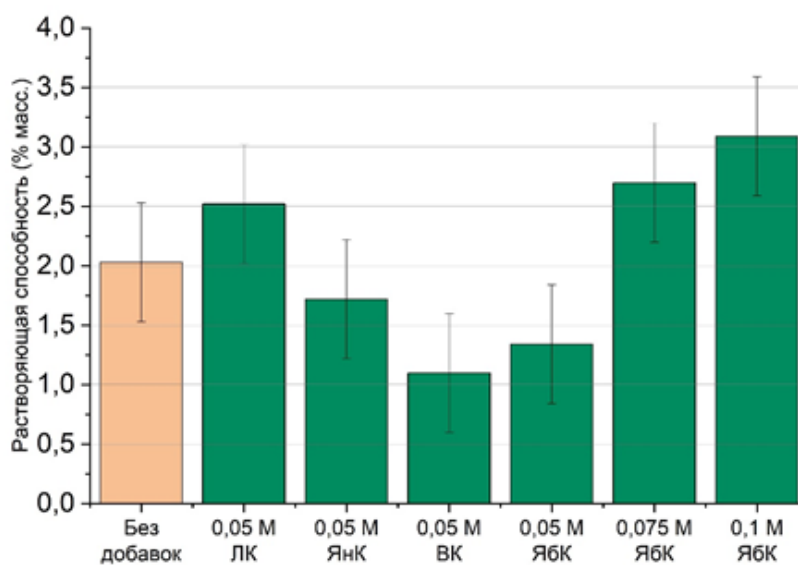


Рисунок 3.11 – Растворяющая способность систем «0,4 М ЭДТА- $\text{Na}_3$  + органическая кислота» при 25°C

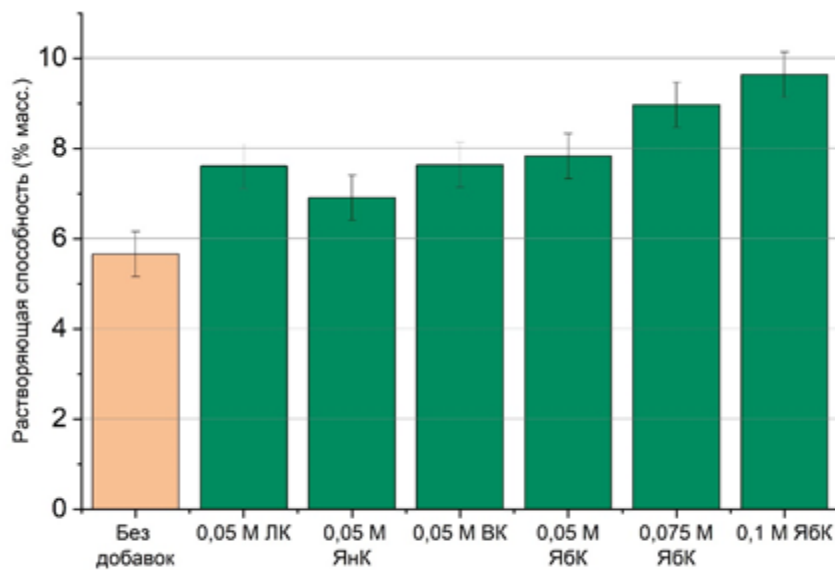


Рисунок 3.12 – Растворяющая способность систем «0,4 М ЭДТА- $\text{Na}_3$  + органическая кислота» при 80°C

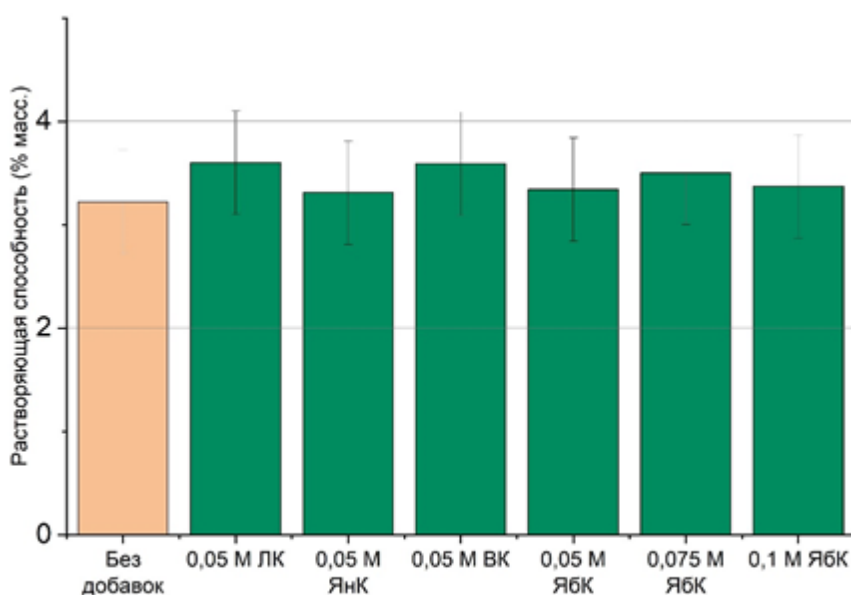


Рисунок 3.13 – Растворяющая способность систем «0,4 М ЭДТА- $\text{Na}_3$  + органическая кислота» при 120°C

При растворении породы при 25°C можно заметить, что некоторые кислоты способны ингибировать реакцию растворения, несмотря на уменьшение рН по сравнению с исходной системой. Такие свойства проявляют ЯнК, ВК и ЯБК (в

концентрации 0,05 М). ЯнК и ВК образуют наименее стабильные комплексы с ионами кальция (таблица 2.2). Можно предположить, что происходит адсорбция молекул кислоты на поверхности породы, при этом данные кислоты с меньшей вероятностью образуют растворимый кальциевый комплекс и, будучи адсорбированными, препятствуют подходу ЭДТА к поверхности. Подобное явление было описано ранее для других слабо комплексообразующих анионов [41]. ЛК и ЯБК образуют наиболее стабильные комплексы и за счет этого способствуют растворению карбонатной породы.

При 80°C же добавление любой кислоты увеличивает растворяющую способность по сравнению с раствором чистого хелатного реагента. Исходя из режима кинетики реакции, можно предположить, что введение кислоты способствует увеличению коэффициента диффузии реагента, что увеличивает скорость реакции и количество растворенной породы за одно и то же время. Кроме того, возможным является снижение энергии отрыва хелатного комплекса от поверхности [45]. Необходимо отметить, что при данной температуре наблюдается неаддитивное увеличение растворяющей способности (за исключением случая с ЯнК), не объясняемое только увеличением кислотности системы (рисунок 3.14).

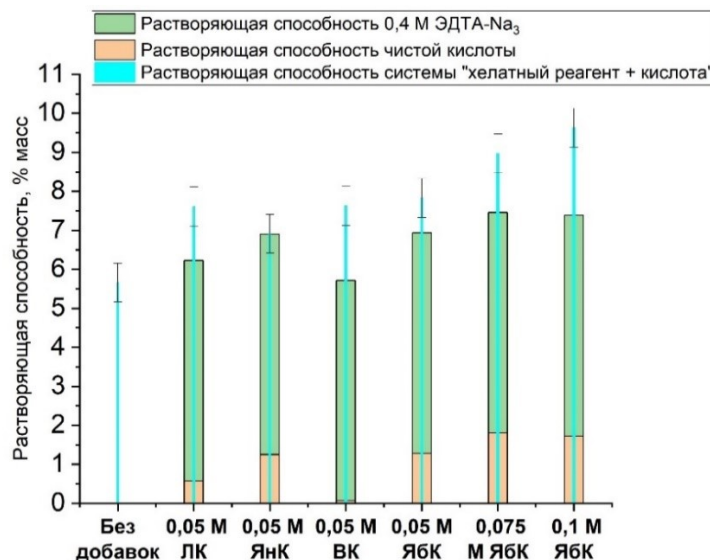


Рисунок 3.14 – Растворяющая способность систем «0,4М ЭДТА-Na<sub>3</sub> + органическая кислота» в сравнении с чистым хелатным реагентом и чистой кислотой

Согласно выражению (3.4) был рассчитан синергетический эффект для всех исследуемых систем при данной температуре.

$$K = 100\% \cdot \frac{\Delta m_{\text{система}} - (\Delta m_{\text{ЭДТА}} + \Delta m_{\text{кислота}})}{(\Delta m_{\text{ЭДТА}} + \Delta m_{\text{кислота}})} \quad (3.4)$$

где  $\Delta m_{\text{смесь}}$ ,  $\Delta m_{\text{ЭДТА}}$  и  $\Delta m_{\text{кислота}}$  – растворяющая способность системы «0,4 М ЭДТА- $\text{Na}_3$  + кислота», 0,4 М ЭДТА- $\text{Na}_3$  и кислоты, соответственно, % масс.

Полученные данные приведены в таблице 3.4

Таблица 3.4 – Синергетический эффект для исследуемых систем при 80°C

Кислота	0,05 М ЛК	0,05 М ЯнК	0,05 М ВК	0,05 М ЯБК	0,075 М ЯБК	0,1 М ЯБК
К, %	22	9	34	13	20	30

Наиболее сильный синергетический эффект наблюдается для винной кислоты, которая при применении в самостоятельном виде образует нерастворимый тартрат кальция на поверхности породы, фактически, ингибирующий дальнейшее растворение. В смеси же с хелатным реагентом образование тартрата сведено на нет, из-за чего винная кислота полностью реализует свой потенциал по растворению породы.

При 120°C добавление всех кислот также приводит к увеличению растворяющей способности. Тем не менее, при данных условиях оно довольно незначительно, что вновь объясняется таким фактором, как сдерживание реакции протонной атаки с выделением  $\text{CO}_2$  при приложенном давлении.

Для того, чтобы выбрать наиболее перспективный состав, была рассчитана удельная растворяющая способность для смесей 0,4 М ЭДТА- $\text{Na}_3$  и многоосновных кислот. Полученные данные приведены в таблице 3.5

Таблица 3.5 – Удельная растворяющая способность смеси 0,4 М ЭДТА- $\text{Na}_3$  с органической кислотой

Добавка	Концентрация, М	Удельная растворяющая способность при 25°C, г/г	Удельная растворяющая способность при 80°C, г/г	Удельная растворяющая способность 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
ВК	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

Можно заметить, что наибольшее увеличение удельной растворяющей способности при 25 и 80°C наблюдается при добавлении ЯБК в концентрации 0,1 М и ЛК в концентрации 0,05 М. При целевой температуре - 120°C, наибольшее увеличение наблюдается для 0,05 М ЛК. Таким образом, именно ЛК, добавка которой обеспечивает увеличение удельной растворяющей способности на 15,7% при 25°C, на 28,1% при 80°C и на 13,5% при 120°C, была выбрана для дальнейшей работы.

Для того, чтобы лучше изучить и объяснить положительное влияние многоосновных органических кислот на закономерности растворения, было проведено моделирование хелатсодержащих систем с поверхностью и без методом молекулярной динамики [180]. Данный метод часто применяется для описания межфазных процессов [181, 182] и позволяет теоретически изучить системы с поверхностью на уровне атомов, что зачастую недоступно для экспериментальных методов.

В данной работе изучались следующие системы:

1) Зафиксированная поверхность кальцита (1 Г0) и водный раствор 0,4 М ЭДТА- $\text{Na}_3$  с органическими кислотами при температурах 25 и 80°C без в ансамбле NVT;

2) Такая же система, как в пункте 1, но без поверхности кальцита 80 и 120°C, соответственно, в ансамбле NPT. Давление поддерживается на уровне 1 атмосферы при 80° и 2 МПа при 120°C.

В первом случае изучалось взаимодействие хелатного реагента и многоосновной кислоты с кальцитом ввиду важности именно этого взаимодействия при кинетически-лимитированной реакции при 25°C. Во втором случае изучались транспортные свойства молекул и атомов ввиду диффузионного режима реакции при 120 °C. При температуре 80 °C изучались обе системы ввиду смешанной кинетики реакции.

Последовательность проведения вычислений для системы первого вида выглядела следующим образом:

1) Создавалась поверхность кальцита с размерами  $34,93 \times 51,18 \times 13,8$  Å, после чего проводилась минимизация ее энергии путем геометрической оптимизации;

2) Создавались молекулы воды, двухзарядные и трехзарядные ионы ЭДТА (при pH 6-7 ЭДТА существует в форме двухзарядных и трехзарядных ионов в соотношении ~1:3 (см. рис 2.1)) и полностью депротонированные молекулы кислоты. Проводилась минимизация их энергии путем геометрической оптимизации;

3) С помощью модуля Amorphous Cell создавался молекулярный слой, длина и ширина которого была равны длине и ширине созданной поверхности кальцита. Данный слой включал в себя 2 иона ЭДТА<sup>2-</sup>, 6 ионов ЭДТА<sup>3-</sup>, 1 или 2 молекулы кислоты, 1062 молекулы воды, ионы  $\text{Na}^+$  в количестве, необходимом для сохранения электронейтральности системы. Проводилась минимизация энергии;

4) Созданный слой помещался над поверхностью кальцита с вакуумной прослойкой 5 Å;



5) Положение поверхности кальцита фиксировалось, после чего вновь проводилась минимизация энергии системы. Система перед проведением динамики приведена на рисунке 3.15.

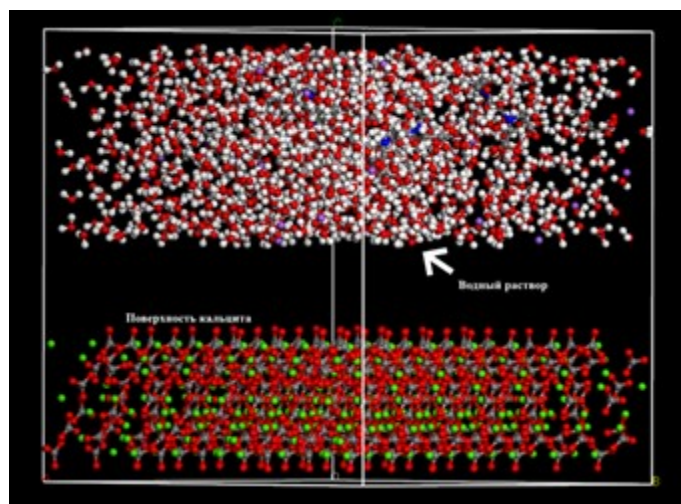


Рисунок 3.15 – Исследуемая система перед проведением динамики. Атомы водорода обозначены белым, кислорода – красным, натрия – фиолетовым, азота – синим, углерода – серым цветами

6) Система приводилась в равновесие, проводилась основная стадия молекулярной динамики системы с использованием термостата Берендзена;

7) Рассчитывалась энергия взаимодействия реагента с кальцитом (3.5) [183].

$$E_{inter} = E_{total} - (E_{no\ reagent} - E_{no\ surface}) + E_{water} \quad (3.5)$$

где  $E_{total}$  – полная энергия системы, ккал/моль,  $E_{no\ surface}$  – энергия системы без поверхности, ккал/моль,  $E_{no\ reagent}$  – энергия системы без реагента, ккал/моль,  $E_{water}$  – энергия системы, не содержащей поверхности и молекул исследуемого реагента, ккал/моль.

Более отрицательные значения энергии взаимодействия указывают на более термодинамически выгодную адсорбцию.

В случае же исследования системы второго вида, последовательность проведения динамики была такой же, но с исключением стадий 1 и 4. Коэффициент диффузии молекул ЭДТА рассчитывался по формуле 3.6.

$$D = \frac{1}{6N_a} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_a} \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle \quad (3.6)$$

где  $N_a$  – количество исследуемых молекул реагента,  $[r_i(t) - r_i(0)]^2$  – среднеквадратичное смещение за время  $t$ , усредненное для всех исследуемых молекул.

Коэффициент диффузии может вычисляться при построении зависимости среднеквадратичного смещения от времени, аппроксимации данной зависимости линейной функцией, нахождения ее множителя и деления на 6 (3.6).

Все расчеты проводились в ПО Materials Studio 2017 с использованием модулей Forcite и Amorphous Cell. Временной шаг – 1 фс, все расчеты проводились в течение 50000 шагов до стабилизации энергии (рисунок 3.16). В расчетах энергии взаимодействия использовалась последняя точка, в расчетах коэффициента диффузии – последние 25000 шагов.

Результаты, полученные при изучении параметров взаимодействия раствора хелатной композиции с карбонатной породой при 25°C приведены в таблице 3.6, при 80°C – в таблице 3.7, при 120°C – в таблице 3.8

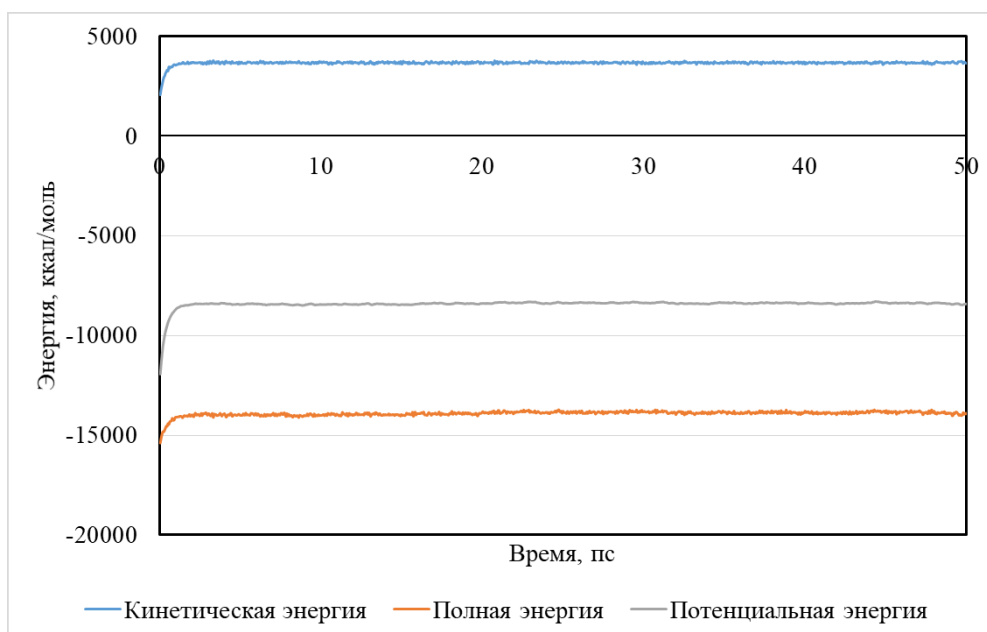


Рисунок 3.16 – Стабилизация энергии в ходе проведения молекулярной динамики

Таблица 3.6 – Параметры взаимодействия раствора хелатной композиции с карбонатной породой при 25°C

Реагент	Удельная растворяющая способность при 25°C, г/г	$E_{\text{inter-ЭДТА}}$ , ккал/моль	$E_{\text{inter-кисл}}$ , ккал/моль	$\lg K_{\text{st}}$
Без добавок	0,048	-601	-	-
ЛК	0,057	-267	-20	4,6
ЯнК	0,038	-409	-12	2,08
ВК	0,038	-217	-18	2,2
ЯбК 0,05 М	0,030	-404	0	2,25
ЯбК 0,1 М	0,065	-386	-55	2,25

Таблица 3.7 – Параметры взаимодействия раствора хелатной композиции с карбонатной породой при 80°C

Реагент	Удельная растворяющая способность при 80°C, г/г	$D \cdot 10^5$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$E_{\text{inter-ЭДТА}}$ , ккал/моль	$E_{\text{inter-кисл}}$ , ккал/моль	$\lg K_{\text{st}}$
Без добавок	0,142	1,31	-566	-	-
ЛК	0,182	1,53	-246	-17	4,6
ЯнК	0,160	1,03	-330	-17	2,08
ВК	0,166	1,89	-290	-56	2,2
ЯБК 0,05 М	0,181	1,39	-204	0	2,25
ЯБК 0,1 М	0,206	1,77	-290	-35	2,25

Таблица 3.8 – Параметры взаимодействия раствора хелатной композиции с карбонатной породой при 120°C

Реагент	Удельная растворяющая способность при 120°C, г/г	$D \cdot 10^5$ , $\text{см}^2/\text{с}$
Без добавок	0,074	3,37
ЛК	0,084	4,08
ЯнК	0,074	3,54
ВК	0,079	3,71
ЯБК 0,05 М	0,074	3,04
ЯБК 0,1 М	0,075	3,42

Анализируя данные таблицы 3.6, можно заметить, во-первых, снижение энергии взаимодействия ЭДТА с поверхностью при введении многоосновных органических кислот, во-вторых, способность их адсорбироваться на поверхности породы, на что указывают отрицательные значения энергии взаимодействия, и, в-третьих, зависимость энергии взаимодействия не только от типа кислоты, но и от ее концентрации, (в случае с ЯБК энергия взаимодействия изменяется от 0

ккал/моль для концентрации 0,05 М до -55 ккал/моль для концентрации 0,1 М). При этом, удельная растворяющая способность не коррелирует со снижением энергии взаимодействия ЭДТА с поверхностью, но коррелирует с энергией взаимодействия кислоты с поверхностью, что особенно заметно в случае ЛК и ЯБК. Кроме того, данные кислоты обладают наиболее высокой константой стабильности комплексов с ионами кальция. Таким образом, можно предположить, что при температуре 25°C увеличение растворяющей способности при добавлении кислот объясняется их адсорбцией на поверхности карбонатной породы с последующим протеканием реакции поверхностного комплексообразования, что дополняет комплексообразование с участием ЭДТА. Возможно, что вероятность протекания этого процесса максимальна в случае ЛК (максимальная стабильность комплексов с кальцием) и ЯБК (максимально отрицательная энергия адсорбции на поверхности), то есть, в случае кислот, при добавлении которых максимальна экспериментальная удельная растворяющая способность.

В случае же растворения при 80°C (таблица 3.7) не наблюдается явной корреляции удельной растворяющей способности ни с одним из параметров – ни с коэффициентом диффузии ЭДТА, ни с энергией стабильности комплексов, ни с энергией взаимодействия кислот с поверхностью породы. Тем не менее заметно, что удельная растворяющая способность максимальна для лимонной и яблочной кислот. Можно предположить, что в этих случаях могут образовываться наиболее устойчивые ввиду максимальной константы устойчивости смешанные комплексы с участием ЭДТА и кислоты, удаляемые с поверхности легче, чем комплексы металлов только с ЭДТА, поскольку значения энергии взаимодействия с кальцитом для ЭДТА и кислоты различаются на порядок и с большей скоростью, поскольку коэффициенты диффузии ЭДТА при добавлении кислоты выше, чем в чистом растворе. Этими явлениями и может объясняться сверхсуммарное увеличение растворяющей способности. Возможный пример такого смешанного комплекса приведен на рисунке 3.17.

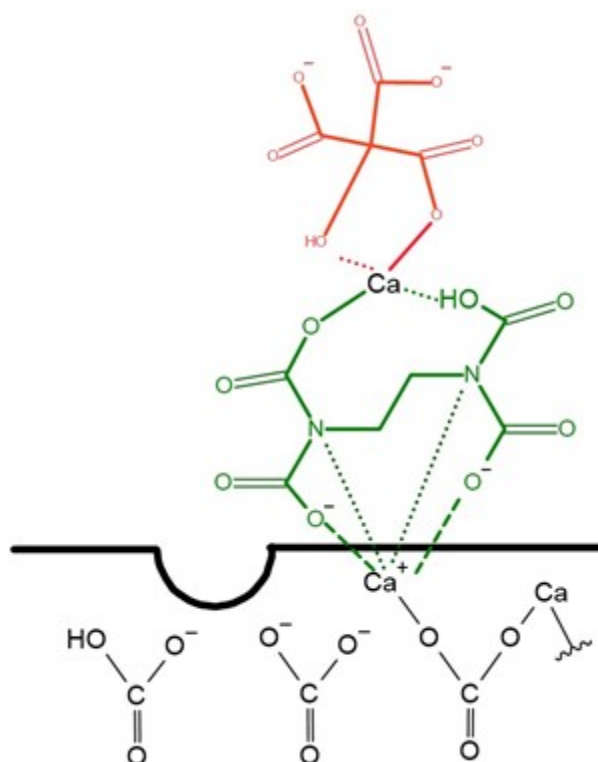


Рисунок 3.17 – Возможная структура смешанного комплекса, образуемая на поверхности (красный цвет – ЛК, зеленый цвет – ЭДТА)

Наконец при температуре 120°C наибольшая растворяющая способность наблюдается в случае ЛК. Учитывая, что при данной температуре кинетика реакции чисто диффузионно-лимитирована, то увеличение растворяющей способности можно объяснить наибольшим увеличением коэффициента диффузии ЭДТА в этом случае (таблица 3.8). Увеличение коэффициента диффузии ведет к более быстрому транспорту ЭДТА к поверхности и продуктов реакции от нее, что позволяет ЭДТА более быстро реагировать с поверхностью кальцита. Таким образом, за одно и то же время растворяется большее количество карбонатной породы.

Таким образом, выбранная ранее на основе экспериментальных данных добавка – ЛК в концентрации 0,05 М, демонстрирует увеличение удельной растворяющей способности хелатной композиции за счет адсорбции ЛК на поверхности породы и дополнительного комплексообразования или увеличения коэффициента диффузии реагента (в зависимости от условий растворения).

### 3.3 Растворение карбонатной породы в растворах тринатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты с добавлением солей

Одним из наиболее интересных фактов, установленных при исследовании хелатных реагентов в качестве удалителей солеотложений, можно назвать увеличение растворяющей способности композиции при введении солей к раствору хелатных реагентов [78, 184]. В известных к настоящему времени работах данный механизм объясняется как «модулирование коэффициента диффузии реагента к поверхности», а сами соли – как «катализаторы». Изучение причин эффекта добавки солей на растворение и возможность их применения являлись одной из задач данной работы.

В качестве добавок солей исследовались хлориды лития, калия, натрия и аммония, ацетаты натрия, калия и аммония в концентрациях 0,1 М и 0,5 М. Как указано в патенте [185], данные реагенты используются в качестве добавок к составам для удаления сульфатов щелочноземельных металлов при введении их в концентрациях, близким к концентрациям хелатного реагента. Данные соли добавлялись к хелатной композиции, полученной на предыдущем этапе: 0,4 М ЭДТА- $\text{Na}_3$  и 0,05 М ЛК. Вновь исследовалась растворяющая способность при температурах 25, 80 и 120 °С. Полученные данные приведены на рисунках 3.18 – 3.23.

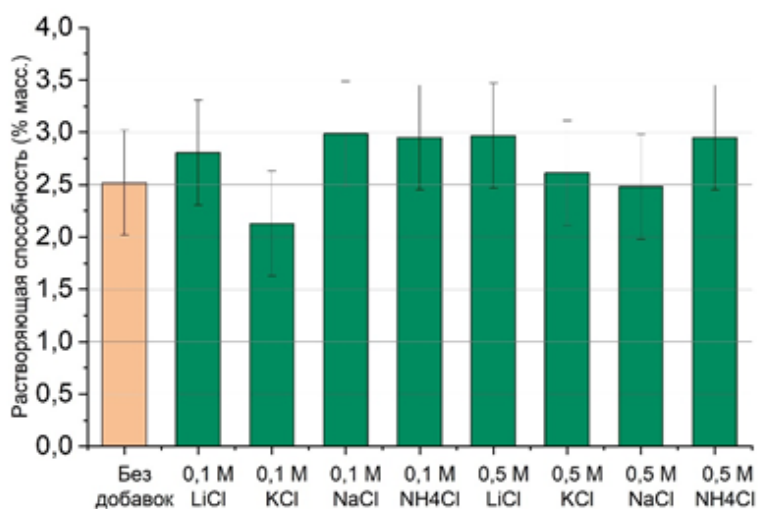


Рисунок 3.18 – Растворяющая способность хелатной композиции с добавлением хлоридов при 25°C

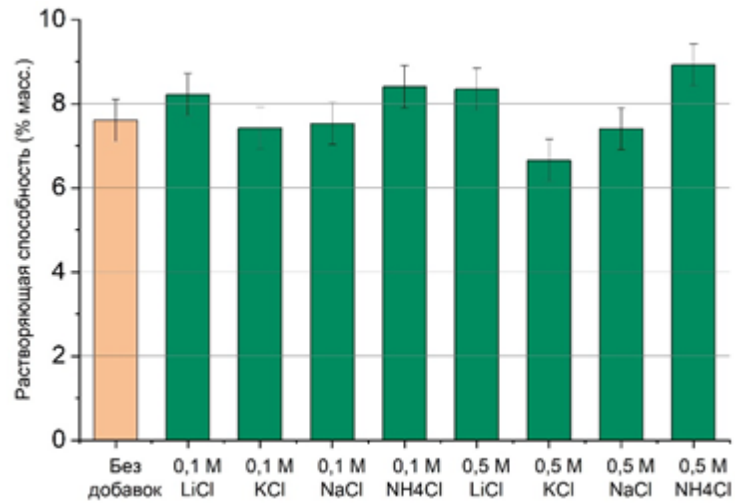


Рисунок 3.19 – Растворяющая способность хелатной композиции с добавлением хлоридов при 80°C

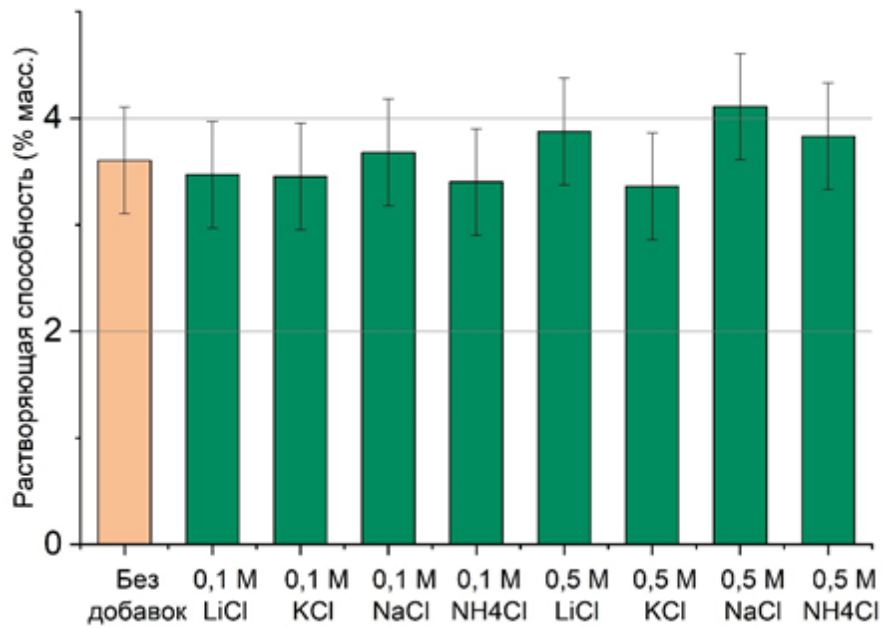


Рисунок 3.20 – Растворяющая способность хелатной композиции с добавлением хлоридов при 120°C



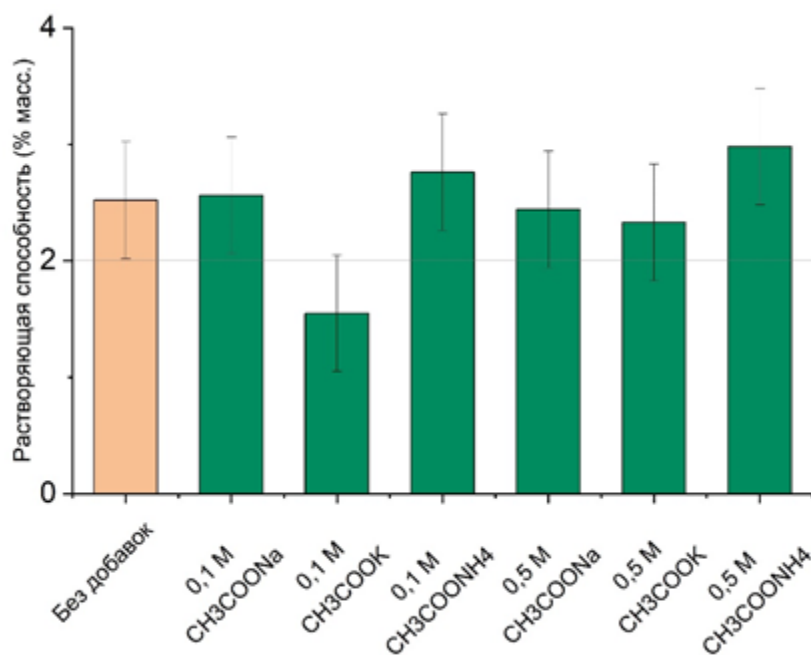


Рисунок 3.21 – Растворяющая способность хелатной композиции с добавлением ацетатов при 25°C

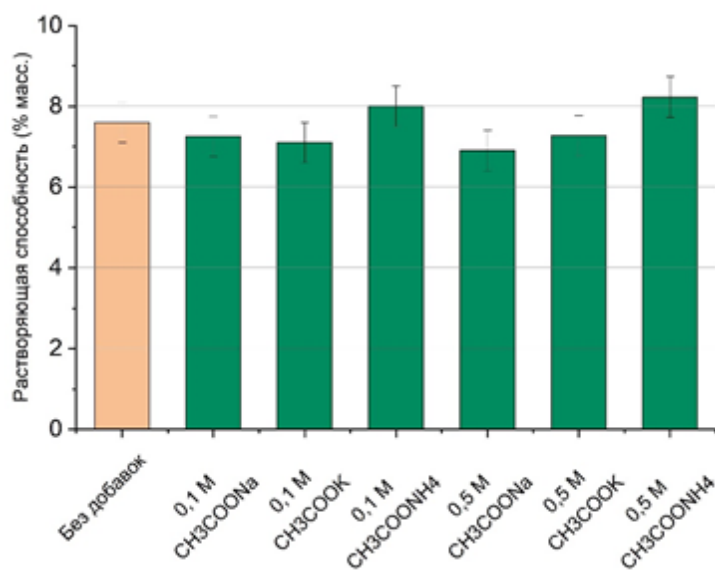


Рисунок 3.22 – Растворяющая способность хелатной композиции с добавлением ацетатов при 80°C

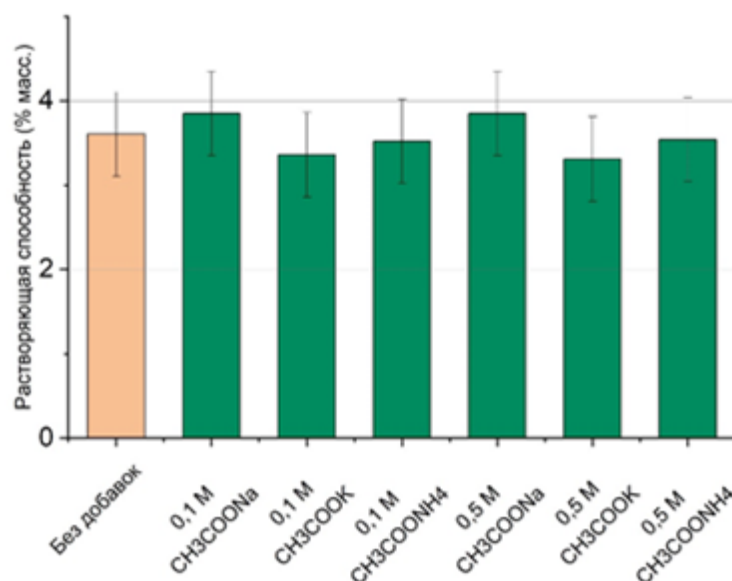


Рисунок 3.23 – Растворяющая способность хелатной композиции с добавлением ацетатов при 120°C

Можно увидеть, что при 25°C добавление хлорида лития (в концентрации 0,5M), хлорида натрия (в концентрации 0,1 M) и аммония (в концентрациях 0,1 и 0,5 M) увеличивает значение растворяющей способности. При более высокой температуре (80°C) увеличение данного параметра заметно только при добавлении хлоридов лития и аммония, а добавка калия и натрия, напротив, снижает растворяющую способность. В случае 120°C значительного эффекта не наблюдается ни для одной соли ни при одной концентрации.

При введении ацетатов увеличение растворяющей способности происходит только при введении ацетата аммония при 25 и 80°C. При целевой температуре - 120°C, увеличения растворяющей способности не происходит.

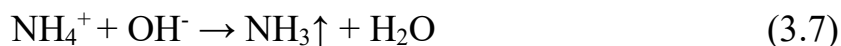
Полученные результаты по удельной растворяющей способности приведены в таблице 3.9. Несмотря на то, что добавление солей в некоторых случаях привело к увеличению растворяющей способности в массовых процентах, параметр удельной растворяющей способности увеличивается лишь в некоторых случаях: при введении солей аммония и хлорида лития в концентрации 0,1 M и хлорида натрия при 25°C в концентрации 0,1 M. При 120°C ни в одном случае не

наблюдается положительного эффекта. Таким образом, соли не могут являться эффективной добавкой, во всяком случае, при высокотемпературных условиях.

Таблица 3.9 – Удельная растворяющая способность для систем вида «0,4 М ЭДТА- $\text{Na}_3$  + 0,05 М ЛК + неорганическая добавка»

	Добавка	Концентрация, М	Удельная растворяющая способность при 25°C, г/г	Удельная растворяющая способность при 80°C, г/г	Удельная растворяющая способность при 120°C, г/г	
Без добавок			0,057	0,182	0,084	
Хлориды	LiCl	0,1	0,063	0,185	0,076	
		0,5	0,060	0,173	0,074	
	NaCl	0,1	0,070	0,179	0,076	
		0,5	0,051	0,153	0,074	
	KCl	0,1	0,049	0,172	0,071	
		0,5	0,053	0,136	0,058	
	NH <sub>4</sub> Cl	0,1	0,062	0,188	0,071	
		0,5	0,065	0,180	0,071	
	Ацетаты	CH <sub>3</sub> COONa	0,1	0,060	0,168	0,078
			0,5	0,047	0,134	0,068
CH <sub>3</sub> COOK		0,1	0,034	0,162	0,068	
		0,5	0,041	0,135	0,054	
CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>		0,1	0,059	0,182	0,074	
		0,5	0,053	0,157	0,062	

В случае с добавлением солей аммония увеличение растворяющей способности можно объяснить буферизацией полученной композиции. В случае прохождения протонной реакции, рН смеси увеличивается за счет нейтрализации протонов (т.е. увеличивается доля гидроксид-анионов). Ионы аммония нейтрализуют их по реакции (3.7)



Таким образом, рН смеси поддерживается на постоянном уровне, что поддерживает протекание протонной реакции. В случае 120°C подобный механизм

может не работать ввиду ускорения разложения ЭДТА при контакте с аммиаком при повышенных температурах [186]. В частности, для подтверждения этого предположения и опровержения версии уменьшения растворяющей способности из-за подавления выделения аммиака, были дополнительно проведены эксперименты по растворению карбонатной породы хелатной композицией содержащей и не содержащей 0,1 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при 25°C и 80°C с приложенным давлением 2 МПа. Полученные результаты приведены в таблице 3.10

Таблица 3.10 – Удельная растворяющая способность при 25 и 80°C при давлении 2 МПа

Состав/Температура	0,4М ЭДТА- $\text{Na}_3$ + 0,05М ЛК	0,4М ЭДТА- $\text{Na}_3$ + 0,05М ЛК + 0,1 М $\text{NH}_4\text{Cl}$
25 °С	0,044	0,046
80 °С	0,059	0,065
120 °С	0,084	0,071

Заметно снижение удельной растворяющей способности при приложении давления (для сравнения – таблица 3.9 и 3.), причина чего – а именно, эффект Ле Шателье, была описана ранее. При этом, введение ионов аммония положительно влияет на удельную растворяющую способность при 25 и 80°C, чего не происходит при 120°C. Исходя из этого, можно сделать вывод, что добавление хлорида аммония неэффективно при температурах около 120°C (при этом, при меньших температурах, его добавление может быть оправдано).

При добавлении ацетатов натрия и калия увеличения растворяющей способности, судя по всему, не происходит из-за адсорбции органического не комплексообразующего ацетат-иона, препятствующего подходу основных реагентов (ЭДТА и ЛК) к поверхности пород, как было описано ранее в [41]. Случаи же с добавлением хлоридов калия (приводящего к снижению растворяющей способности при всех условиях), натрия и, особенно, лития, приводящего к увеличению растворяющей способности при 25 и 80°C, нуждаются в дополнительном изучении. В частности, для этого было проведено молекулярно-

динамическое моделирование систем, содержащих диссоциированные хлориды лития, калия и натрия. К описанной ранее хелатной системе с лимонной кислотой добавлялись по два иона металла и хлорид-аниона. Тип исследуемых систем, проведение моделирования и обработка результатов были описаны выше. Полученные результаты приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Параметры взаимодействия раствора хелатной композиции с карбонатной породой

Реагент	Удельная растворяющая способность, г/г	$E_{inter-ЭДТА}$ , ккал/моль	$E_{inter-ЛК}$ , ккал/моль	$D \cdot 10^5$ , $см^2/с.$
25 °С				
Без добавок	0,057	-267	-20	-
NaCl	0,070	-493	-0,85	-
LiCl	0,063	-692	-149	-
KCl	0,049	-241	-2	-
80 °С				
Без добавок	0,182	-246	-17	1,53
NaCl	0,179	-423	-25	1,73
LiCl	0,185	-634	-131	1,29
KCl	0,172	-400	-1	1,45
120 °С				
Без добавок	0,084	-	-	4,08
NaCl	0,076	-	-	3,72
LiCl	0,076	-	-	4,25
KCl	0,071	-	-	4,30

При температуре 25°C заметно, что при введении хлоридов натрия и лития происходит снижение энергии взаимодействия ЭДТА с поверхностью кальцита, но, как было отмечено ранее, изменение данного параметра не влияет на удельную растворяющую способность. При введении хлорида лития, помимо этого, происходит снижение энергии взаимодействия органической кислоты с поверхностью кальцита. Такой же эффект для добавки ионов лития наблюдается при температуре 80°C. Таким образом, оба комплексообразующих реагента адсорбируются сильнее, в результате чего вероятность образования растворимого комплекса становится выше, чем и объясняется увеличение удельной растворяющей способности при введении ионов лития.

В случае 120°C же, ни один из реагентов не приводит к значительному увеличению коэффициента диффузии, чем и объясняются столь слабые результаты по увеличению растворяющей способности (ср. с данными таблицы 3.8, где при введении ЛК происходит увеличение  $D_{ЭДТА}$  на 21%, тогда как максимальное увеличение данного параметра при введении солей составляет 4,2%).

Таким образом, наиболее перспективным составом для температуры 120°C является смесь 0,4М ЭДТА- $Na_3$  и 0,05 М ЛК без введения солей.

### 3.4 Выводы по главе 3

На основании полученных экспериментальных данных выявлено, что наилучшей растворяющей способностью и, одновременно, пролонгированностью реакции с карбонатной породой обладает состав, включающий в себя 0,4 М ЭДТА- $Na_3$ .

Установлено, что введение в данную композицию 0,05 М ЛК приводит к увеличению удельной растворяющей способности композиции по отношению к карбонатной породе на 15,7% при 25°C, на 28,1% при 80°C и на 13,5% при 120°C (2 МПа). Выявлено, также, что совместное применение ЛК и ЭДТА ведет к неаддитивному изменению растворяющей способности. Методами молекулярно-динамического моделирования было раскрыто, что совместное действие ЭДТА и органической кислоты на поверхность породы определяется такими факторами

как: стабильность комплексов ЛК с кальцием, энергия взаимодействия с поверхностью кальцита (при низких температурах) и увеличение коэффициента диффузии (при высоких температурах).

Установлено, что добавление солей лития и аммония может приводить к увеличению растворяющих способностях при температурах до 80°C. Причинами этого являются: для солей лития – усиление адсорбции ЭДТА и ЛК на поверхности кальцита, для солей аммония – буферизация композиции при реакции с кальцитом. Введение солей при температурах близких к 120°C не приводит к заметному увеличению удельной растворяющей способности.

Таким образом, наиболее перспективным составом для температуры 120°C является смесь 0,4М ЭДТА- $\text{Na}_3$  и 0,05 М ЛК, для меньших температур возможным является добавление солей лития и аммония.

## **ГЛАВА 4 КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЕЛАТНОЙ КОМПОЗИЦИИ С ДОБАВЛЕНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

В данной главе приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований коллоидно-химических свойств ПАВ-хелатной композиции (на основе состава, выбранного ранее) на межфазной границе с углеводородами (простым углеводородом и нефтью) и твердым телом (породой и металлом). Представлены экспериментальные результаты по влиянию присутствия хелатной композиции в растворе на межфазное натяжение ПАВ различных классов на границе с модельным углеводородом, методом молекулярной динамики раскрыт механизм влияния хелатной композиции на МФН раствора ПАВ, приведены экспериментальные закономерности изменения смачиваемости гидрофобной карбонатной породы при обработке ее ПАВ-хелатными композициями при различных условиях, выбрана оптимальная добавка ПАВ. Кроме того, приведены результаты исследований по совместимости нефти и ПАВ-хелатной композиции. Также описаны коррозионные исследования ПАВ-хелатной композиции и выбор оптимального ингибитора коррозии. Глава завершается физическим моделированием воздействия ПАВ-хелатной композицией на нефтенасыщенную пористую среду, комплексирующим все изученные эффекты.

### **4.1 Межфазное натяжение хелатных составов с добавлением поверхностно-активных веществ**

Снижение межфазного натяжения (МФН) является одной из ключевых функций ПАВ в интенсифицирующих составах [187, 188, 189, 190, 191]. Снижение МФН приводит, во-первых, к снижению фильтрационных сопротивлений при закачке интенсифицирующего состава на водной основе в нефтенасыщенный пласт, во-вторых, к увеличению охвата воздействия на матрицу пласта за счет его проникновения в более узкие поры и самопроизвольной пропитки, и, наконец, к



более полному удалению прореагировавшей жидкости из порового пространства после окончания обработки.

Было определено МФН (согласно методике 2.2.6) разработанного ранее интенсифицирующего состава на основе ЭДТА без добавления ПАВ на границе с нормальным октаном. Н-октан был выбран для исключения влияния полярных компонентов нефти на МФН. Величина МФН составила: для композиции без добавления 0,1 М хлорида аммония (ХА) –  $25,64 \pm 0,57$  мН/м, для композиции с добавлением хлорида аммония –  $27,23 \pm 1,02$  мН/м. Таким образом, сама по себе хелатная композиция представляет собой слабое поверхностно-активное вещество, снижающее МФН (МФН на границе воды и октана  $\sim 55$  мН/м), а добавка ХА приводит к увеличению межфазного натяжения поскольку данная соль (простой электролит) является поверхностно-инактивным веществом. Данное поведение, в целом, характерно для хелатных реагентов аминополикарбоксильного типа [149], однако полученные значения МФН выше чем те, которыми обладают традиционно применяемые интенсифицирующие составы.

С целью снижения МФН проводилось добавление ПАВ к основе хелатной композиции. Исследовались композиции с добавлением и без добавления ХА, так как хлорид-ионы потенциально могут оказать положительное влияние на снижение МФН [192]. Кроме того, исследовалось МФН водных растворов ПАВ для определения влияния введения хелатной композиции на данный параметр. Концентрации ПАВ составили 0,001 % масс., 0,01% масс., 0,05% масс., 0,1 % масс., 0,3% масс., как наиболее часто использующиеся в работах по стимуляции скважин. Исследовались катионные (КПАВ), анионные (АПАВ) и амфолитные ПАВ (АмФПАВ), основные сведения о которых приведены в таблице 2.3. Выбор данных ПАВ был обусловлен широтой их применения в нефтегазодобывающей отрасли, а также возможностью изучения влияния длины цепи (с постоянной гидрофильной группой) и типа гидрофильной группы (при постоянной длине цепи) на значения МФН. Все исследуемые ПАВ-хелатные составы и водные растворы ПАВ были стабильны в течение как минимум 1 суток при комнатной температуре и 3 часов при 120°C. ПАВ-хелатные композиции с добавкой ЦПБ, приобретали бледно-

желтую окраску после приготовления. Полученные зависимости МФН от массовой доли ПАВ приведены на рисунках 4.1 – 4.5.

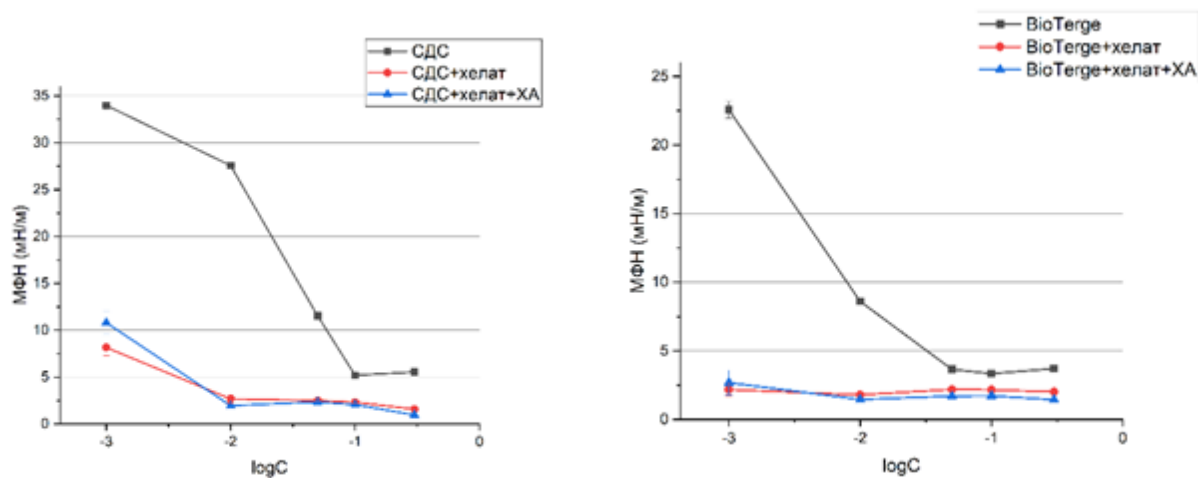


Рисунок 4.1 – Зависимость МФН от концентрации для АПАВ СДС (слева) и BioTerge (справа)

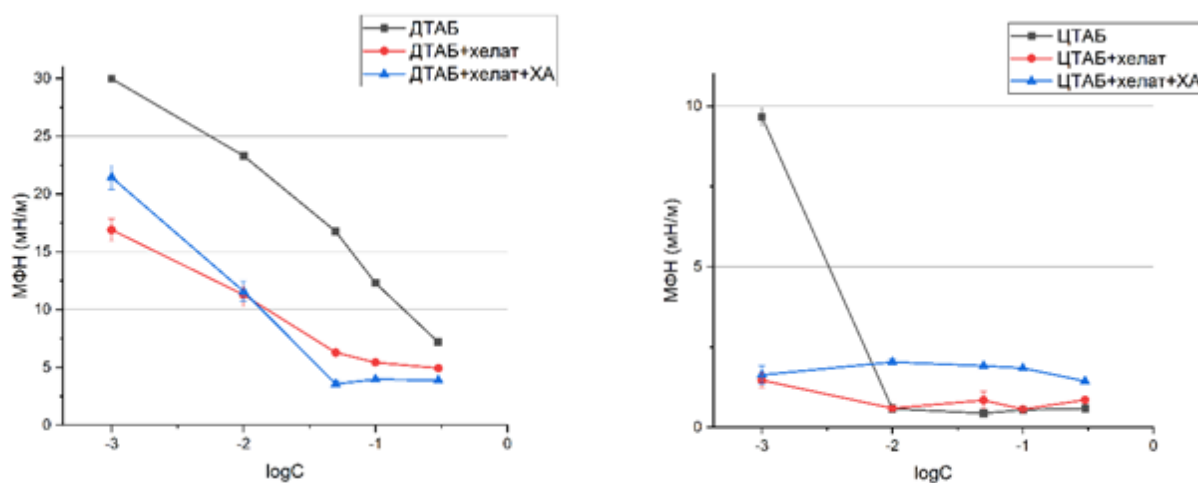


Рисунок 4.2 – Зависимость МФН от концентрации для КПАВ ДТАБ (слева) и ЦТАБ (справа)

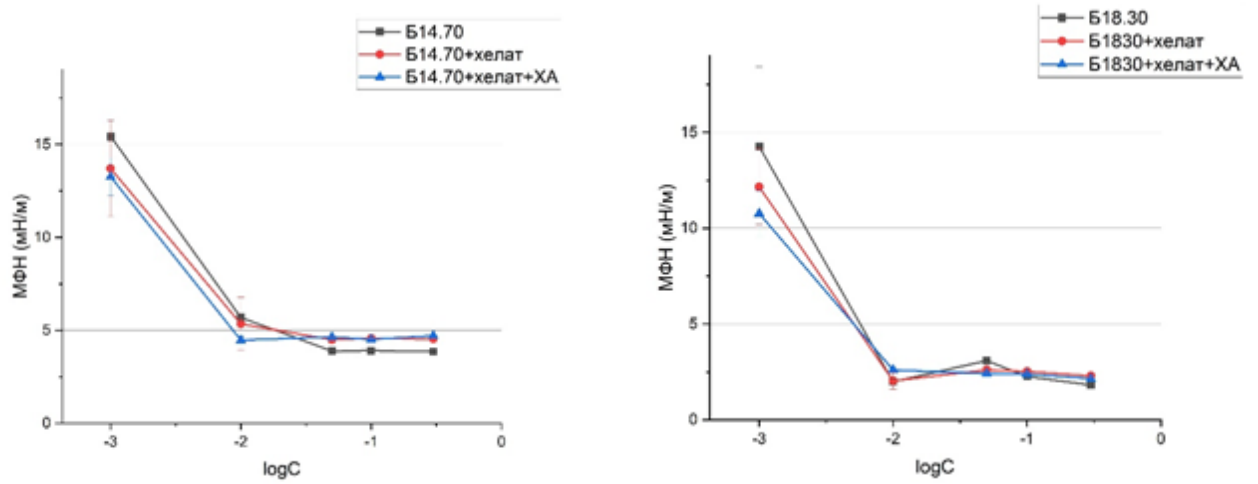


Рисунок 4.3 – Зависимость МФН от концентрации для АмфПАВ Б14.70 (слева) и Б18.30 (справа)

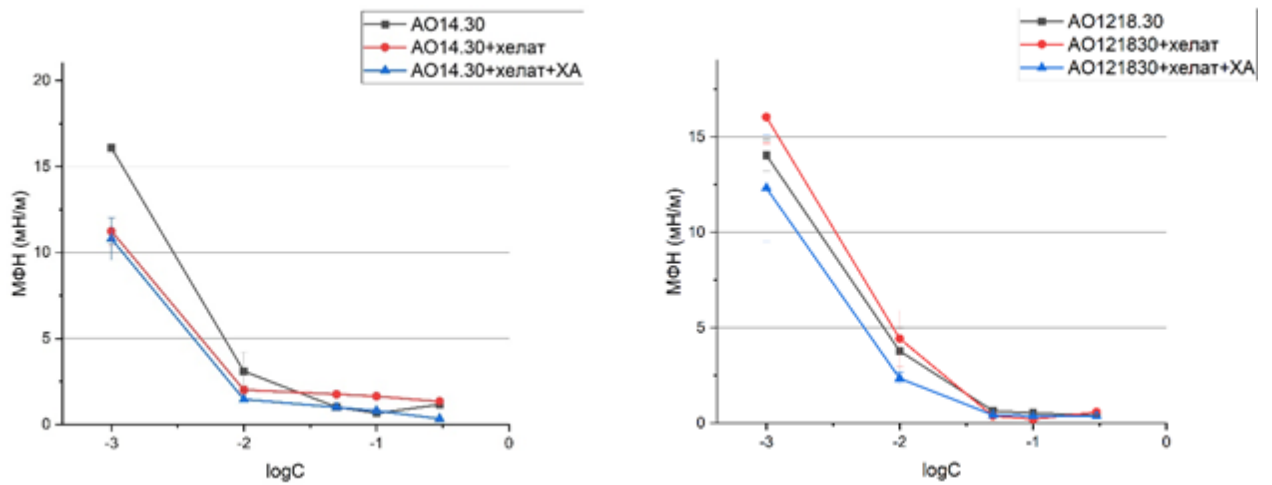


Рисунок 4.4 – Зависимость МФН от концентрации для АмфПАВ АО14.30 (слева) и АО1218.30 (справа)

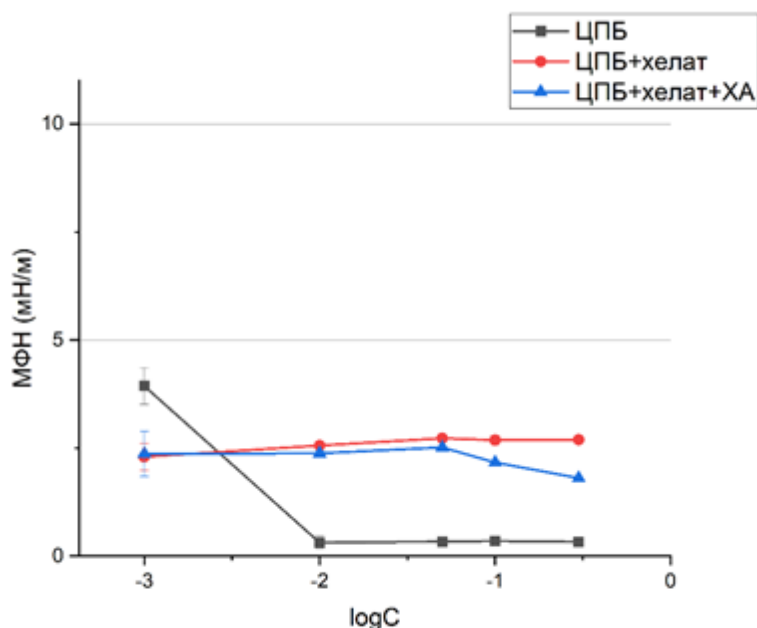


Рисунок 4.5 – Зависимость МФН от концентрации для КПАВ ЦПБ

Добавление хлорида аммония приводит к слабому снижению МФН во всех случаях, однако это снижение, в основном, лежит в пределах ошибки измерения. По всей видимости, концентрация данного реагента слишком мала, чтобы оказать заметное влияние на МФН.

Увеличение длины цепи ведет к снижению концентрации ПАВ, необходимой для достижения минимального МФН, что согласуется с более ранними наблюдениями. Это объясняется тем, что увеличение углеводородной цепи на одну метиленовую группу ведет к снижению свободной энергии адсорбции  $\Delta G_{ads}^0$ , при этом инкремент составляет около -3 кДж/моль [193]. Поскольку величина  $pC_{20}$  (логарифм концентрации, необходимой для снижения МФН на 20 мН/м) прямо пропорциональна  $\Delta G_{ads}$  (4.1), снижение данной величины приводит к снижению концентрации, при которой достигается минимальное МФН [194].

$$pC_{20} = -\left(\frac{\Delta G_{ads}^0}{2.303RT} + 1.74 + \frac{20}{2.303RT\Gamma_m}\right) \quad (4.1)$$

Снижение при этом довольно значительное: так, для пары АПАВ BioTerge (C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>) и СДС (C<sub>12</sub>) в водных растворах увеличение длины углеводородной цепи

в среднем на 3 атома углерода приводит к снижению концентрации, при которой достигается минимальное значение МФН в 5 раз (рисунок 4.1).

Само же значение минимального МФН слабо зависит от длины цепи – разница в минимальных значениях измеряется в единицах мН/м. Возможно, что значение на плато изотермы адсорбции для изучаемых ПАВ определяется наличием и видом примесей. Тем не менее, для одного и того же ПАВ введение хелатной композиции ведет либо к снижению МФН (в случае АПАВ и КПАВ типа четвертичных аммониевых соединений), либо существенно его не изменяет (в случае АмфПАВ). Похожий результат по изменению МФН при добавлении хелатной композиции к АмфПАВ на границе «жидкость-жидкость» был получен ранее [157].

Единственным случаем, когда введение хелатной композиции явно приводит к увеличению МФН, является случай с ЦПБ. Данное ПАВ является единственным, которое проявляет признаки прохождения химических реакций в ПАВ-хелатной композиции (желтоватая окраска). Данное явление может быть связано с радикальным окислением ЦПБ кислородом воздуха (N-алкилпиридиниевые соли иногда выступают как ингибиторы радикальных реакций стирола, окисляясь сами [195]), при этом частично депротонированная ЭДТА может выступать как катализатор реакции. Продуктами реакции являются свободный бром (обеспечивающий желтую окраску) и  $\alpha$ -пиридон. Схема реакции окисления ПАВ приведена на рисунке 4.6. Дегградация ПАВ в присутствии ЭДТА приводит, таким образом, к увеличению МФН.

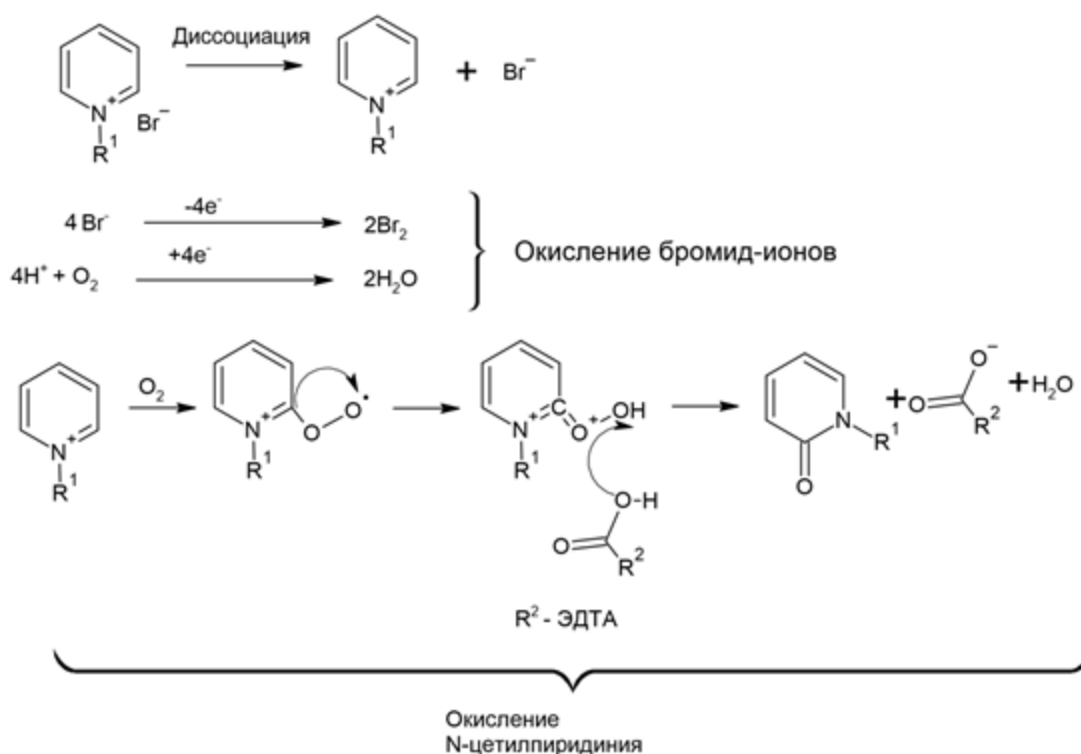


Рисунок 4.6. – Схема реакции окисления N-цетилпиридиний бромида

Для выяснения причин снижения МФН при добавлении хелатной композиции необходимо изучить ее влияние на поверхностные и объемные свойства раствора ПАВ. Для этого были выбраны два ПАВ различных классов, обладающих наибольшей чистотой, одинаковой длиной цепи и наиболее выраженным изменением изотермы адсорбции при добавлении хелатной композиции – ДТАБ и СДС. Для них были измерены значения МФН при дополнительных концентрациях с целью определения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в водном растворе и в растворе ПАВ-хелатной композиции (без добавления ХА). Полученные данные приведены на рисунках 4.7, 4.8 и в таблице 4.1

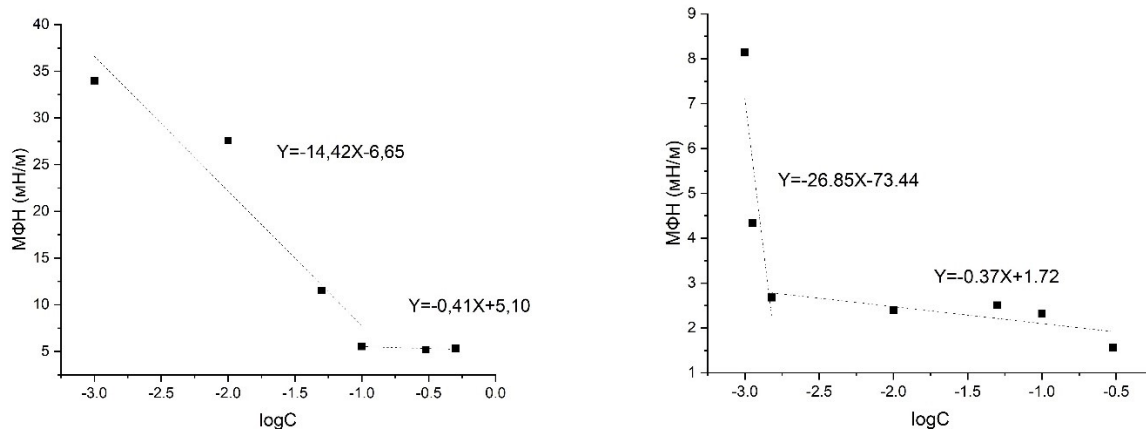


Рисунок 4.7 – Определение ККМ СДС в водном растворе (слева) и в ПАВ-хелатной композиции (справа)

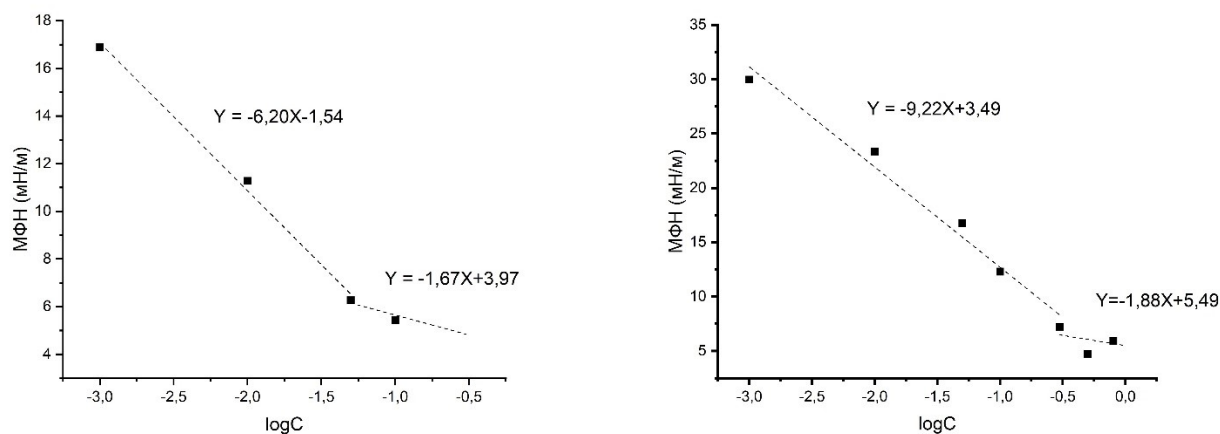


Рисунок 4.8 – Определение ККМ ДТАБ в водном растворе (слева) и в ПАВ-хелатной композиции (справа)

Таблица 4.1 – ККМ ПАВ в воде и в ПАВ-хелатной композиции

ПАВ	Раствор	ККМ измеренная, % масс.	ККМ справочная, % масс.
СДС	Водный	0,1450	0,230[196]
	ПАВ-хелатная композиция	0,0014	-
ДТАБ	Водный	0,5330	0,547[197]
	ПАВ-хелатная композиция	0,0610	-

Полученные значения ККМ ПАВ в водном растворе близки к справочным значениям, особенно для ДТАБ. Можно заметить снижение ККМ при добавлении хелатной композиции. Кроме того, введение хелатной композиции приводит к снижению концентрации, необходимой для снижения МФН на одну и ту же величину ( $pC_{20}$ ). Для более детального исследования данных систем было проведено их моделирование методом молекулярной динамики.

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось в среде ПО Materials Studio 2017 с использованием модулей Amorphous Cell и Forcite. Использовалось силовое поле COMPASS, ранее успешно показавшее себя при проведении молекулярной динамики в ПАВ-содержащих системах [198]. Исследовались системы вида «вода/октан/ПАВ» и «вода/хелат/октан/ПАВ». Кроме того, исследовались системы без ПАВ – «вода/октан» и «вода/хелат/октан». Состав и размеры исследованных данных систем приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Состав систем и их размеры (Д, Ш, В – длина, ширина, высота)

Система	Состав								Размеры Д×Ш×В, Å
	Октан	Вода	ЭДТА <sup>2-</sup>	ЭДТА <sup>3-</sup>	Na <sup>+</sup>	Br <sup>-</sup>	ЛК	ПАВ	
1	118×2	1067	0	0	72	0	0	36×2	89×40×40
2	118×2	957	2	6	97	0	1	36×2	89×40×40
3	118×2	1593	0	0	0	72	0	36×2	111×40×40
4	118×2	1435	3	9	36	72	1	36×2	111×40×40
5	118×2	1067	0	0	0	0	0	0	80×40×40
6	118×2	957	2	6	25	0	1	0	83×40×40

Все исследуемые системы включали два слоя нормального октана, один водный слой и два монослоя молекул ПАВ (рисунок 4.9).



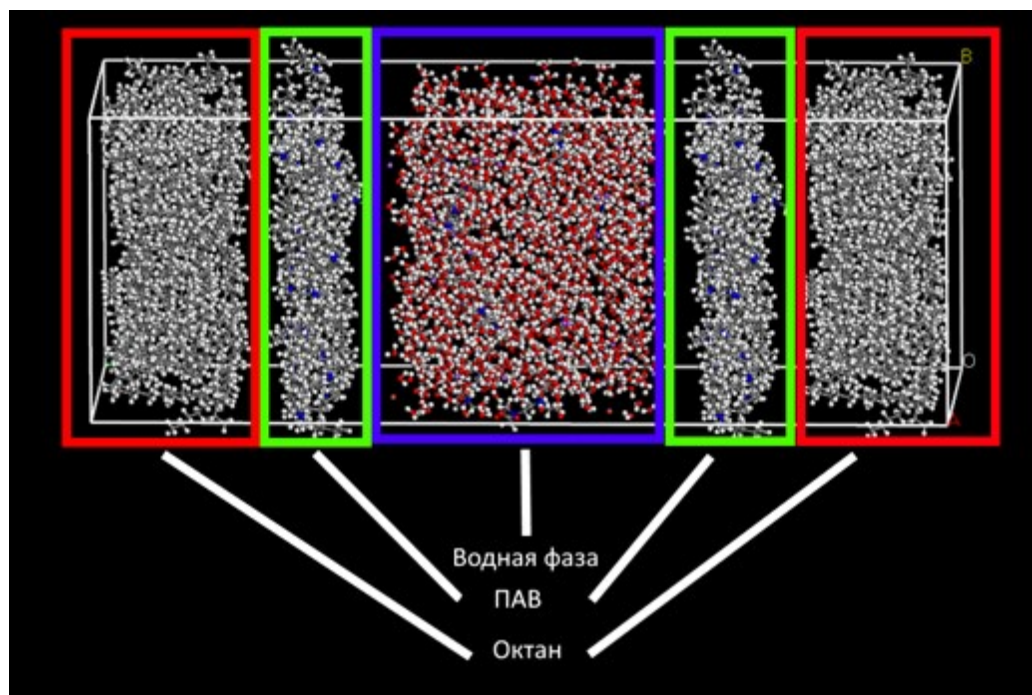


Рисунок 4.9 – Общий вид исследуемых систем

Два слоя октана во всех случаях включали только молекулы нормального октана. Плотность слоя при его создании задавалась равной  $0,702 \text{ г/см}^3$ . Водный слой включал в себя молекулы воды, и, при необходимости, ЭДТА<sup>2-</sup> и ЭДТА<sup>3-</sup> в соотношении 1:3 и одну молекулу полностью депротонированной ЛК. Если исследовался водный раствор ПАВ, плотность задавалась равной  $1,00 \text{ г/см}^3$ , если исследовалась хелатная композиция, плотность задавалась равной  $1,07 \text{ г/см}^3$ . Каждый слой ПАВ состоял из 36 молекул. Данное значение было выбрано, поскольку и ДТАБ и СДС занимают примерно  $44\text{-}48 \text{ \AA}^2$  на поверхности в монослое. В водную фазу добавлялись противоионы. В референсных системах монослоев ПАВ не было.

Каждый слой создавался по отдельности. Для каждого слоя проводилась геометрическая оптимизация, после чего они объединялись в «сэндвичную» структуру с последующей уже ее геометрической оптимизацией.

Для изучения распределения молекул и ионов в растворе и около межфазной поверхности, были проанализированы профили плотности вдоль оси Z. Профили для референсных систем без ПАВ приведены на рисунке 4.10.

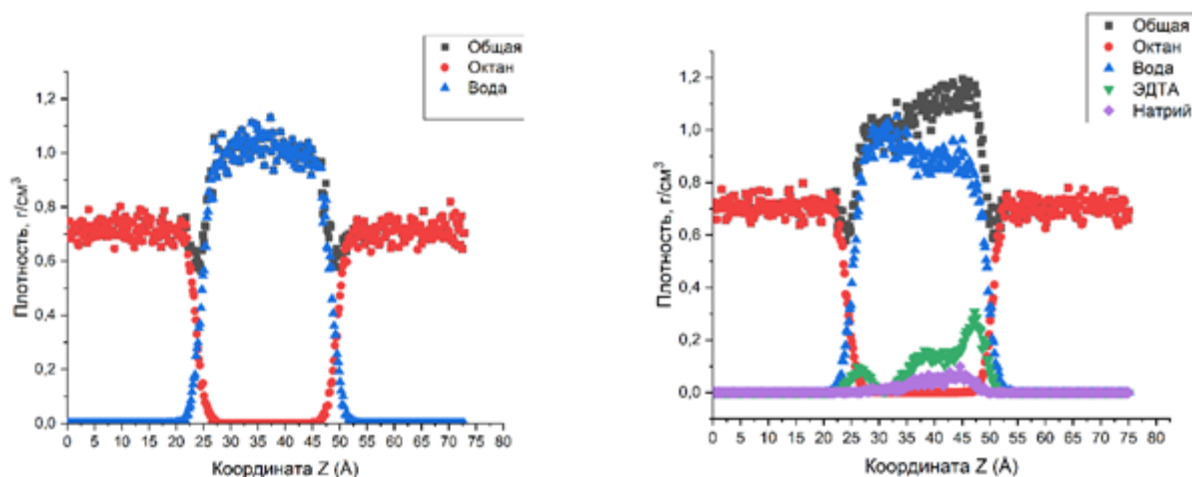


Рисунок 4.10 – Профили плотности для системы вода/октан (слева) и системы вода/хелат/октан (справа)

Можно заметить, что в обоих случаях вода и октан достигают своей объемной плотности. Средняя плотность воды –  $1,00 \text{ г/см}^3$ , хелатной композиции –  $1,06 \text{ г/см}^3$ , средняя плотность октана –  $0,706 \text{ г/см}^3$ . Эти значения близки к истинной плотности воды ( $0,99 \text{ г/см}^3$ ), октана ( $0,702 \text{ г/см}^3$ ) и хелатной композиции ( $1,069 \text{ г/см}^3$ ). Также можно заметить, что молекулы ЭДТА концентрируются вблизи межфазной границы. Это указывает на ее позитивную адсорбцию на поверхности вода-углеводород, что подтверждает экспериментальные результаты, демонстрирующие слабую поверхностную активность ЭДТА. Это также подтверждается данными по толщине межфазного слоя, вычисляемого с помощью правила «10-90». Согласно данному правилу, толщина межфазного слоя равна разнице в позициях, где плотность углеводорода составляет 10% и 90% от объемной. Для системы октан/вода толщина межфазного слоя составляет  $4,01 \text{ \AA}$  (хорошее совпадение с предыдущими результатами [199]), для системы с хелатным агентом –  $4,22 \text{ \AA}$ . Различные работы [200] показывают, что в системах одной и той же природы, более высокие значения толщины межфазного слоя ведут к более низкому МФН, что справедливо и для исследуемой системы, т.к. МФН при наличии хелатной композиции ниже.

На следующей стадии изучались профили плотности для ПАВ-содержащих систем. Полученные результаты приведены на рисунках 4.11 и 4.12.

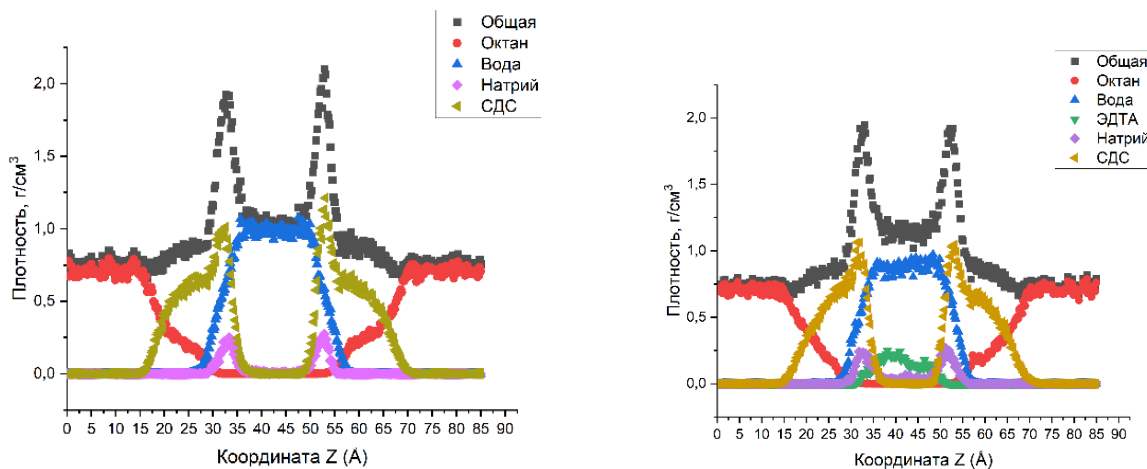


Рисунок 4.11 – Профили плотности для системы вода/СДС/октан (слева) и вода/хелат/СДС/октан (справа)

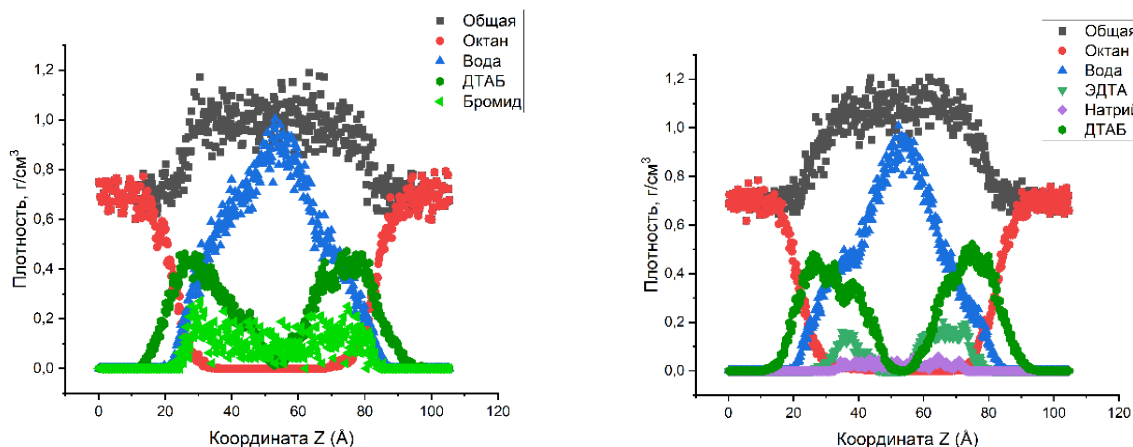


Рисунок 4.12 – Профили плотности для системы вода/ДТАБ/октан (слева) и вода/хелат/ДТАБ/октан (справа)

Система с ДТАБ была больших размеров, чем для случая с СДС, поскольку при более малых размерах симуляция вела к недостаточной плотности воды. Это было вызвано более глубоким проникновением ПАВ в водную фазу. При увеличении размеров системы с ДТАБ, как минимум одна «водная» точка достигает истинной объемной плотности.

Можно заметить, что оба ПАВ ожидаемо концентрируются на межфазной границе и формируют межфазный слой. В случае СДС, ионы натрия

концентрируются рядом с гидрофильными группами ПАВ, что происходит благодаря электростатическому притяжению. В случае с ДТАБ, концентрирования противоионов не наблюдается. Для изучения роли добавления хелатной композиции, была рассчитана толщина межфазного слоя по правилу «90-90», т.е. по разнице позиций, в которых октан и водная фаза достигают 90% своей объемной плотности. Результаты приведены в таблице 4.3. Значение толщины межфазного слоя после добавления ПАВ намного выше, чем в случае «чистых» систем, что указывает на то, что снижение МФН происходит в первую очередь из-за адсорбции ПАВ на поверхности. Значения межфазной толщины для одного ПАВ также увеличиваются при добавлении хелатной композиции, что также согласуется с более низкими значениями МФН. При этом в случае ДТАБ толщина межфазного слоя выше, чем в случае СДС, что, по всей видимости, связано с природой ДТАБ и его более глубоким проникновением в водную фазу.

Таблица 4.3 – Толщина межфазного слоя в исследуемых системах

ПАВ	Раствор	Толщина межфазного слоя, Å
СДС	Вода	18,18
	ПАВ-хелатная композиция	19,98
ДТАБ	Вода	31,43
	ПАВ-хелатная композиция	32,59

Вторым направлением исследований являлось изучение закономерностей образования водородных связей. В данной работе вычислялось количество водородных связей между молекулами воды в изучаемых системах и между молекулами воды и молекулами ПАВ. Максимальная дистанция для водородной связи составляла  $2,5\text{Å}$ , минимальный угол донор-протон-акцептор составлял  $90^\circ$ . Поскольку исследуемые системы содержали разное число молекул воды, рассчитывалось число водородных связей на одну молекулу воды. В чистой системе «вода-октан» это значение составило  $1,85 \pm 0,02$ , в системе с добавлением хелатной композиции –  $1,74 \pm 0,02$ . Таким образом, добавление хелатной композиции разрушает структуру воды. Это поведение свойственно

высаливающим ионам [201], таким как  $\text{Cl}^-$ . Таким образом, можно предположить, что смесь ионов ЭДТА и ЛК является «высаливающей», чем объясняется снижение ККМ (таблица 4.1). После этого было вычислено число водородных связей на молекулу воды или молекулу ПАВ для ПАВ-содержащих систем. Полученные значения приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Количество водородных связей для исследуемых систем

ПАВ	Раствор	Число водородных связей на молекулу воды	Число водородных связей на молекулу ПАВ
СДС	Вода	$1,69 \pm 0,02$	$4,35 \pm 0,18$
	ПАВ-хелатная композиция	$1,59 \pm 0,02$	$3,89 \pm 0,13$
ДТАБ	Вода	$1,62 \pm 0,01$	0
	ПАВ-хелатная композиция	$1,50 \pm 0,014$	0

Можно заметить, что тренд снижения числа водородных связей при добавлении хелатной композиции сохраняется и для молекул воды, и для молекул СДС. Между ДТАБ и водой водородных связей нет, что объясняется структурой ПАВ: он содержит три метильные группы в гидрофильной группе, что создает пространственные затруднения для подхода воды к атому азота. В случае СДС снижение гидратации при введении хелатной композиции может быть обусловлено высокой гидратацией ЭДТА, которая связывает молекулы воды, делая их недоступными для гидратации групп ПАВ. Данное явление (дегидратация гидрофильной группы ПАВ) и может быть причиной снижения МФН при добавлении хелатной композиции: увеличивается плотность упаковки ПАВ в межфазном слое, снижается площадь, занимаемая одной молекулой на поверхности, увеличивается число адсорбированных молекул ПАВ на единицу площади. Тем не менее, дегидратация гидрофильной группы ПАВ может привести

к ее растворению в углеводородной фазе, что может снизить эффективность ПАВ при снижении МФН.

Для более детального изучения поведения ПАВ-хелатных систем на межфазной поверхности были изучены радиальные функции распределения (RDF). RDF являются полезным инструментом для изучения взаимодействий между молекулами на микроуровне. Математически RDF является функцией, отражающей вероятность нахождения определенного атома (атома, принадлежащего определенной функциональной группе) на определенном расстоянии от другого атома. В первую очередь были вычислены RDF между атомами кислорода/азота в гидрофильной группе ПАВ ( $O_{\text{СДС}}$  и  $N_{\text{ДТАБ}}$ ) и атомом кислорода в воде ( $O_w$ ). Полученные результаты приведены на рисунке 4.13.

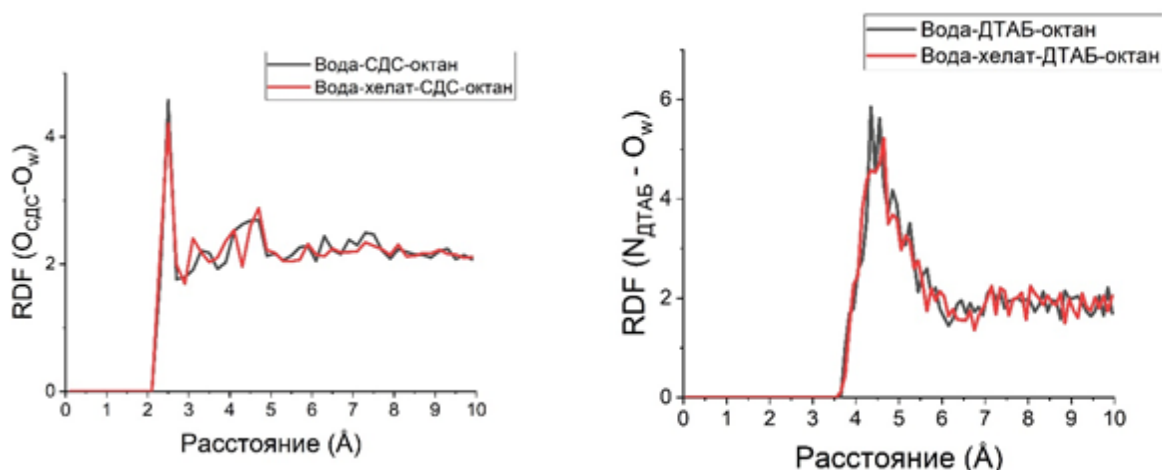


Рисунок 4.13 – RDF между атомами кислорода воды и атомами в гидрофильных группах ПАВ для СДС (слева) и ДТАБ (справа)

Для случая с СДС можно заметить первый пик на отметке  $2,38\text{Å}$ , что близко к длине водородной связи между гидрофильной группой и первым гидратационным слоем [202]. Тем не менее, высота пика снижается при добавлении хелатной композиции, что также согласуется с предположением о снижении гидратации ПАВ. Для ДТАБ первый пик находится на уровне  $4,35-4,65\text{Å}$ , что согласуется с предыдущими исследованиями [203]. Такое большое расстояние между атомом азота и водой также является причиной отсутствия водородных связей между водой и ПАВ. Тем не менее, и в этом случае проявляется снижение

вероятности нахождения воды на определенном расстоянии от ПАВ (снижение высоты первого пика) при добавлении хелатной композиции.

Изучение RDF между атомами в гидрофильных группах ПАВ (серы и азота для СДС и ДТАБ, соответственно, рисунок 4.14) указывает на бóльшую вероятность встретить соседний атом гидрофильной группы на более близком расстоянии при добавлении хелатной композиции, на что указывает сдвиг первого пика RDF влево. Это свидетельствует об увеличении плотности упаковки ПАВ в поверхностном слое.

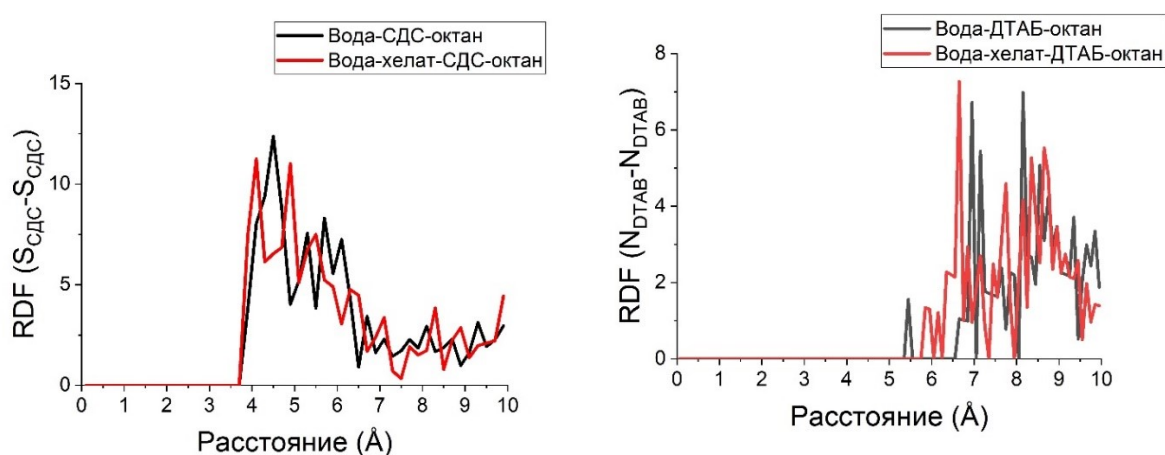


Рисунок 4.14 – RDF между атомами в гидрофильных группах ПАВ для СДС (слева) и ДТАБ (справа)

Можно заметить, что слой ДТАБ менее плотный, чем у СДС как при добавлении хелатной композиции, так и без нее, что может быть причиной более высоких значений МФН в случае ДТАБ. Данное явление также можно связать с более высоким значением толщины межфазного слоя (таблица 4.3).

Кроме того, причиной более высоких значений МФН ДТАБ может быть переход части ПАВ в углеводородную фазу. В случае с СДС можно заметить, что его молекулы удерживаются в поверхностном слое в результате взаимодействия с ЭДТА. На это указывает график RDF S<sub>CSDS</sub>-O<sub>ЭДТА</sub> с четко обозначенным пиком взаимодействия на расстоянии 3,5 Å (рисунок 4.15, слева). Сера в СДС имеет частично положительный заряд, тогда как кислород в карбоксильной группе ПАВ имеет частично отрицательный заряд, что указывает на электростатическую

природу взаимодействия. При этом для ДТАБ подобные взаимодействия отсутствуют (рисунок 4.15, справа) – RDF выглядит равномерно распределенным, а ЭДТА не может быть найден ближе, чем на расстоянии 4,20 Å от атома азота в ДТАБ.

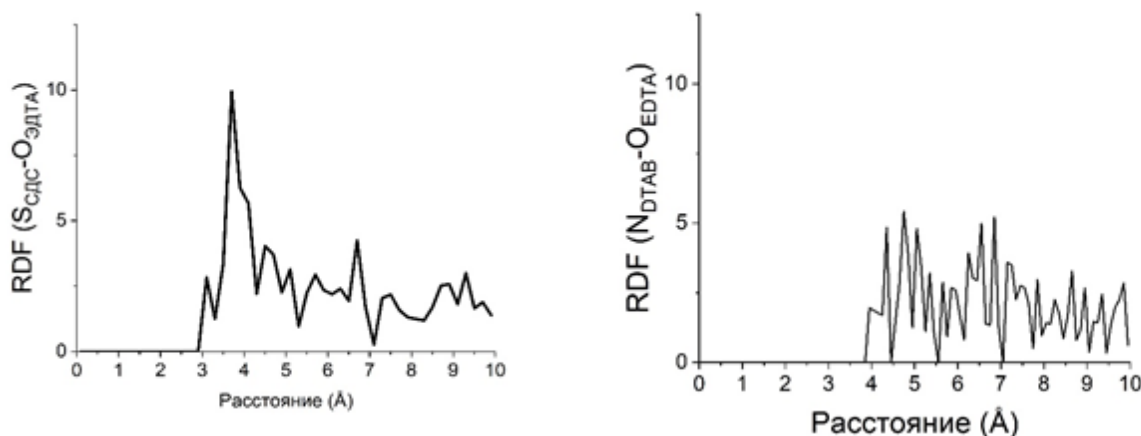


Рисунок 4.15 – RDF между O<sub>ЭДТА</sub> и атомами в гидрофильных группах для СДС (слева) и ДТАБ (справа)

Таким образом, причинами снижения МФН при добавлении хелатной композиции к КПАВ и АПАВ являются ее высаливающее действие и снижение гидратации гидрофильных групп ПАВ, что приводит к увеличению плотности упаковки и увеличению количества адсорбированных молекул ПАВ на межфазной границе. Для АПАВ дополнительно наблюдается взаимодействие с ЭДТА, которое приводит к удержанию молекул ПАВ вблизи межфазной границы и ингибированию перехода их в углеводородную фазу. Это обстоятельство также объясняет то, что при добавлении хелатной композиции к амфолитным ПАВ не происходит изменения межфазного натяжения: их устойчивость к высаливанию довольно давно известна и неоднократно описана в литературе [204, 205].

Для проведения дальнейших экспериментов были выбраны ПАВ-хелатные композиции с добавлением ПАВ с различным поведением при введении хелатной композиции. Были выбраны составы на основе СДС, ЦТАБ, АО1218.30 и ЦПБ с концентрацией 0,05%, т.е. с концентрацией, заведомо большей чем ККМ данных



ПАВ в ПАВ-хелатной композиции (см. рисунки 4.1 – 4.5), что является условием для формулирования эффективных технологических жидкостей [206].

#### **4.2 Влияние хелатных композиций с добавлением поверхностно-активных веществ на смачиваемость карбонатной породы**

Вопрос влияния изменения смачиваемости породы на эффективность мероприятий по интенсификации остается актуальным и сравнительно малоизученным. Согласно данным иностранных исследователей, эффективность обработки повышается, если порода изначально гидрофильна [207] и остается таковой после обработки [124, 208]. Это имеет под собой рациональные основания: общеизвестно, что при одинаковой структуре порового пространства и при одинаковой флюидонасыщенности, фазовая проницаемость по нефти выше в условиях гидрофильного коллектора [209]. Тем не менее, в отечественной литературе [210, 211], наоборот, указывается на необходимость гидрофобизации ПЗП после обработки. Положительный эффект от гидрофобизации достигается за счет удаления рыхлосвязанной воды, т.е. общего снижения водонасыщенности и увеличения из-за этого фазовой проницаемости по нефти.

В данной работе гидрофилизация карбонатной породы рассматривается как условие более эффективного воздействия хелатной композицией на нефтенасыщенный пласт [190, 212]. Основной причиной этого является необходимость доступа растворяющего реагента к поверхности породы [207], что в условиях изначально гидрофобных карбонатных коллекторов может обеспечиваться за счет удаления пленки адсорбированных компонентов нефти, то есть, за счет гидрофилизации. Кроме того, поскольку результатом интенсификации добычи является образование червоточин, характерный радиус которых составляет несколько миллиметров [213], предполагается, что в каналах такого радиуса капиллярные эффекты, которые мешали бы эффективному удалению водного состава после окончания обработки, практически не будут проявляться по сравнению с поровыми каналами, имеющими радиус порядка нескольких микрон.

Наконец, по данным канадских исследователей, гидрофобность стенки каналов и червоточин может приводить к образованию устойчивых эмульсий в них [214].

Смачиваемость породы определялась прямым методом (методика 2.2.10) – измерением угла смачивания на пластинке исландского шпата, конечным результатом в данном случае является значение контактного угла. Использовался также косвенный метод (методика 2.2.9) – сравнение кинетики пропитки порошка дезинтегрированной породы водой и *n*-октаном, результатом применения данного метода является коэффициент  $R$ , численно представляющий собой отношение работы адгезии *n*-октана и воды к поверхности породы. Значения  $R > 1$  указывают на гидрофобность породы, значения  $R < 1$  указывает на ее гидрофильность. Таким образом, отношение  $R/R_0 < 1$ , где  $R_0$  и  $R$  – значение коэффициента для породы до и после обработки ПАВ-содержащей композицией, соответственно, указывает на изменение смачиваемости в сторону гидрофильности. Кроме того, использовалась экспресс-методика, основанная на сравнении массы впитанной воды и углеводорода. Ее результатом является отношение  $G_{вода}/G_{октан}$ , т.е. чем выше данное значение, тем более гидрофильной является порода. Применение совокупности данных методов позволяет всесторонне оценить изменение смачиваемости породы и минимизировать влияние неоднородности ее поверхности.

С целью унификации условий для изучения изменения смачиваемости при воздействии ПАВ-хелатными композициями и выбора наилучшей из них, исследовались модельные образцы карбонатной породы, представляющие собой исландский шпат и мрамор, химически представляющие собой карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ). Исландский шпат использовался в виде пластинок с размерами около  $50 \times 50 \times 10$  мм, мрамор использовался в виде порошка фракцией 0,2-0,5 мм. Образцы породы гидрофобизировались растворами стеариновой кислоты в углеводородных растворителях (методика 2.2.7). В этом случае все множество взаимодействий между нефтяными компонентами и карбонатной породой [153] (полярные взаимодействия, поверхностное осаждение, кислотно-основное взаимодействие, ионное связывание) сводится только к ионному связыванию между стеарат-ионом

и положительно заряженными центрами Са в кристаллической решетке кальцита. Показатель  $R$  породы до гидрофобизации стеариновой кислотой составил 0,36 (сильная гидрофильность), после гидрофобизации он составил 84-336 (сильная гидрофобность), угол смачивания увеличился с 40-50° до 80-115°, соотношение  $G_{\text{вода}}/G_{\text{октан}}$  до гидрофобизации составило 1,47, после – 0,20. Все это указывает на успешное прохождение гидрофобизации. В эксперименте образцы породы обрабатывались ПАВ-хелатными композициями и растворами ПАВ в дистиллированной воде в течение трех часов при комнатной температуре и при 120°C (при давлении 2 МПа).

Полученные результаты по измерению угла смачивания приведены на рисунках 4.16 и 4.17, по оценке кинетики впитывания – на рисунках 4.18 и 4.19, по экспресс-методике – на рисунках 4.20 и 4.21

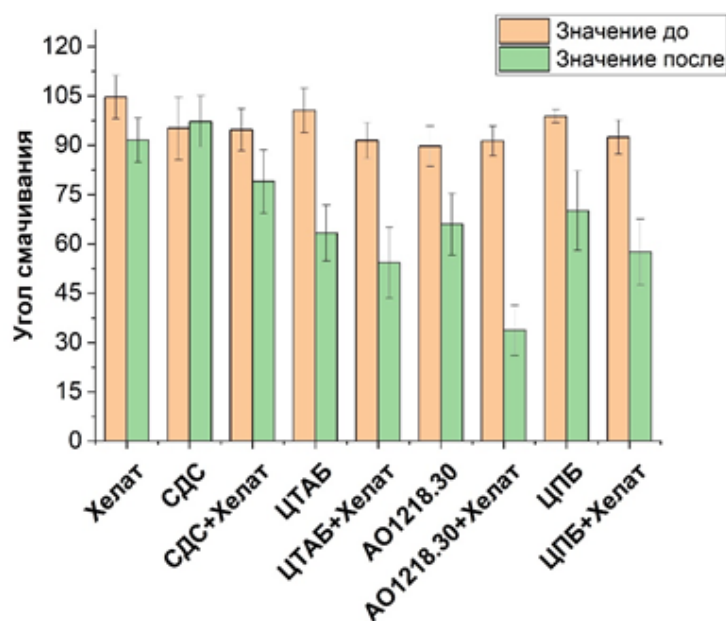


Рисунок 4.16 – Углы смачивания до и после обработки при 25°C

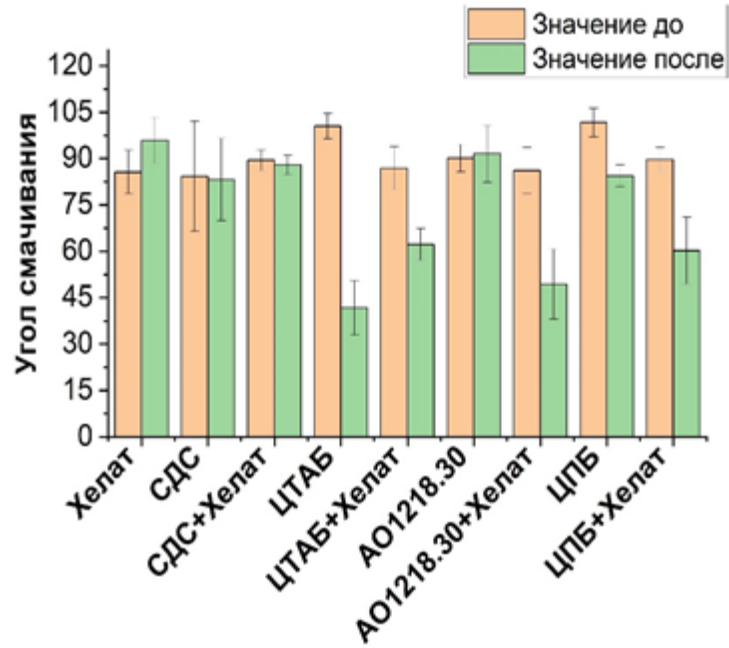


Рисунок 4.17 – Углы смачивания до и после обработки при 120°C

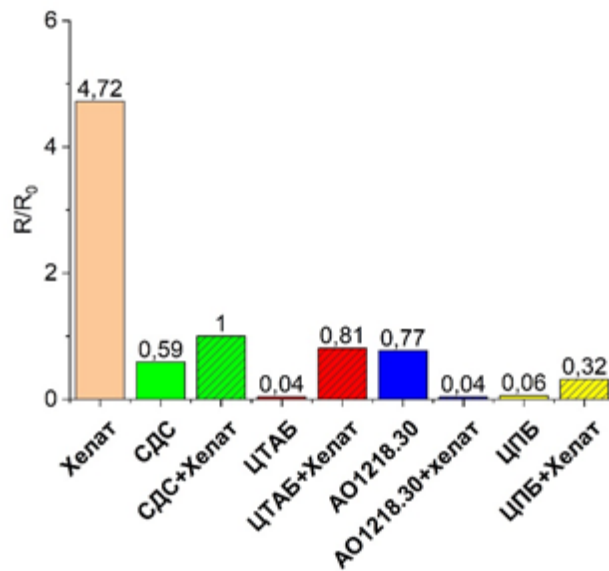


Рисунок 4.18 – Показатель  $R/R_0$  при обработке породы при 25°C

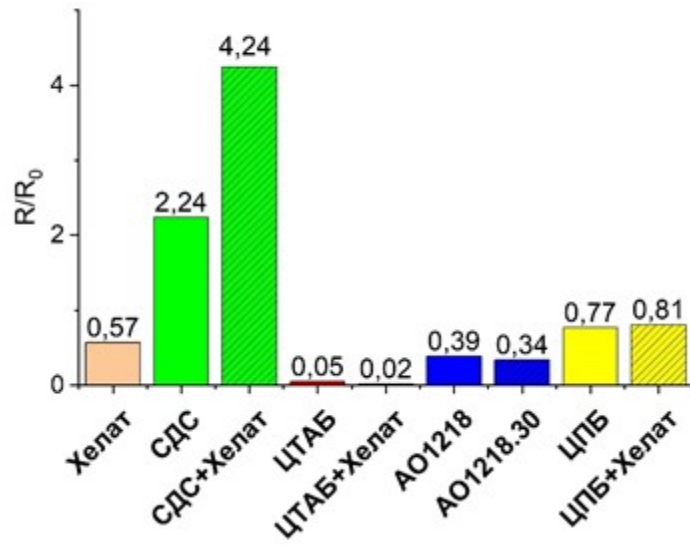


Рисунок 4.19 – Показатель  $R/R_0$  при обработке породы при  $120^\circ\text{C}$

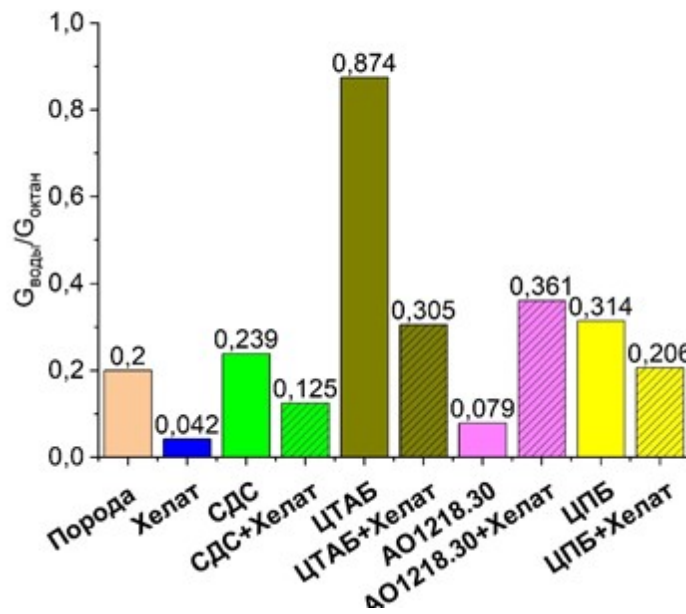


Рисунок 4.20 – Показатель  $G_{\text{вода}}/G_{\text{октан}}$  при обработке породы при  $25^\circ\text{C}$

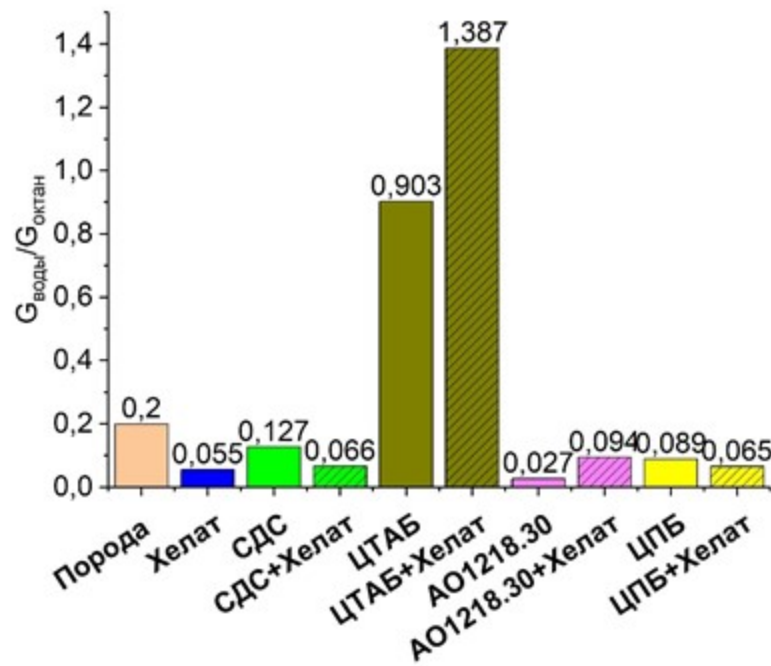


Рисунок 4.21 – Показатель  $G_{\text{воды}}/G_{\text{октан}}$  при обработке породы при 25°C

Все три методики демонстрируют схожие тренды по изменению смачиваемости, но присутствуют выбивающиеся точки. Так, например, наблюдается расхождение по оценке действия водного раствора АО1218.30 при 120°C (согласно изменению угла смачивания и интегральному значению впитавшихся флюидов – изменения смачиваемости почти не происходит, согласно кинетике пропитки – оно происходит в сторону увеличения гидрофильности). Подобный разброс можно объяснить неоднородной природой смачиваемости, а также различием в сущности методов. Так, например, экспресс-методика, основывающаяся на интегральной массе впитавшейся жидкости, характеризует термодинамические, равновесные параметры системы, тогда как метод кинетики пропитки, характеризует смачиваемость породы со стороны кинетических позиций – скорости распространения жидкости. Закономерности, обсуждаемые в настоящей работе, были получены как минимум в двух из трех методов.

Применение хелатной композиции без ПАВ не ведет к изменению смачиваемости (результаты, полученные по разным методикам, незначительно отличаются друг от друга как в сторону гидрофобности, так и в сторону

гидрофильности) Подобное явление не согласуется с результатами, приведенными в литературе, где хелатные реагенты эффективно изменяют смачиваемость в сторону гидрофильности [13, 155, 156]. Основной причиной этого изменения обычно считается удаление ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и последующее увеличение отрицательного заряда поверхности с последующей самопроизвольной десорбцией отрицательно заряженных адсорбированных нефтяных компонентов [154]. Сама по себе диссоциированная форма ЭДТА не способна удалять адсорбированные стеарат-ионы ввиду одноименности зарядов. Тем не менее, необходимо отметить несколько обстоятельств, отличающих настоящую работу: малые времена контакта составов с породой (3 часа, тогда как обычно длительность экспериментов составляет дни и месяцы), нейтральное значение рН композиции (обычно исследуются основные растворы хелатных реагентов), применение породы, гидрофобизированной стеариновой кислотой, а не нефтью, т.е. сведение множества механизмов взаимодействия нефти и породы к основному - ионному взаимодействию. Таким образом, отсутствие изменения смачиваемости объясняется, во-первых, отсутствием какого-либо электростатического взаимодействия между ионами ЭДТА/лимонной кислоты и стеарат-ионами, во-вторых, отсутствием ионизации стеариновой кислоты, которое происходит при основных значениях рН, и, в-третьих, малым временем контакта, которое не позволяет хелатному реагенту подойти к экранированной поверхности через слой адсорбированного вещества и удалить ионы  $\text{Ca}^{2+}$ .

Для растворов, содержащих СДС, при  $25^\circ\text{C}$  наблюдается слабая гидрофилизация, для  $120^\circ\text{C}$  же происходит явная гидрофобизация. При  $25^\circ\text{C}$ , по всей видимости, происходит отмыв избыточной стеариновой кислоты с поверхности породы, что и обуславливает некоторую гидрофилизацию. При  $120^\circ\text{C}$  же наблюдается обратный эффект, то есть, еще большая гидрофобизация изначально гидрофобной породы, при этом, в присутствии хелатной композиции, степень гидрофобизации выше. Исходя из ряда литературных данных можно предположить, что данное явление связано с увеличением адсорбции данного ПАВ на поверхности при  $120^\circ\text{C}$ . Во-первых, известно, что адсорбция неорганических

сульфатов на карбонатной породе усиливается с увеличением температуры, исходя из чего можно предположить увеличение адсорбции органического додецилсульфата натрия с увеличением температуры ввиду химического сходства с сульфат-ионами [215]. Во-вторых, известно [216], что увеличение минерализации приводит к увеличению адсорбции СДС, при том, что ранее (Раздел 4.1) было показано, что введение хелатного реагента имеет высаливающий эффект по отношению к ПАВ, что эквивалентно увеличению минерализации. В-третьих, наибольшая адсорбция для СДС, согласно литературе, наблюдается на поверхности, уже изначально покрытой гидрофобной пленкой, как в исследуемом случае [217]. Эти три фактора обуславливают гидрофобизацию поверхности в случае высоких температур.

Применение всех оставшихся ПАВ (ЦТАБ, ЦПБ и АО1218.30) в той или иной степени в любых условиях и в любых растворах приводит к гидрофилизации породы. Рассматривая эффект от КПАВ, можно заметить более высокую эффективность ЦТАБ по сравнению с ЦПБ вне зависимости от наличия в растворе молекул хелатного реагента. Ранее было показано [218], что эффективность изменения смачиваемости карбонатной поверхности с помощью КПАВ определяется взаимодействием карбоксильной группы адсорбированного соединения с положительно заряженной четвертичной аммониевой группой ПАВ, т.е. образованием ионной пары с дальнейшей солубилизацией стеарат-ионов в мицеллах. Для молекул ЦТАБ характерен больший коэффициент  $\log P$ , т.е. коэффициент разделения вещества между водой и октанолом, служащий мерой гидрофобности (1,86 против 1,63 [219]), что указывает на более высокую склонность к гидрофобному взаимодействию со стеарат-ионами, что увеличивает их солубилизацию в мицеллах. С учетом того факта, что с увеличением температуры, разница между эффективностью ЦПБ и ЦТАБ становится более высокой, а с увеличением температуры снижается число мицелл и их степень агрегации, именно стадия солубилизации стеарат-ионов в данном случае определяет степень изменения смачиваемости. В случае ПАВ-хелатных



композиций причиной более низкой эффективности составов с добавкой ЦПБ также может служить деградация данного ПАВ, обсуждаемая ранее.

Интересно отследить влияние присутствия хелатной композиции на изменение смачиваемости в случае КПАВ. При 25°C действие водного раствора ПАВ эффективнее, тогда как при 120°C гидрофилизация эффективнее происходит в присутствии ПАВ-хелатной композиции. Причиной сниженной эффективности ПАВ-хелатной композиции на основе КПАВ по сравнению с чистым ПАВ при 25°C может являться электростатическое экранирование взаимодействия положительно заряженного ПАВ с адсорбированным стеарат-ионом за счет отрицательно заряженных карбоксильных групп ЭДТА и ЛК. При высоких же температурах эффект экранирования проявляется не столь сильно из-за термических колебаний, препятствующих устойчивым электростатическим взаимодействиям, что позволяет наиболее полно удалять стеариновую кислоту за счет образования ионной пары. Исходя из основных физико-химических процессов на поверхности, можно сформулировать возможный механизм усиления изменения смачиваемости при обработке породы ПАВ-хелатной композицией при 120°C (рисунок 4.22). На первой стадии происходит образование ионной пары КПАВ со стеариновой кислотой (рисунок 4.22а). На второй стадии (4.22б) происходят десорбция ионной пары и ее диффузия в объем с дальнейшей солюбилизацией стеарат-иона в мицеллах ПАВ. На третьей стадии (рисунок 4.22в) происходит акт реакции поверхностного комплексообразования с участием ЭДТА на освобожденном от стеарат-ионов участке поверхности (в полном виде - рисунок 1.2) с удалением иона  $\text{Ca}^{2+}$ . Наконец, после удаления положительно заряженного иона  $\text{Ca}^{2+}$  происходит самопроизвольная десорбция отрицательно заряженного стеарат-иона ввиду увеличившегося отрицательного заряда поверхности (рисунок 4.22г).

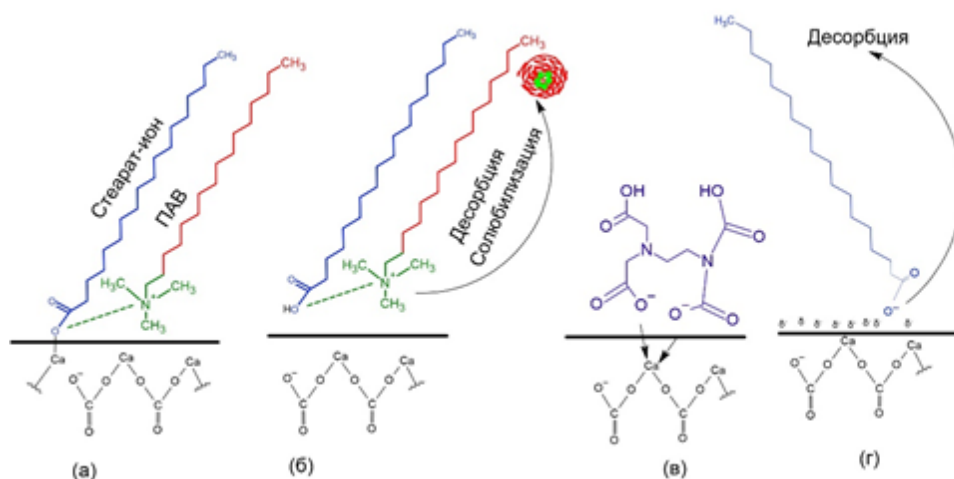


Рисунок 4.22 – Механизм взаимного усиления ПАВ и хелатной композиции при гидрофилизации породы. Расшифровка каждой стадии приведена в тексте

Амфолитное ПАВ АО1218.30 при 25°С гидрофилизует породу хуже, чем ЦТАБ и ЦПБ и хуже, чем ЦТАБ при 120°С. Причиной этому может служить наличие в его гидрофильной группе кроме положительного заряда, образующего ионную пару со стеарат-ионом, еще и отрицательного заряда, препятствующего этому. Тем не менее, в ПАВ-хелатной композиции данный ПАВ демонстрирует высокую активность и взаимное усиление с хелатной композицией как при высокой, так и при низкой температурах. Причиной повышенной активности при низкой температуре по сравнению с водным раствором ПАВ может быть отсутствие экранирования взаимодействия гидрофильной группы ПАВ со стеарат-ионом со стороны отрицательно заряженного хелатного реагента ввиду наличия в гидрофильной группе ПАВ сразу двух зарядов, причины активности при повышенной температуре аналогичны таковым у КПАВ. Возможный механизм взаимного усиления данного амфолитного ПАВ и хелатной композиции аналогичен таковому для КПАВ.

Таким образом, эффективной гидрофилизацией по отношению к гидрофобной карбонатной породе в ПАВ-хелатной композиции характеризуются КПАВ и амфолитный ПАВ АО1218.30. При этом эффективная гидрофилизация при любых условиях наблюдается для смеси ПАВ-хелатной композиции на основе

амфолитного ПАВ АО1218.30, но не наблюдается для обоих КПАВ. Кроме того, КПАВ содержат в себе галогенид-анион, который может отрицательно повлиять на процессы нефтепереработки. Исходя из этого, для дальнейших исследований была выбрана ПАВ-хелатная система, включающая в себя 0,05% масс. АО1218.30.

На следующем этапе проводился эксперимент по гидрофилизации карбонатной породы из нефтяного пласта одного из российских месторождений. Данная порода, по данным рентгенофазового анализа, включала в себя 96,8% масс. доломита, 1,9% кальцита и 1,3% кварца. Показатель  $R$  для данной дезинтегрированной породы составил 0,73, что указывает на ее гидрофильность, поэтому, с целью приближения к пластовому состоянию, порошок этого месторождения состаривался в нефти этого же месторождения (методика 2.2.7). Свойства нефти приведены в таблице 2.4.

После всех процедур по состариванию, значение  $R$  увеличилось до 1,62, что указывает на прохождение процесса гидрофобизации. Состаренный порошок обрабатывался ПАВ-хелатной композицией на основе АО1218.30, водным раствором данного ПАВ в концентрации 0,05% масс. и хелатной композицией без ПАВ при 25°C и 120°C (2 МПа). Полученные результаты приведены в таблице 4.5

Таблица 4.5 – Смачиваемость карбонатной породы после обработки различными составами (методика 2.2.9)

Показатель $R$	Обработка при 25°C	Обработка при 120°C
До состаривания	0,73	
После состаривания	1,62	
Обработка хелатом	0,47	0,39
Обработка хелатом с ПАВ	0,89	0,51
Обработка ПАВ	2,45	1,13

Обработка породы водным раствором ПАВ при 25°C не приводит к заметному изменению ее смачиваемости, что близко к результату, полученному при данной температуре для модельных образцов. При температуре 120°C ПАВ

приводит к увеличению гидрофильности, впрочем, не к столь значительному, как при обработке хелатными композициями.

Самым большим отличием от модельных экспериментов является способность хелатной композиции без ПАВ изменять смачиваемость поверхности. Судя по всему, хелатный реагент способен удалять с поверхности породы нефтяные компоненты, которые взаимодействуют с ней за счет полярных, кислотно-основных взаимодействий или за счет осаждения, но не способен удалить компоненты, которые взаимодействуют за счет чисто ионных связей. Стоит отметить, что хелатная композиция с ПАВ и без ПАВ демонстрируют близкие эффективности по изменению смачиваемости породы при обеих температурах, переводя ее в гидрофильное состояние, что указывает на применимость данной ПАВ-хелатной композиции, так как негативные эффекты изменения смачиваемости от введения ПАВ отсутствуют.

Кроме того, было проведено сравнительное исследование растворяющей способности, динамики растворения и гидрофилизующей способности данной ПАВ-хелатной композиции и ПАВ-солянокислотной композиции с добавкой 0,5 % массовых ПАВ «Нефтенол СК» (12% масс.) по отношению к образцу гидрофобного карбонатного керна одного из российских месторождений при пластовой температуре - 70°C. Полученные результаты приведены на рисунке 4.23.

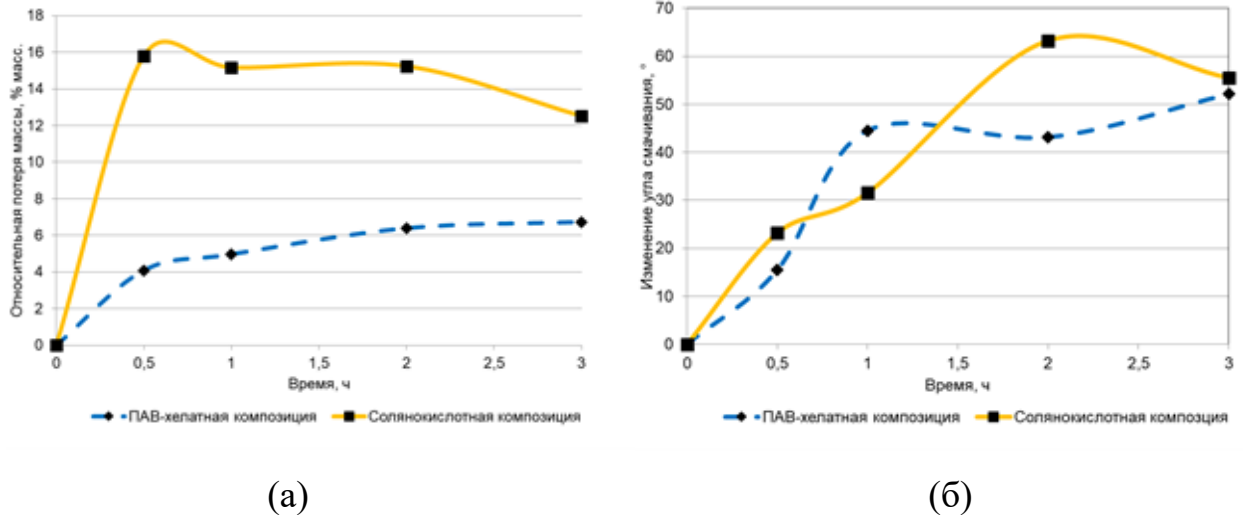


Рисунок 4.23 – Сравнение результатов воздействия на гидрофобные карбонатные керны: а – относительная потеря массы во времени, б – изменение угла смачивания во времени

Полученные результаты демонстрируют, что полученная ПАВ-хелатная композиция, несмотря на в 10 раз меньшую концентрацию ПАВ, чем в солянокислотной композиции, способна эффективно гидрофилизировать породу начиная с первых минут обработки. Показано также, чем если солянокислотная композиция перестает растворять породу уже в течение первых 30 минут, то ПАВ-хелатная композиция медленно растворяет породу в течение 3 часов, что указывает на пролонгированность ее действия. Таким образом, продемонстрированы основные преимущества ПАВ-хелатной композиции на образце керна.

Влияние изменения смачиваемости на удельную растворяющую способность хелатной композиции исследовалось на кубических образцах мрамора, гидрофобизированных стеариновой кислотой, растворение образцов проводится в течение 3 часов по методике 2.2.3. Удельная растворяющая способность рассчитывается по формуле 3.2. Полученные результаты приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Удельная растворяющая способность хелатных композиций по отношению к мрамору

Образец	Удельная растворяющая способность, г/г	
	25°C	120°C
Гидрофильный образец, состав без ПАВ	0,057	0,084
Гидрофобный образец, состав без ПАВ	0,029	0,018
Гидрофобный образец, состав с ПАВ	0,050	0,086

Можно видеть, что удельная растворяющая способность хелатной композиции без ПАВ по отношению к гидрофобному мрамору в 2-5 раз ниже, чем к негидрофобизированному. Интересно отметить, что после растворения при температуре 120°C на поверхности гидрофобизированного образца образуются каверны (рисунок 4.24) – участки преимущественного протекания реакции, на которых, по всей видимости, стеариновая кислота адсорбировалась в меньшей степени. Остальная площадь поверхности была экранирована стеарат-ионами от воздействия хелатного реагента.



Рисунок 4.24 – Образование структур растворения на поверхности гидрофобных образцов мрамора при обработке хелатной композицией без ПАВ

При обработке гидрофобизированных кубиков ПАВ-хелатной композицией, удельная растворяющая способность увеличивается до значений, близких к

значениям, полученным при растворении негидрофобизированной породы, т.е. эффект экранирования поверхности адсорбированной стеариновой кислотой полностью нивелируется за счет добавления 0,05% ПАВ. Можно предположить, что это происходит за счет десорбции стеариновой кислоты, поскольку применение ПАВ-хелатной композиции приводит к гидрофилизации поверхности образцов (таблица 4.7), в отличие от композиции без ПАВ. Увеличение растворяющей способности может позволить снизить количество реагента, закачиваемого в пласт, что является дополнительным достоинством состава, помимо прочих положительных эффектов от гидрофилизации породы, описанных в начале раздела.

Таблица 4.7 – Угол смачивания гидрофобных образцов мрамора до и после обработки ПАВ-хелатным составом

Образец	Угол смачивания, °	
	25°C	120°C
Контрольный образец, гидрофильный	57,11±7,19	
Контрольный образец, гидрофобный	82,17±5,80	
Гидрофобный образец, после обработки составом без ПАВ	77,52±4.10	98,34±4.73
Гидрофобный образец, после обработки составом с ПАВ	35,48±5.05	27,83±4.14

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что добавление ПАВ АО1218.30, представляющего собой смесь диметилалкиламинооксид  $C_{12}-C_{18}$  в концентрации 0,05% масс. к хелатной композиции, приводит к гидрофилизации поверхности карбонатной породы, гидрофобизированной нефтяными компонентами. Таким образом, за счет возможного изменения смачиваемости в сторону гидрофилизации поверхности и увеличения растворяющей способности, данное ПАВ было выбрано как оптимальная добавка.

### 4.3 Межфазные процессы на границе раздела фаз нефти и хелатной композиции в различных условиях контакта

Совместимость интенсифицирующего состава с нефтью, а именно отсутствие образования стойких нефтекислотных эмульсий и асфальтеновых осадков является одной из важных характеристик кислотных составов. Соляная кислота далеко не всегда совместима с нефтью ввиду своей агрессивности по отношению к высокомолекулярным нефтяным компонентам [220, 221]. Данная проблема усиливается в присутствии ионов железа (III) и, что особенно важно в настоящей работе, при высокотемпературных условиях, в связи с чем необходимо исследование совместимости разработанной ПАВ-хелатной композиции с нефтью [222]. В данной работе проводилось определение совместимости дегазированной нефти одного из месторождений России (основные свойства приведены в таблице 2.4) с хелатной композицией и HCl в концентрации 15% масс, содержащей 5000 ppm ионов  $Fe^{3+}$ . Нефти данного месторождения являются крайне чувствительными к соляной кислоте [223]. Исследования проводились методом «bottle-test» при 25 и 80°C с составами, содержащими и не содержащими ПАВ. Полученные результаты приведены в таблицах 4.8 – 4.9, а также на рисунках 4.25 – 4.26

Таблица 4.8 – Результаты эксперимента по совместимости при 80°C

Состав	Кислота:нефть	5 минут	10 минут	30 минут	Сито
15%HCl	3:1	0	0	0	Шлам
	1:1	0	0	0	Большое количество шлама
	1:3	0	0	0	Полужидкий шлам
15%HCl + ПАВ	3:1	0	0	0	Вязкая эмульсия
	1:1	100	100	100	Вязкая эмульсия
	1:3	100	100	100	Шлам
Хелатная композиция без ПАВ	3:1	100	100	100	Чисто
	1:1	100	100	100	Чисто
	1:3	100	100	100	Чисто



Продолжение таблицы 4.8

Хелатная композиция + ПАВ	3:1	100	100	100	Чисто
	1:1	100	100	100	Чисто
	1:3	100	100	100	Чисто

Таблица 4.9 – Результаты эксперимента по совместимости при 25°C

Состав	Кислота:нефть	5 минут	10 минут	30 минут	Сито
15%HCl	3:1	0	0	0	Шлам
	1:1	0	0	0	Шлам
	1:3	0	0	0	Шлам
15%HCl + ПАВ	3:1	0	0	0	Вязкая эмульсия
	1:1	100	100	100	Вязкая эмульсия
	1:3	100	100	100	Шлам
Хелатная композиция без ПАВ	3:1	100	100	100	Чисто
	1:1	100	100	100	Чисто
	1:3	100	100	100	Чисто
Хелатная композиция + ПАВ	3:1	100	100	100	Чисто
	1:1	100	100	100	Чисто
	1:3	100	100	100	Чисто



Рисунок 4.25 – Осадки, получаемые на сите при смешении нефти с 15%HCl: (а) 1:1, без ПАВ, 80°C, (б) 1:1, с ПАВ, 25°C



Рисунок 4.26 – Вид сита при смешении нефти с хелатной композицией: (а) 1:1, без ПАВ, 80°С, (б) 1:1, с ПАВ, 25°С

Можно заметить, что закономерности совместимости нефти с интенсифицирующими составами разной природы, имеющие место при 80°С, в целом сохраняются и при 25°С. К их числу относится быстрый и полный распад водонефтяной смеси с хелатной композицией (с ПАВ и без ПАВ) и с 15% масс. соляной кислотой, содержащей ПАВ, а также полное отсутствие разделения эмульсии в случае соляной кислоты без ПАВ. Кроме того, смесь нефти с хелатной композицией быстро и полностью фильтруется через сито 100 меш, тогда как смесь с соляной кислотой образует нефилтрующий осадок или эмульсию. В отсутствие ПАВ в соляной кислоте вся нефть переходит в вязкую, пастообразную массу – шлам, при наличии ПАВ количество шлама меньше, и сам он имеет более жидкую консистенцию. На рисунке 4.27 приведено микроскопическое изображение шлама (рисунок 4.25а). Она представляет собой вязкую эмульсию (заметны капли воды), по всей видимости, стабилизированную черными коллоидно-нестабильными составляющими нефти (обозначено красным). Данный эксперимент показывает, что закономерности совместимости данной нефти и интенсифицирующего состава, полученные при 25°С и 80°С, в целом совпадают, в связи с чем последующие эксперименты проводились при 25°С.



Рисунок 4.27 – Микроизображение шлама (рисунок 4.24, а). Красным обозначены черные включения

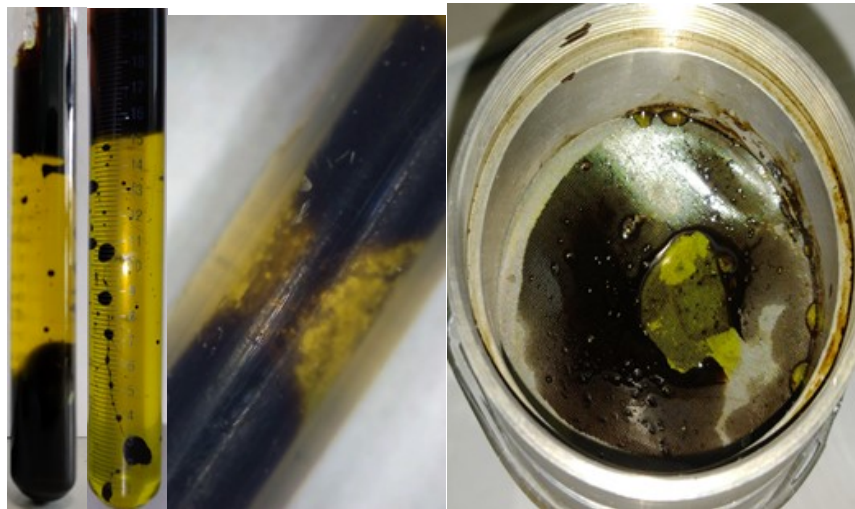
Фактически, в методе «bottle-test» контакт нефти и кислоты происходит лишь в течение короткого времени встряхивания – 30 секунд, после чего флюиды в подавляющем большинстве случаев разделяются, а устанавливаемая площадь контакта ограничивается шириной сосуда и диспергированными каплями, не успевшими сепарироваться. В пластовых условиях же флюиды находятся в постоянном движении относительно друг друга. В связи с этим, чтобы изучить влияние потока на межфазное взаимодействие флюидов без учета влияния сужений на пути потока, были проведены эксперименты в гидрофобном прозрачном капилляре (методика 2.2.13) [224].

Полученные результаты для HCl приведены на рисунках 4.28 – 4.30, для хелатной композиции на рисунках 4.31 – 4.32.



(a) (б) (в)

Рисунок 4.28 – Совместимость 15% HCl с нефтью: (а) – пробирка сразу после завершения эксперимента, (б) – пробирка после полного разделения (30 минут), (в) – сито после пролития водонефтяной смеси



(a) (б) (в) (г)

Рисунок 4.29 – Совместимость 15% HCl с ПАВ с нефтью. (а) – пробирка сразу после завершения эксперимента, (б) – пробирка после полного разделения (30 минут), (в) – фотография капилляра, (г) – сито после пролития водонефтяной смеси

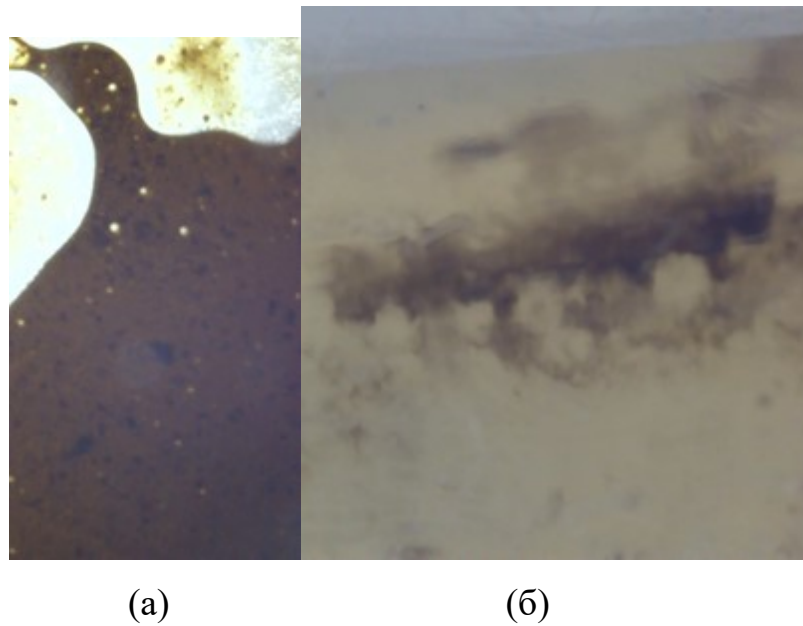


Рисунок 4.30 – Микрофотография (а) осадка, получаемого в пробирке с 15% HCl с ПАВ и без ПАВ и (б) осадка, получаемого на стенке после промывки циклогексаном

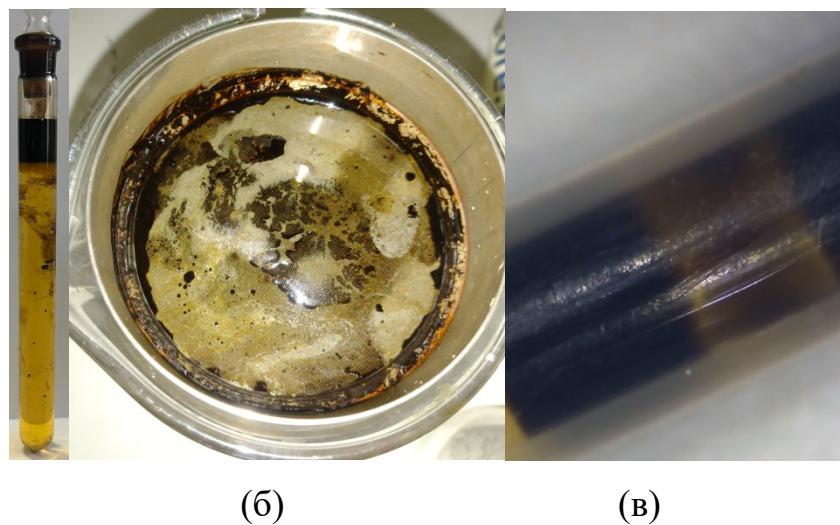


Рисунок 4.31 – Совместимость хелатной композиции с ПАВ с нефтью (а) – пробирка сразу после завершения эксперимента, (б) – сито после пролития водонефтяной смеси, (в) – фотография капилляра



(а) (б) (в) (г)

Рисунок 4.32 – Совместимость хелатной композиции без ПАВ с нефтью (а) – пробирка сразу после завершения эксперимента, (б) – пробирка после разделения эмульсии, (в) – сито после пролития водонефтяной смеси, (г) – фотография капилляра

Заметно, что в отличие от случая с определением совместимости интенсифицирующего состава и нефти методом “bottle-test”, смесь нефти и соляной кислоты быстро и полностью (в пределах 30 минут) разделяется (даже в отсутствие ПАВ). Кроме того, быстро и полностью, без каких-либо сгустков, проходит сквозь сито. Тем не менее, после пролития HCl с ПАВ и без ПАВ, в пробирке заметны черные сгустки Их изображение под микроскопом показано на рисунке 4.30а. Осадок также может быть найден на стенке капилляра после промывки циклогексаном (рисунок 4.30б). При этом образование похожего осадка на стенке происходит при движении кислоты по капилляру (рисунок 4.29в). Можно предположить, что данные частицы представляют собой шлам, подобный изображенному на 4.25а и 4.27. Его образование происходит при перемешивании и контакте нефти и кислоты, при этом часть осадка уносится с потоком, а часть осаждается на стенке. Саму возможность образования подобного шлама довольно адекватно описывает bottle-test, однако количество шлама гораздо меньше. Кроме

того, не наблюдается образования устойчивой эмульсии, как это происходит с 15% HCl без ПАВ в случае bottle-test. Хелатная композиция как при наличии, так и при отсутствии ПАВ демонстрирует высокую совместимость: отсутствие шламов и стойких эмульсий.

Для изучения совместимости при движении нефти и интенсифицирующего состава в поровых каналах была создана визуальная ячейка, состоящая из двух пластин: нижней, с выгравированной правильной геометрической структурой (рисунок 4.33а) и ответной части с портами для подвода жидкости (рисунок 4.33б). Наличие сужений и расширений еще больше приближает процесс совместного течения жидкостей к пластовым условиям.

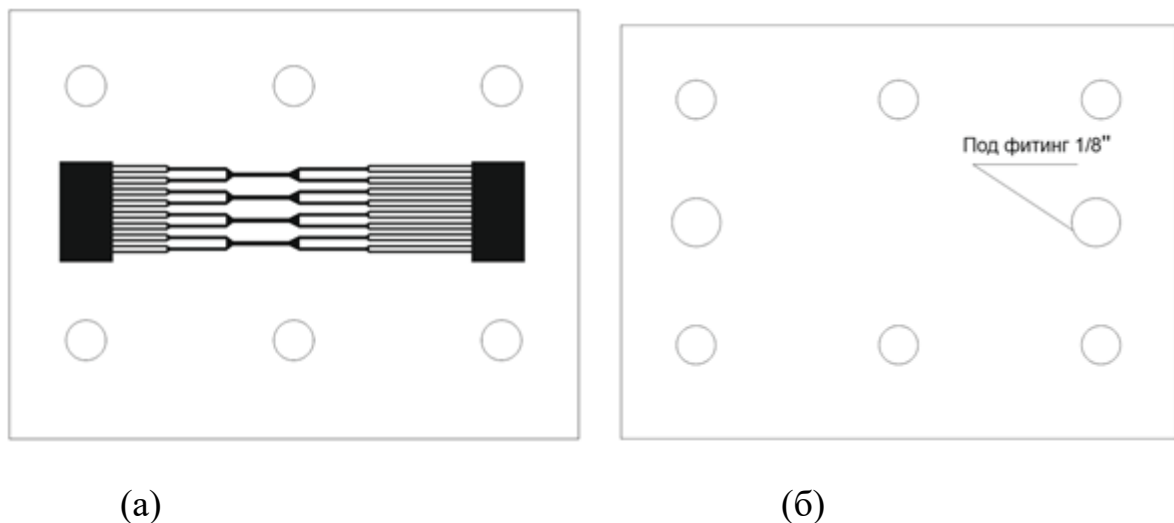


Рисунок 4.33 – Составные части визуальной ячейки для изучения совместимости в псевдопоровом пространстве: (а) нижняя пластина с геометрическими каналами, (б) верхняя пластина

Экспериментальная установка и этапы проведения эксперимента аналогичны капилляру и описаны в методике 2.2.13, но высота поднятия столика соответствовала перепаду давления между входом и выходом в визуальную ячейку величиной 1,04 кПа. Полученные результаты приведены на рисунках 4.34 – 4.37.

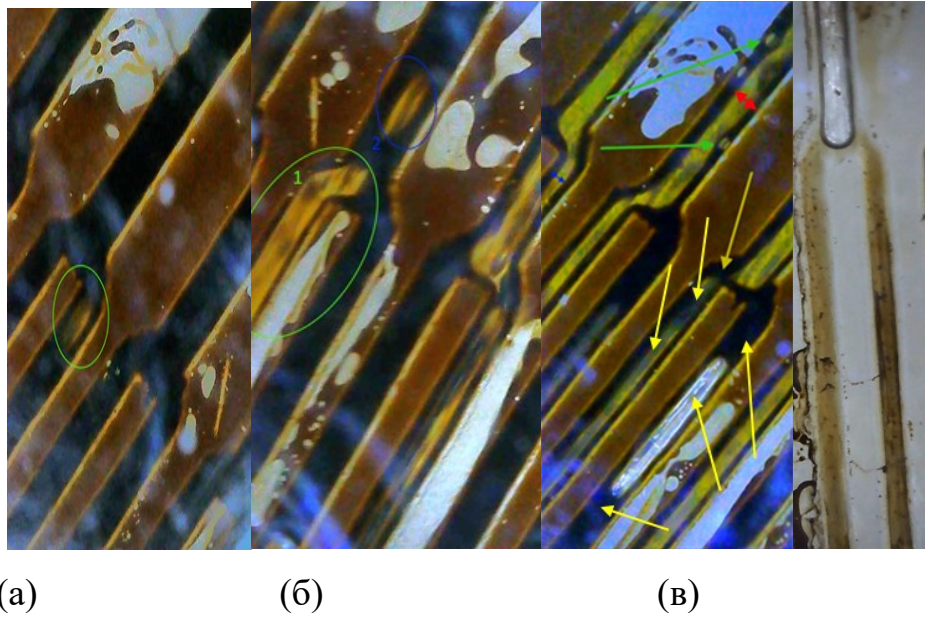


Рисунок 4.34 – Исследование совместимости 15% HCl и нефти в поровом пространстве. (а,б) – во время вытеснения нефти кислотой, (в) – после 30-минутной выдержки, (г) – после промывки циклогексаном

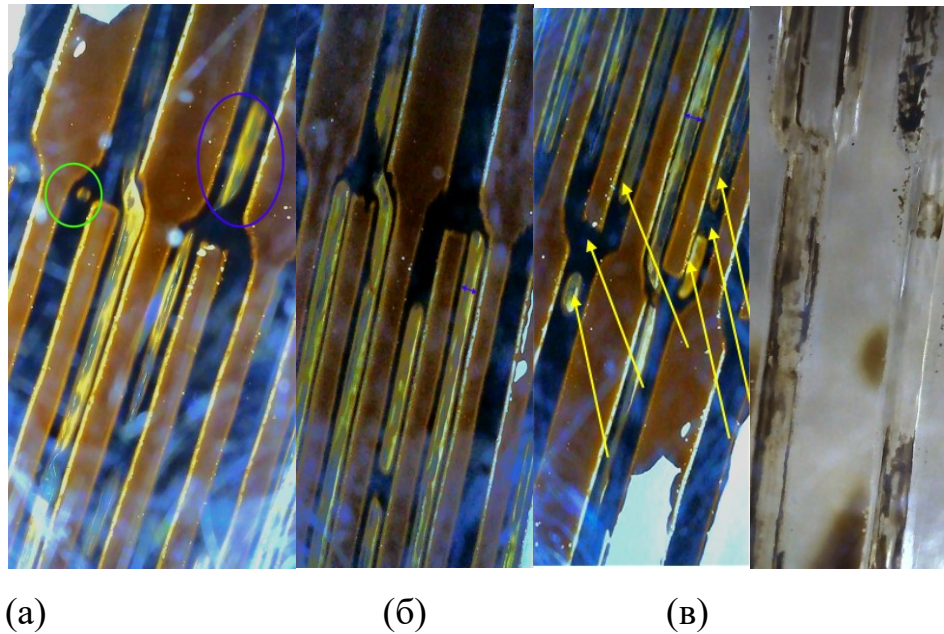


Рисунок 4.35 – Исследование совместимости HCl с ПАВ и нефти в поровом пространстве. (а,б) – во время вытеснения нефти, (в) – после 30-минутной выдержки, (г) – после промывки циклогексаном



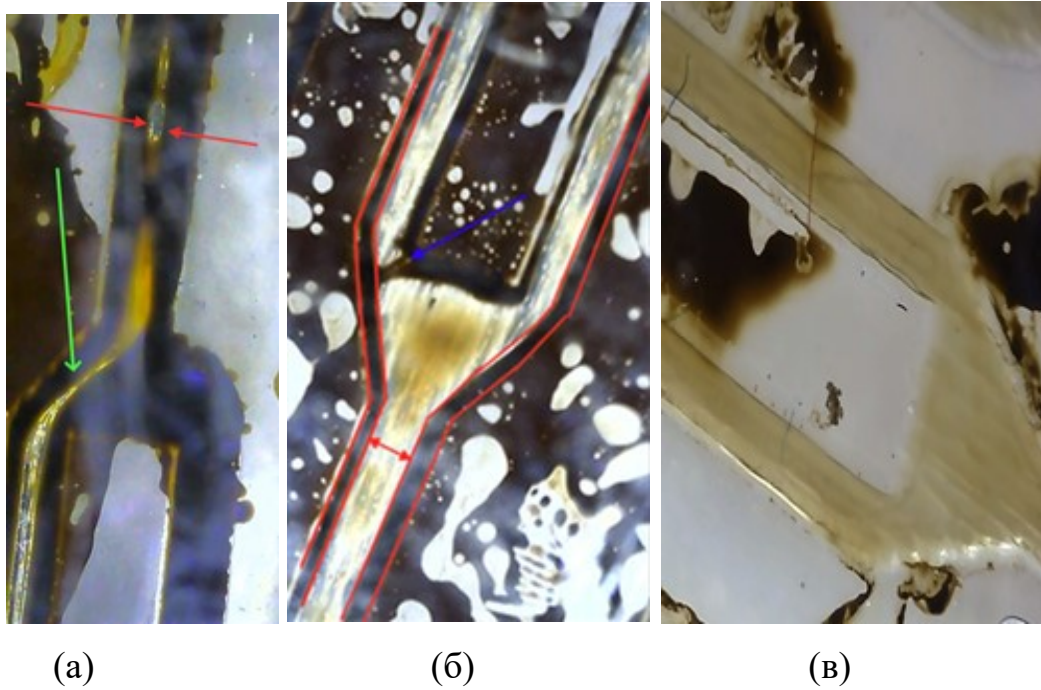


Рисунок 4.36 – Исследование совместимости хелатной композиции без ПАВ и нефти в поровом пространстве. (а) – во время вытеснения нефти кислотой, (б) – после 30-минутной выдержки, (в) – после промывки циклогексаном

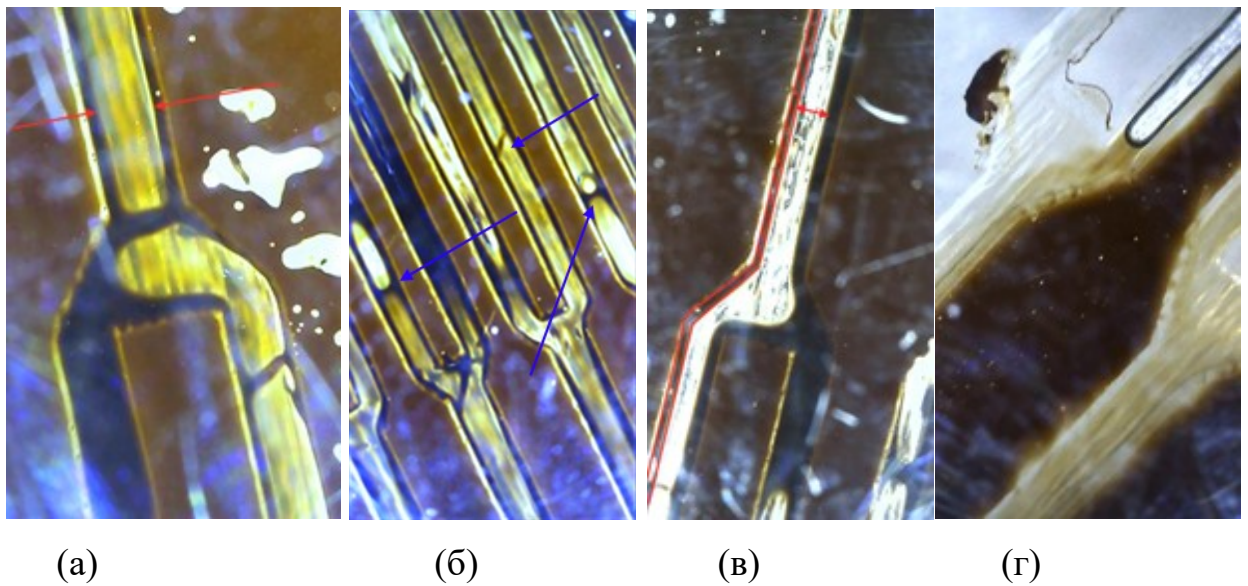


Рисунок 4.37 – Исследование совместимости хелатной композиции с ПАВ и нефти в поровом пространстве. (а,б) – во время вытеснения нефти кислотой, (в) – после 30-минутной выдержки, (г) – после промывки циклогексаном

Сравнивая между собой HCl с ПАВ и без ПАВ, можно отметить несколько характерных черт для обеих жидкостей. Во-первых, это течение единичных,

относительно небольших, капель кислоты до прорыва основной части жидкости (рисунки 4.34а и 4.35а, обозначено зеленым эллипсом). Во-вторых, характер течения, заключающийся в образовании дискретных капель в стыках каналов (4.34б, обозначено синим и зеленым, 4.35а, обозначено синим). Поток водной фазы, проходя через сужения пор, в них разделяется и превращается в отдельные капли, идущие дальше. Таким образом, капли кислоты и нефти чередуются между собой в поровом пространстве что обозначено желтыми стрелками на рисунках 4.34в и 4.35в. Результатом этого является увеличенная площадь межфазной поверхности, что может способствовать прохождению процессов самоэмульгирования на ней [225, 226]. В-третьих, в обоих случаях, после промывки циклогексаном в поровом пространстве может быть обнаружен черный осадок, по всей видимости аналогичный обнаруженному ранее (рисунки 4.30б и 4.27). Судя по всему, из-за увеличенной площади контакта кислоты и нефти в псевдопоровом пространстве, увеличивается образование асфальтеновых частиц, усугубленное присутствием ионов железа. Все это указывает на несовместимость исследуемой нефти и соляной кислоты между собой при любых условиях. Добавка ПАВ приводит к утончению нефтяной пленки на стенках ячейки (синие двусторонние стрелки, рисунки 4.34 и 4.35) и устранению пристеночного захвата капель (присутствующего на рисунке 4.34в – зеленые стрелки). Судя по всему, именно за счет этих эффектов добавка ПАВ способна снизить перепад давления при фильтрации кислоты через нефтенасыщенную модель [221]. Тем не менее, ПАВ-кислотный состав и в данном случае не способен обеспечить совместимость между кислотой и нефтью из-за образуемого шлама на поверхности пор (рисунок 4.35г).

Характер течения в случае присутствия хелатной композиции несколько иной. Течение ее в поровом пространстве происходит без образования отдельных капель композиции (4.36а и 4.37а), неразрывным потоком, даже в случае довольно узкого устья пор (4.36а). Таким образом, чередования глобул интенсифицирующего состава и нефти не наблюдается, хотя в обеих системах (с ПАВ и без ПАВ) присутствуют тонкие «перешейки» из нефти (4.36б и 4.37б, обозначено синими стрелками). После промывки циклогексаном не наблюдается

осадков и сгустков (4.36в и 4.37г), что обусловлено рН композиции, близким к нейтральному, и малой поверхностью контакта нефти и состава из-за сплошного течения композиции. Кроме того, в присутствии ПАВ в хелатном интенсифицирующем составе также происходит утончение пленки нефти на стенках пор и увеличение толщины канала течения жидкости (4.36а и 4.37а, обозначено двусторонними красными стрелками, 4.36б и 4.37в, обозначено красным). В реальном поровом пространстве этот отмыв нефти, помимо снижения фильтрационных сопротивлений, будет приводить к дополнительному растворению породы, поскольку большая площадь стенок пор будет доступна для молекул хелатного реагента.

Из полученных данных по трем методам («bottle-test», фильтрация через капилляр, фильтрация через визуальную ячейку) можно сделать вывод о полной совместимости разработанной ПАВ-хелатной композиции даже с чувствительной нефтью, выражающейся в отсутствии кольтматации порового пространства асфальтеновым шламом, в отличие от 15% масс. соляной кислоты даже с добавкой ПАВ. Кроме того, установлено, что добавка ПАВ к хелатной композиции приводит к увеличению сечения каналов фильтрации и отмывке нефтяной пленки со стенок пор, что, в свою очередь, приводит к снижению потерь давления при фильтрации интенсифицирующего состава в породе и увеличению доступности породы для растворения ее хелатной составляющей.

#### **4.4 Коррозионная активность хелатной композиции и ее снижение**

Одной из главных проблем применения солянокислотных интенсифицирующих составов в высокотемпературных условиях является повышенная коррозия внутрискважинного оборудования, что приводит к необходимости добавления дорогостоящего ингибитора коррозии. Таким образом, коррозионные исследования, т.е. исследование процессов на межфазной границе «интенсифицирующий состав – металл», являются неотъемлемой частью разработки нового интенсифицирующего состава.

На первом этапе исследования были определены скорость растворения стали при 20°C и 120°C для выбранной композиции. Полученные данные приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Результаты определения скорости растворения стали

Показатель	Норма	Фактическое значение
Скорость растворения стали СтЗкп при 20°C, в, не выше	0,20	0,26
Скорость растворения стали СтЗкп при температуре 120°C, г/м <sup>2</sup> *ч, не выше	20,34	9,98

Как можно заметить, скорость коррозии при 120°C нормам соответствует, в то время как скорость растворения стали при 20°C не соответствует нормам, что делает необходимым подбор ингибитора коррозии.

Как потенциальные ингибиторы коррозии выбраны «Катасол 28-3», представляющий собой раствор четвертичных аммониевых соединений и часто применяемый при кислотных обработках в солянокислотных составах и тиомочевина, часто выступающая как ингибитор коррозии для мягких сред [227]. Определялась скорость коррозии при 20°C для ПАВ-хелатной композиции с добавлением данных ингибиторов в концентрациях 0,001% масс., 0,01% масс., 0,1% масс. Полученные результаты приведены в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Скорость растворения стали при 25°C

Катасол 28-3, г/м <sup>2</sup> ·ч		
0,001% масс.	0,01 % масс.	0,1% масс.
0,28	0,23	0,21
Тиомочевина, г/м <sup>2</sup> ·ч		
0,001% масс.	0,01 % масс.	0,1% масс.
0,033	0,024	0,007

Установлено, что ингибитор на основе четвертичных аммониевых солей не проявляет эффективности по снижению скорости коррозии. В то же самое время,

тиомочевина проявляет высокий защитный эффект, снижая скорость коррозии в 7,8 раз при добавлении уже в концентрации 0,001%. Данный ингибитор был выбран как основной вариант, была измерена скорость коррозии стали в растворах ПАВ-хелатной композиции с добавкой 0,001%, 0,01% и 0,1% при 120°C. Полученные данные приведены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Скорость растворения стали при 120°C

	Концентрация тиомочевины, % масс.		
	0,001%	0,01%	0,1%
Скорость растворения стали, г/м <sup>2</sup> ·ч	1,10	1,14	1,11

Можно сделать вывод, что оптимальной является добавка тиомочевины в качестве ингибитора коррозии в концентрации 0,001%, снижающая скорость растворения стали в 9 раз при температуре 120°C и в 8 раз при температуре 20°C.

#### **4.5 Физическое моделирование воздействия хелатной композиции с добавлением поверхностно-активных веществ на нефтенасыщенную породу**

Финальной стадией всех работ, посвященных исследованию хелатных реагентов для интенсификации работы скважины, является проведение фильтрационного эксперимента на керновом материале. Эффективность разработанного состава определяется по изменению проницаемости, которая должна иметь более высокое значение, чем до эксперимента. Фактически, для образцов карбонатных пород разница между значениями проницаемости до и после обработки крайне высока: начальная проницаемость составляет несколько миллиДарси (мД), конечная же проницаемость составляет порядка нескольких Дарси в результате образования высокопроводящего канала – червоточины. В результате этого коэффициент восстановления проницаемости стремится к бесконечности, теряя практический смысл. Исходя из этого, при оценке составов, предназначенных для обработки карбонатных пород, опираются на самую возможность образования червоточины и ее геометрию, кумулятивный объем

закачки состава, необходимый для ее образования, максимальные фильтрационные сопротивления при закачке состава (перепад давления) и консолидированность образца породы после окончания обработки. В совокупности эти данные дают информацию о потенциальной применимости состава.

Необходимо отметить, что практически во всех работах, посвященных хелатным реагентам, где проводились фильтрационные эксперименты, использовались водонасыщенные образцы [61, 64, 78, 184]. Лишь в одной работе [79] проводилось исследование хелатных реагентов для интенсификации добычи с нефтенасыщенной породой. Учитывая тот факт, что применение хелатного реагента имеет цель интенсифицировать добычу углеводородов из нефтенасыщенной части пласта, целесообразно проведение эксперимента по моделированию воздействия ПАВ-хелатной композиции именно на нефтенасыщенном образце керна для учета всех эффектов их взаимодействия, описанных ранее в Главах 3,4.

В данном эксперименте использовались образец карбонатной породы из известнякового карьера, по данным рентгенофазового анализа, представляющий собой 100% кальцит. Характеристики данного образца приведены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Характеристики образца

Пористость, %об.	23,68
Абсолютная газопроницаемость, мД	34,25
Длина, см	4,78
Диаметр, см	2,91

В качестве нефти использовалась дегазированная нефть одного из месторождений России. Ее основные характеристики приведены в таблице 2.4. Вязкость при температуре эксперимента составила 0,84 сП.

Эксперимент проводился по методике, описанной в 2.2.14 и включал в себя закачку нефти в прямом направлении, закачку интенсифицирующей композиции в обратном направлении до момента прорыва, выдержку на реакцию и повторное измерение проницаемости по нефти. На рисунке 4.39 приведены фотографии

торцов образца до и после обработки. На рисунках 4.40-4.41. показана динамика изменения перепада давления в ходе основных стадий эксперимента. На рисунке 4.43 приведено изображение флюида на выходе из системы. В таблице 4.14 суммированы основные результаты эксперимента.

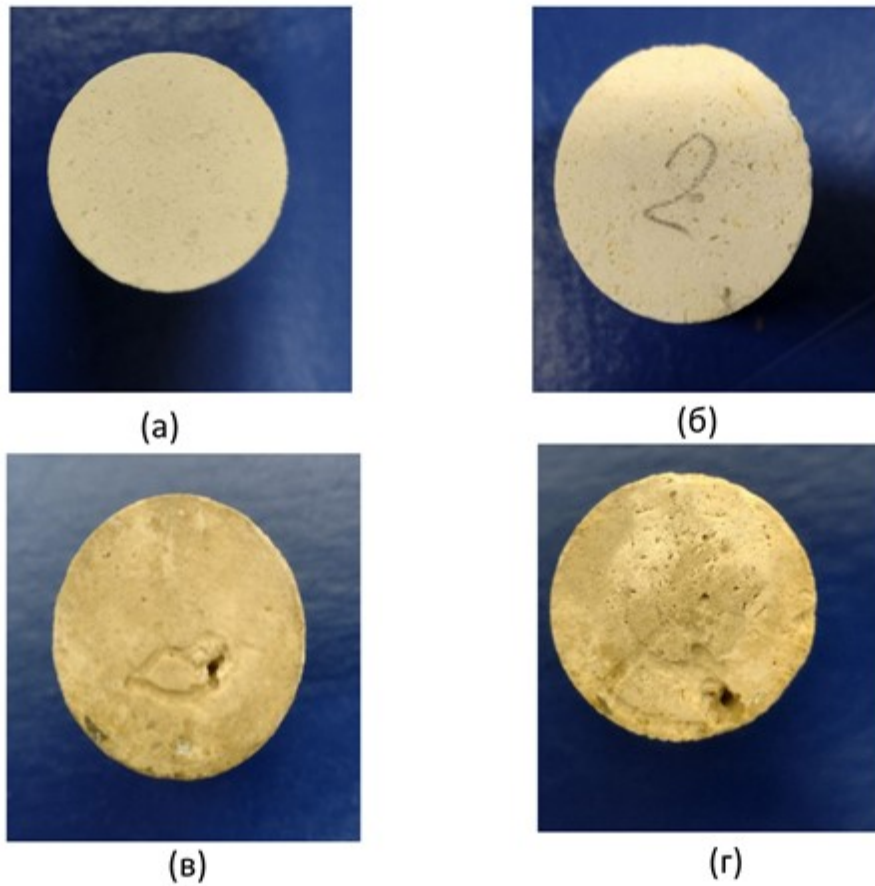


Рисунок 4.39 – Фотографии торцов образца: (а), (б) – вход и выход (по нефти) до обработки, (в),(г) – вход и выход после обработки

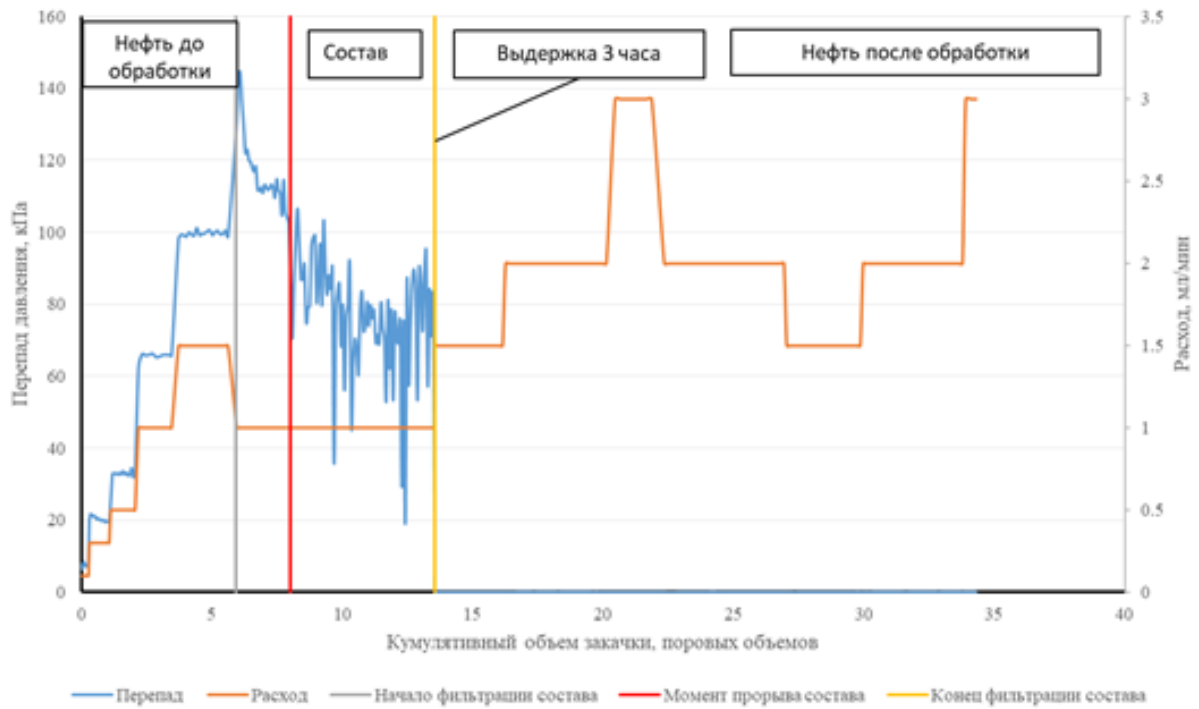


Рисунок 4.40 – Динамика изменения перепада давления и стадийность

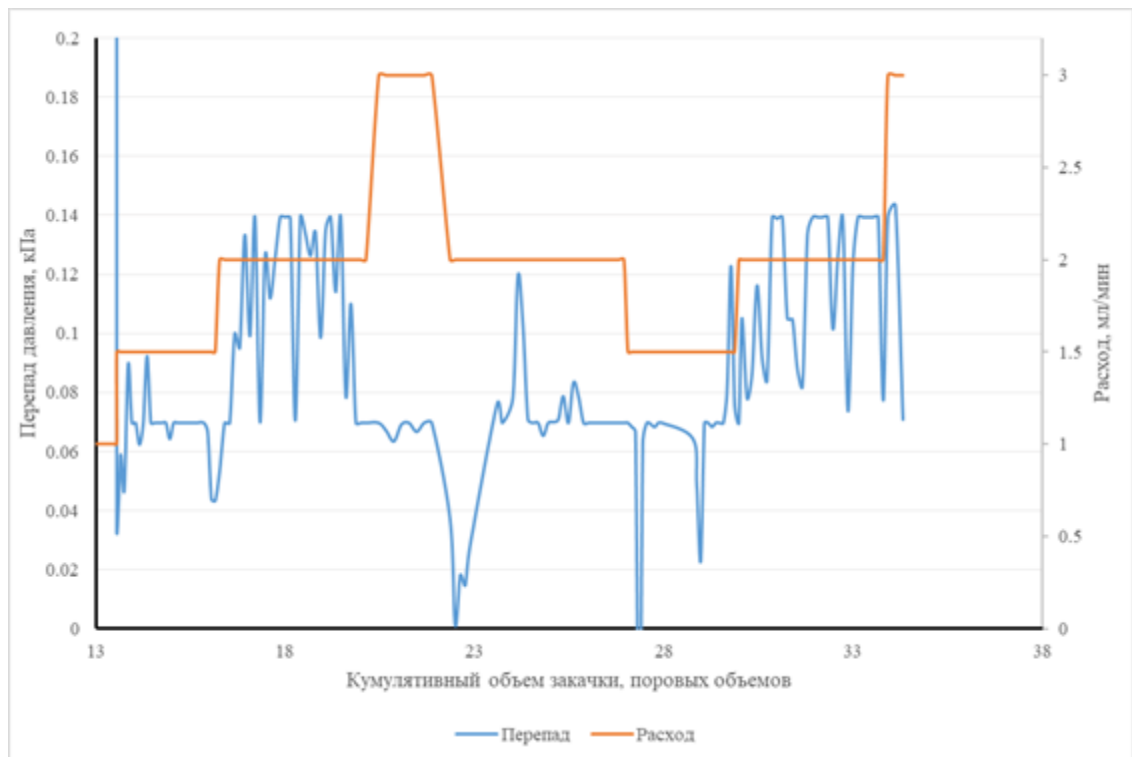


Рисунок 4.41 – Динамика изменения перепада давления на стадии фильтрации нефти после закачки состава (масштабирование правой части рисунка 4.40)



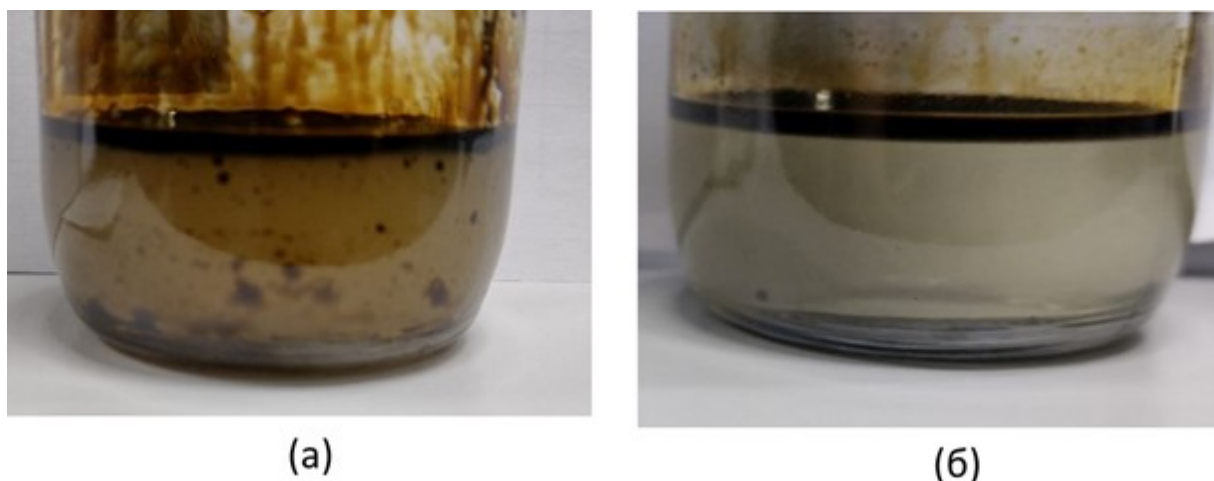


Рисунок 4.42 – Флюид, выходящий из системы: (а) непосредственно сразу после сбора, (б) после подогрева при 95°С в течение 1 часа

Таблица 4.14 – Основные результаты эксперимента

Показатель	До воздействия	После воздействия
Абсолютная газопроницаемость, мД	34,61	32502,76
Пористость, % об.	23,69	23,89
Фазовая проницаемость по нефти, мД	15,20	19164,40
Коэффициент восстановления проницаемости по газу, %	939	
Коэффициент восстановления проницаемости по нефти, %	1260	
<i>PVBt</i> , п.о.	2,84	

Как можно видеть, разработанная ПАВ-хелатная композиция увеличила проницаемость нефтенасыщенной карбонатной породы при воздействии на нее в  $10^3$  раз, что неудивительно, учитывая образованную сквозную червоточину (рисунок 4.39) диаметром около 1 мм. Важно отметить, что образец сохранил свою консолидированность, т.е. образованная червоточина не привела к полной потере

им своих механических свойств и разрушению под действием горного давления. Заметна полная совместимость нефти с ПАВ-хелатной композиций, особенно при повышенной температуре (рисунок 4.42). Проникновение водного состава в полностью нефтенасыщенный образец приводит к увеличению перепада давления, который практически сразу же снижается, что обусловлено, скорее всего, отмывом нефти со стенки поровых каналов, гидрофилизацией поверхности и низким межфазным натяжением.

Несмотря на то, что прямое сравнение результатов эксперимента в разных по происхождению образцах довольно затруднительно, можно привести сравнительную характеристику по величине  $PVBt$  с результатами работы [79]. В рассматриваемой работе при температуре  $150^{\circ}\text{C}$  для двух коллекций образцов карбонатного керна с проницаемостями 1 мД и 100 мД (Indiana limestone и Pink Dessert), минимальная величина  $PVBt$  в нефтенасыщенных образцах для хелатных реагентов (ЭДТА, НЕДТА, GLDA) составила порядка 3. Близкая величина была получена в настоящем эксперименте. При этом необходимо отметить более высокую концентрацию хелатных реагентов (0,6 М), используемых в цитируемой работе, чем в разработанной композиции (0,4–0,05 М).

Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что увеличение растворяющей способности и регулирование коллоидно-химических свойств ПАВ-хелатной композиции может привести к улучшению технологических характеристик воздействия состава на нефтенасыщенную породу, что может привести к положительным эффектам непосредственно при применении ПАВ-хелатной композиции на месторождении [228, 229, 230, 231, 232].

#### 4.6 Выводы по главе 4

На основании полученных экспериментальных данных выявлено, что влияние добавления хелатной композиции к растворам ПАВ на МФН зависит от его типа. Так, катионные ПАВ ряда четвертичных аммониевых соединений и анионные ПАВ демонстрируют снижение величин МФН и ККМ, амфолитные ПАВ нечувствительны к добавлению хелатной композиции, ПАВ ряда

цетилпиридиниевых солей химически деградируют, из-за чего МФН в случае ПАВ-хелатной композиции выше, чем в случае водных растворов ПАВ. На основании молекулярно-динамического моделирования установлен комплекс причин снижения МФН и ККМ в первом случае, данные причины включают в себя высаливание ПАВ, снижение гидратации гидрофильных групп, увеличение плотности упаковки ПАВ в межфазном слое с увеличением количества адсорбированного ПАВ, и притяжение между АПАВ и ЭДТА, удерживающее АПАВ в межфазном слое. На основании полученных кривых МФН выбрана оптимальная концентрация ПАВ для последующих испытаний – 0,05% масс.

Установлено, что смеси КПАВ и АО1218.30 в концентрации 0,05% масс. с хелатным реагентом проявляют взаимное усиление с ним при гидрофилизации модельной карбонатной породы, гидрофобизированной стеариновой кислотой (КПАВ – при высоких температурах, АО1218.30 – при любых). Смесь АО и хелатного реагента также способна эффективно изменять смачиваемость гидрофобной породы-коллектора. Растворяющая способность хелатной композиции без ПАВ по отношению к гидрофобной породе резко снижается по сравнению с гидрофильной, однако добавление ПАВ ведет к восстановлению растворяющей способности, по всей видимости, в результате изменения смачиваемости в сторону гидрофильности. АО1218.30 в концентрации 0,05% выбран как основная добавка к композиции.

Установлено, что разработанная композиция совместима с нефтью, то есть, не образует шламов и эмульсий. Дополнительно изучено течение в псевдопоровом пространстве, определено, что добавка ПАВ приводит к снижению толщины нефтяной пленки и увеличению проходного сечения каналов фильтрации состава в нефтенасыщенной модели.

Изучена коррозионная активность полученного состава, выбран оптимальный ингибитор коррозии – тиомочевина, снижающая скорость растворения стали в 8-9 раз (в зависимости от температуры). Таким образом, выбраны основные добавки к композиции, полученной в Главе 3 – ПАВ диметилалкиламинооксид с длиной цепи 12-18 атомов углерода в концентрации

0,05% масс. и тиомочевина в концентрации 0,001% масс. Данные добавки придают необходимые композиции технологические и коллоидно-химические свойства, улучшающие ее потенциальную применимость.

На финальном этапе было проведено физическое моделирование воздействия ПАВ-хелатной композиции на нефтенасыщенную карбонатную породу. Было установлено, что разработанная композиция способна образовывать червоточину в образце карбонатной породы, увеличивая проницаемость в  $10^3$  раз и не приводя к потере консолидированности породы. При этом, правильный подбор концентрации реагентов, их вида, рН композиции и добавок обеспечивает меньшее количество реагента для образования червоточины, чем в сравнимых работах, что свидетельствует о потенциальной применимости ПАВ-хелатной композиции.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Растворы ЭДТА- $\text{Na}_3$  и ЭДТА- $\text{Na}_4$  в концентрации выше 0,3 М обладают пролонгированным растворением карбонатной породы, Оптимальным реагентом, обеспечивающим высокую растворяющую способность и пролонгированность реакции, является ЭДТА- $\text{Na}_3$  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  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$  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 монослое, 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 гидрофизации. Было выбрано оптимальное ПАВ – диметилалкиламинооксид  $C_{12}-C_{18}$  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  $10^3$  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.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

АО: ПАВ группы диметилалкиламинооксидов: АО1218.30 - ОксиПАВ А1218.30,  
АО14.25 – ОксиПАВ АП14.25

ВК – винная кислота

Б: ПАВ группы алкиламидопропилбетаинов: Б18.30 – БетаПАВ18.30, Б14.70 -  
кокамидопропилбетаин

ГРП – гидроразрыв пласта

ДТАБ – додецилтриметиламмоний бромид

КО – кислотные обработки

ЛК – лимонная кислота

МФН – межфазное натяжение

ОЭДФ – оксиэтилидендифосфоновая кислота

ПАВ – поверхностно-активное вещество, АПАВ – анионное ПАВ, КПАВ –  
катионное ПАВ, АмфПАВ – амфотерное ПАВ

ПО – программное обеспечение

ПЗП – призабойная зона пласта

СДС – додецилсульфат натрия

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота.

ЭДТА- $\text{Na}_x$  – замещенная натриевая соль ЭДТА,  $x$  указывает на число замещенных  
карбоксильных групп

ХА – хлорид аммония

ЦПБ – цетилпиридиний бромид

ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид

ЯБК – яблочная кислота

ЯнК – янтарная кислота

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс

$C_{20}$  – концентрация ПАВ, необходимая для снижения межфазного натяжения на  
20 мН/м

ДТРА – диэтилентриаминпентауксусная кислота

HEDTA – гидроксиптилдиаминтриуксусная кислота

GLDA – N-глутаминдиуксусная кислота

DTPA – диэтилентриаминпентауксусная кислота

BQA - бис-аммонийные соединения

PVBt – pore volumes to breakthrough (кумулятивный объем закачки до прорыва)

RDF – radial distribution function (радиальные функции распределения)



**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Akbar M. Unconventional approach to resolving primary and secondary porosity in Gulf carbonates from conventional logs and borehole images / M. Akbar, S. Chakravorty, S. D. Russell, A. Maged, Al Deeb, M. R. Saleh Efnik, R. Thower, H. Karakhanian, S. Salman Mohamed, M. N. Bushara // Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference (ADIPEC). — Abu Dhabi, United Arab Emirates, 2000. — Paper SPE-87297-MS.
2. Шарифов А. Р. Обоснование технологии интенсификации добычи сверхвязкой нефти из трещинновато-поровых коллекторов: дис. ... канд.техн.наук 25.00.17/ Шарифов Анар Рабилович. – Санкт-Петербургский горный университет, 2019. – 161 с.
3. Schön J. H. Physical properties of rocks: Fundamentals and principles of petrophysics. / J. H. Schön. – 2nd edition. – Elsevier, 2015. – 512 p.
4. De Boever E. Quantification and prediction of the 3D pore network evolution in carbonate reservoir rocks / E. De Boever, C. Varloteaux, F. H. Nader, A. Foubert, S. Békri, S. Youssef, E. Rosenberg // Oil & Gas Science and Technology. – 2012. – Vol.67. – №1. – P. 161–178.
5. Dürrast H. Correlation between rock fabrics and physical properties of carbonate reservoir rocks / H. Dürrast, S. Siegesmund // International Journal of Earth Sciences. – 1999. – Vol. 88. – № 3. – P. 392-408.
6. Iwere F. O. Vug characterization and pore volume compressibility for numerical simulation of vuggy and fractured carbonate reservoirs / F. O. Iwere, J. E. Moreno, O. G. Apaydin, Ventura R.L., Garcia J.L. // SPE International Petroleum Conference and Exhibition of Mexico. – Villahermosa, Mexico, 2002. – Paper SPE-74341-MS.
7. Lu J. Enhanced oil recovery from high-temperature, high-salinity naturally fractured carbonate reservoirs by surfactant flood / J. Lu, A. Goudarzi, P. Chen, D.H. Kim, M. Delshad, K. K. Mohanty, K. Sepehrnoori, U.P. Weerasooriya, G.A. Pope // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2014. – Vol. 124. – P. 122-131.

8. Strand S. “Smart Water” for oil recovery from fractured limestone: A preliminary study / S. Strand, T. Austad, T. Puntervold, E.J. Høgnesen, M. Olsen, Barstad S. F. M. // *Energy and Fuels*. – 2008. – Vol. 22. – № 5. – P. 3126-3133.
9. Klimenko A. Mechanisms underlying the adhesion of crude oil to mineral surfaces: Relevance of oil-brine interactions / A. Klimenko, V. Molinier, M. Bourrel // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 190. – ID 107036.
10. Liu Y. Evolution of wetting alteration by adsorption from crude oil / Y. Liu, J. S. Buckley // *SPE Formation Evaluation*. – 1997. – Vol. 12. – № 1. – P. 5-11.
11. Hirasaki G. J. Surface chemistry of oil recovery from fractured, oil-wet, carbonate formations / G. J. Hirasaki, D. L. Zhang // *SPE Journal*. – 2004. – Vol. 9. – № 2. – P. 151-162.
12. Kolodynska D. Chelating agents / D. Kolodynska // *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. – Wiley, 2004. – P. 1-26.
13. Hassan A. Applications of chelating agents in the upstream oil and gas industry: A review / A. Hassan, M. Mahmoud, B. S. Bageri, M.S. Aljawad, M. S. Kamal, A.A. Barri, I. A. Hussein// *Energy and Fuels*. – 2020. – Vol. 34. – № 12. – P. 15593-15613
14. Костромина Н. А. Химия координационных соединений. Учебное пособие для хим. фак. ун-тов и хим.-технол. спец.вузов . / Н. А. Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Скорик/ под.ред. Н.А,Костроминой – М.:Высш.шк, 1990. – 432 с.
15. Dwyer F. Chelating agents and metal chelates / F. Dwyer, A. Shulman. – New York and London : Acad. Press, 1964. – 534 p.
16. Чугаев Л. А. Исследования в области хелатных соединений / Л. А. Чугаев. – М. : Наука, 1968. – 152 с.
17. Яцимирский К. Хелатный, полихелатный и макроциклический эффекты / К. Яцимирский // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 1980. – Т. 16. – С. 34.
18. Дятлова Н. М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, К. И. Попов. – М. : Химия, 1988. – 544 с.

19. Plummer L. N. The dissolution of calcite in CO<sub>2</sub>-saturated solutions at 25°C and 1 atmosphere total pressure / L. N. Plummer, T. M. L. Wigley // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1976. – Vol. 40. – № 2. – P. 191-202.
20. Plummer L. N. Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation / L. N. Plummer, D. L. Parkhurst, T. M. L. Wigley // *Chemical modelling in aqueous systems*. – ACS, 1979. – P. 537-573
21. MacInnis I. N. The role of dislocations and surface morphology in calcite dissolution / I. N. MacInnis, S. L. Brantley // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1992. – Vol. 56. – № 3. – P. 1113-1126.
22. Somasundaran P. The zero point of charge of calcite / P. Somasundaran, G. E. Agar // *Journal of Colloid And Interface Science*. – 1967. – Vol. 24. – № 4. – P. 433-440.
23. Heberling F. Structure and reactivity of the calcite – water interface / F. Heberling, T. P. Trainor, J. Lützenkirchen, P. Eng, M.A. Denecke, D. Bosbach // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2011. – Vol. 354. – № 2. – P. 843-857
24. Stipp S. L. S. Toward a conceptual model of the calcite surface: Hydration, hydrolysis, and surface potential / S. L. S. Stipp // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1999. – Vol. 63. – № 19. – P. 3121-3131.
25. Dolgaleva I. V. Modeling of the effect of pH on the calcite dissolution kinetics / I. V Dolgaleva, I. G. Gorichev, A. D. Izotov, V. M. Stepanov // *Theoretical foundations of chemical engineering*. – 2005. – Vol. 39. – № 6. – P. 614-621.
26. Тульбович Б. Коллекторские свойства и химия поверхности продуктивных пород / Б. Тульбович/ под ред. И. Н. Шустова. – Пермь : Пермское книжное издательство, 1975. – 194 с.
27. Fredd C. N. The influence of chelating agents on the kinetics of calcite dissolution / C. N. Fredd, H. S. Fogler // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1998. – Vol. 204. – № 1. – P. 187-197.
28. Li L. Reaction of simple organic acids and chelating agents with calcite / L. Li, H.A. Nasr-El-Din, F.F. Chang, T. Lindvig // *Proceedings of International Petroleum Technology Conference*. – Kuala Lumpur, Malaysia, 2008. – Paper IPTC-12886-MS.

29. Rabie A. H. Reaction of calcite and dolomite with in-situ gelled acids, organic acids, and environmentally friendly chelating agent (GLDA) / A. H. Rabie// PhD Thesis. – Texas A&M University, 2012.
30. Коренман Н. М. Растворимость хромата таллия / Н. М. Коренман, В. Г. Ганина, Н. П. Лебедева // Журнал неорганической химии. – 1958. – № 3. – С. 1265-1267.
31. Chang H.-C. Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents / H.-C. Chang, E. Matijević // Journal of Colloid and Interface Science. – 1983. – Vol. 92. – № 2. – P. 479-488.
32. Fredd C. N. The influence of transport and reaction of wormhole formation in carbonate porous media: A study of alternative stimulation fluids / C. N. Fredd// PhD Thesis. – University of Michigan, 1997.
33. Kallay N. Calorimetric investigation of kinetics of solid phase dissolution: Calcium carbonate dissolution in aqueous EDTA solution / N. Kallay, V. Tomašić, S. Žalac, L. Brešević// Journal of Colloid and Interface Science. – 1997. – Vol. 188. – № 1. – P. 68-74.
34. Burns K. Mechanisms of calcite dissolution using environmentally benign polyaspartic acid: A rotating disk study / K. Burns, Y. T. Wu, C. S. Grant // Langmuir. – 2003. – Vol. 19. – № 14. – P. 5669-5679.
35. Wu Y. T. Effect of chelation chemistry of sodium polyaspartate on the dissolution of calcite / Y. T. Wu, C. Grant // Langmuir. – 2002. – Vol. 18. – № 18. – P. 6813-6820.
36. Arbel A. Dissolution of hydroxyapatite by calcium complexing agents / A. Arbel, I. Katz, S. Sarig // Journal of Crystal Growth. – 1991. – Vol. 110. – № 4. – P. 733-738.
37. Abdelgawad K. Z. Reaction kinetics and coreflooding study of high-temperature carbonate reservoir stimulation using GLDA in seawater / K. Z. Abdelgawad, M. Mahmoud, S. Elkatatny, A. Abdulraheem, S. Patil // Energies. – 2019. – Vol. 12. – № 18. – ID 3407.

38. Rubio J. Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents. I.  $\beta$ -FeOOH-EDTA / J. Rubio, E. Matijević // *Journal of Colloid And Interface Science*. – 1979. – Vol. 68. – № 3. – P. 408-421.
39. Kallay N. Adsorption at solid/solution interfaces. 1. Interpretation of surface complexation of oxalic and citric acids with hematite / N. Kallay, E. Matijević // *Langmuir*. – 1985. – Vol. 1. – № 2. – P. 195-201.
40. Torres R. Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents. VIII. Dissolution of hematite / R. Torres, M. A. Blesa, E. Matijević // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1989. – Vol. 131. – № 2. – P. 567-579.
41. Campbell J. L. Effects of oxyanions on the EDTA-promoted dissolution of goethite / J. L. Campbell, M. J. Eick // *Clays and Clay Minerals*. – 2002. – Vol. 50. – № 3. – P. 336-341.
42. Biber M. V. The coordination chemistry of weathering: IV. Inhibition of the dissolution of oxide minerals / M. V. Biber, M. dos Santos Afonso, W. Stumm // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1994. – Vol. 58. – № 9. – P. 1999-2010.
43. Nowack B. Adsorption of EDTA and metal-EDTA complexes onto goethite / B. Nowack, L. Sigg // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1996. – Vol. 177. – № 1. – P. 106-121.
44. Stumm W. Reactivity at the mineral-water interface: Dissolution and inhibition / W. Stumm // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1997. – Vol. 120. – № 1-3. – P. 143-166.
45. Bondietti G. The reactivity of Fe(III) (hydr)oxides: Effects of ligands in inhibiting the dissolution / G. Bondietti, J. Sinniger, W. Stumm // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1993. – Vol. 79. – № 2-3. – P. 157-167.
46. Chang H. C. Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents. III. Adsorption on spherical colloidal hematite particles / H. C. Chang, T. W. Healy, E. Matijević // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1983. – Vol. 92. – № 2. – P. 469-478.

47. Николаев А. В. О механизме взаимодействия труднорастворимых соединений с комплексами / А. В. Николаев, Н. Н. Князева, В. А. Логвиненко // Доклады академии наук. – 1964. – № 159. – С. 150-153.

48. Николаев А. В. Растворимость некоторых солей кальция и магния в присутствии комплексонов / А. В. Николаев, Л. Н. Старостина, С. Н. Эйхе // Известия СО АН СССР. – 1961. – № 9. – С. 53-58.

49. Коган Л. Л. О растворимости оксалата кальция в присутствии двуназриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты / Л. Л. Коган // Журнал неорганической химии. – 1962. – № 7. – С. 218.

50. Shaughnessy C. M. EDTA removes formation damage at Prudhoe Bay. / C. M. Shaughnessy, W. E. Kline // Journal of Petroleum Technology. – 1983. – Vol. 35. – № 10. – P. 1783-1791.

51. Wang Y. The optimum injection rate for matrix acidizing of carbonate formations / Y. Wang, A. D. Hill, R. S. Schechter // Proceedings of the 68th Annual Technical Conference and Exhibition, October, 1993. – Houston, USA, 1993. – Paper SPE-26578-MS.

52. Simulation of wormhole propagation in fractured carbonate rocks with unified pipe-network method / Y. Chen, G. Ma, T. Li, Y. Wang, F. Ren // Computers and Geotechnics. – 2018. – Vol. 98. – P. 58-68.

53. Liu P. Modeling and simulation of wormhole formation during acidization of fractured carbonate rocks / P. Liu, J. Yao, G. D. Couples, G. D. Ma, Huang, J., H. Sun // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2017. – Vol. 154. – P. 284-301.

54. Glasbergen G. The optimum injection rate for wormhole propagation: Myth or reality? / G. Glasbergen, N. Kalia, M. Talbot // Proceedings of 8th European Formation Damage Conference 2009 - New Technologies for Conventional and Unconventional Reservoirs, May, 2009. – Scheveningen, Netherlands, 2009. – Paper SPE-121464-MS.

55. Hoefner M. L. Pore evolution and channel formation during flow and reaction in porous media / M. L. Hoefner, H. S. Fogler // AIChE Journal. – 1988. – Vol. 34. – № 1. – P. 45-54.

56. Fredd C. N. Existence of an optimum Damkohler number for matrix stimulation of carbonate formations / C. N. Fredd, R. Tjia, H. S. Fogler // Materials of 1997 SPE European Formation Damage Control Conference, June, 1997. – The Hague, Netherlands, 1997. – Paper SPE-38167-MS.

57. Fredd C. N. Dynamic model of wormhole formation demonstrates conditions for effective skin reduction during carbonate matrix acidizing / C. N. Fredd // Proceedings of SPE Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference, March, 2000. – Midland, Texas, USA, 2000. – Paper SPE-59537-MS

58. Fredd C. N. Validation of carbonate matrix stimulation models / C. N. Fredd, M. J. Miller // Materials of SPE International Symposium on Formation Damage Control, February, 2000. – Lafayette, Louisiana, USA, 2000. – Paper SPE-58713-MS.

59. Dong K. Mechanism of wormholing and its optimal conditions: A fundamental explanation / K. Dong, D. Zhu, A. D. Hill // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2018. – Vol. 169. – P. 126-134.

60. Kalia N. Modeling and analysis of wormhole formation in reactive dissolution of carbonate rocks / N. Kalia, V. Balakotaiah // Chemical Engineering Science. – 2007. – Vol. 62. – № 4. – P. 919-928.

61. Fredd C. N. Alternative stimulation fluids and their impact on carbonate acidizing / C. N. Fredd, H. S. Fogler // SPE Journal. – 1998. – Vol. 3. – № 1. – P. 34-40.

62. Mahmoud M. A. Modeling flow of chelating agents during stimulation of carbonate reservoirs / M. A. Mahmoud, H. A. Nasr-El-Din // Arabian Journal for Science and Engineering. – 2014. – Vol. 39. – № 12. – P. 9239-9248.

63. Lohrasb S. An analytical derivation method to estimate pore volumes to breakthrough in carbonate acidizing with complex acids / S. Lohrasb, R. Junin // Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences. – 2019. – Vol. 61. – № 1. – P. 73-82.

64. Fredd C. N. Influence of transport and reaction on wormhole formation in porous media / C. N. Fredd, H. Scott Fogler // AIChE Journal. – 1998. – Vol. 44. – № 9. – P. 1933-1949.

65. Liu M. Fractal nature of acid-etched wormholes and the influence of acid type on wormholes / M. Liu, S. Zhang, J. Mou // *Petroleum Exploration and Development*. – 2012. – Vol. 39. – № 5. – P. 630-635.

66. Силин М.А. Хелатные реагенты в процессах стимуляции добычи в хелатных коллекторах / М. А. Силин, Л. А. Магадова, Л. Ф. Давлетшина, Т. И. Юнусов // *Нефтегазовое дело*. – 2022. – Т. 20. – № 3. – С. 29–45.

67. 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.

68. 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.

69. Chaberek S. Interaction of divalent metal ions with n-hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid / S. Chaberek, A. E. Martell // *Journal of the American Chemical Society*. – 1955. – Vol. 77. – № 6. – P. 1477-1480.

70. De Wolf C.A. Evaluation of environmentally friendly chelating agents for applications in the oil and gas industry / C. A. De Wolf, E. Bang, A. Bouwman, W. Braun, E. De Oliveira, H.A. Nasr El-Din// *Proceedings of SPE European Formation Damage Conference, February, 2014. – Louisiana, Lafayette, USA 2014. – Paper SPE-168145-MS*

71. Begum Z. A. Complexation behavior of Sr(II) and geochemically-related elements (MgII, CaII, BaII, and YIII) with biodegradable aminopolycarboxylate chelators (GLDA and HIDS) / Z. A. Begum, I. M. M. Rahman, H. Hasegawa // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – Vol. 242. – P. 1123-1130.

72. Holloway J. H. Metal chelate stability constants of aminopolycarboxylate ligands / J. H. Holloway, C. N. Reilley // *Analytical Chemistry*. – 1960. – Vol. 32. – № 2. – P. 249-256.



73. Water E. H. Versene, new tool for study of carbonate rocks / E. H. Water, T. R. Rusell // AAPG Bulletin. – 1960. – Vol. 44. – № 5. – P. 631-632.
74. Bodine M. W. EDTA dissolution of gypsum, anhydrite, and Ca-Mg carbonates / M. W. Bodine, T. H. Fernald // Journal of Sedimentary Petrology. – 1973. – Vol. 43. – № 4. – P. 1152-1156.
75. Glover E. D. Method of solution of calcareous materials using the complexing agent, EDTA / E. D. Glover // Journal of Sedimentary Research. – 1961. – Vol. 31. – № 4. – P. 622-626.
76. Huang T. Carbonate matrix acidizing fluids at high temperatures: acetic acid, chelating agents or long-chained carboxylic acids? / T. Huang, P. M. McElfresh, A. D. Gabrysch // In SPE - European Formation Damage Conference Proceedings, May, 2003. – The Hague, Netherlands, 2003. – Paper SPE-82268-MS
77. Petrakov D. Introduction of a workflow for tomographic analysis of formation stimulation using novel nano-based encapsulated acid systems / D. Petrakov, H. Jafarpour, J. Qajar, H. Aghaei, H. Hajiabadi // Journal of Applied Engineering Science. – 2021. – Vol. 19. – № 2. – P. 327-333.
78. Mahmoud M. Single-stage stimulation of anhydrite-rich carbonate rocks using chelating agent: An experimental and modeling investigation / M. Mahmoud, M. S. Kamal, M. S. Aljawad, A. Ali, A. Al-Nakhli // SPE Journal. – 2021. – Vol. 26. – № 3. – P. 1144-1160.
79. Mahmoud M. A. Effect of reservoir fluid type on the stimulation of carbonate cores using chelating agents / M. A. Mahmoud, H. A. Nasr-El-Din, C. A. De Wolf, A. K. Alex // Materials of Brazil Offshore Conference, June 2011. – Macae, Brazil, 2011. – Paper SPE-143086-MS
80. LePage J. N. An environmentally friendly stimulation fluid for high-temperature applications / J. N. LePage, C. A. De Wolf, J. H. Bemelaar, H. A. Nasr-El-Din // SPE Journal. – 2011. – Vol. 16. – № 1. – P. 104-110.
81. Elsayed M. A new method to evaluate reaction kinetics of acids with carbonate rocks using NMR diffusion measurements / M. Elsayed, M. Mahmoud, A. El-

Husseiny, M. S. Kamal, K. Al-Garadi // *Energy and Fuels*. – 2020. – Vol. 34. – № 1. – P. 787-797.

82. Mahmoud M. Determination of the optimum wormholing conditions in carbonate acidizing using NMR / M. Mahmoud // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 159. – № October. – P. 952-969.

83. Frenier W. W. Hydroxyaminocarboxylic acids produce superior formulations for matrix stimulation of carbonates / W. W. Frenier, C. N. Fredd, F. Chang // *Materials of SPE Annual Technical Conference and Exhibition, May 2001*. – New Orleans, Louisiana, USA, 2001. – Paper SPE-71696-MS.

84. Mahmoud M. Mixing chelating agents with seawater for acid stimulation treatments in carbonate reservoirs / M. Mahmoud, A. Barri, S. Elkatatny // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 152. – P. 9-20.

85. Frenier W. Hot oil and gas wells can be stimulated without acids / W. Frenier, M. Brady, S. Al-Harthy, R. Arangath, K. S. Chan, Flamant N., M. Samuel // *SPE Production & Facilities*. – 2004. – Vol. 19. – № 04. – P. 189-199.

86. Mahmoud M.A. When should we use chelating agents in carbonate stimulation? / M. A. Mahmoud, I. M. Mohamed, H. A. Nasr-El-Din, C. A. De Wolf // *Proceedings of SPE/DGS Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition, May 2011*. – Al-Khobar, Saudi Arabia, 2011. – Paper SPE-149127-MS.

87. Ameri A. A comparative study on the performance of acid systems for high temperature matrix stimulation / A. Ameri, H. M. Nick, N. Ilangovan, A. Peksa // *Materials of the Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference, November, 2016*. – Abu Dhabi, 2016. – Paper SPE-183399-MS.

88. Rabie A. I. Reaction of GLDA with calcite: Reaction kinetics and transport study / A. I. Rabie, M. A. Mahmoud, H. A. Nasr-El-Din // *Proceedings of SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, April, 2011*. – The Woodlands, Texas, USA, 2011. – Paper SPE-139816-MS.

89. Mahmoud M. Stimulation of seawater injectors by GLDA (Glutamic-Di Acetic Acid) / M. Mahmoud, K. Z. Abdelgawad, S. M. Elkatatny, A. Akram, T. Stanitzek // *SPE Drilling and Completion*. – 2016. – Vol. 31. – № 3. – P. 178-187.

90. Mahmoud M. A. Stimulation of carbonate reservoirs using GLDA (chelating agent) solutions / M. A. Mahmoud, H. A. Nasr-El-Din, C. A. De Wolf, J. N. LePage // Proceedings of Trinidad and Tobago Energy Resources Conference, June 2010. – Port of Spain, Trinidad, 2010. – Paper SPE-132286-MS.

91. Shi Y. Effects of L-glutamic acid, N, N-diacetic acid as chelating agent on acidification of carbonate reservoirs in acidic environments / Y. Shi, L. Yu, S. Chen, Y. He, X. yang, L. Duan // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2020. – Vol. 82. – ID 103494.

92. Mahmoud M.A. Effect of lithology on the flow of chelating agents in porous media during matrix acid treatments / M. A. Mahmoud, H. A. Nasr-El-Din, C. A. De Wolf, A. K. Alex // In materials of SPE Production and Operations Symposium, March, 2011. – Oklahoma City, Oklahoma, USA, 2011. – Paper SPE-140149-MS.

93. Adenuga O. O. Reactions of simple organic acids and chelating agents with dolomite / O. O. Adenuga, M. A. Sayed, H. A. Nasr-El-Din // Materials of SPE Production and Operations Symposium, March, 2013. – Oklahoma, 2013. – Paper SPE-164480-MS.

94. Ameri A. Detailed modeling of carbonate acidizing by coupling a multi-purpose pore-network simulator to the chemistry package PHREEQC - Application to chelating agents / A. Ameri, A. Raoof, N. C. Blonk, V. Knudde // Materials of SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, May, 2017. – Buenos Aires, Argentina, 2017. – Paper SPE-185532-MS.

95. Sayed M. A. Emulsified chelating agent: Evaluation of an innovative technique for high temperature stimulation treatments / M. A. Sayed, H. A. Nasr-Ei-din, C. A. De Wolf // Proceedings of European Formation Damage Conference, June 2013. – Noordwijk, The Netherlands, 2013. – Paper SPE-165120-MS.

96. Dos Santos A. Chelate based acidizing fluid provides HSE advantages in successful North Sea application / A. Dos Santos, E. Oliveira, T. Stanitzek, A. Hoq, A. Doghmi // Materials of SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control, February, 2018. – Lafayette, Louisiana, 2018. – Paper SPE-189538-MS.

97. Channa Z. Successful implementation of alternative acid stimulation in a low productive reservoir in Abu Dhabi offshore field / Z. Channa, S. Al Qubaisi, A. K. Al-Neaimi // Proceedings of Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference, November, 2019. – Abu Dhabi, UAE, 2019. – Paper SPE-197928-MS.

98. Nasr-El-Din H.A. Field treatment to stimulate a deep, sour, tight-gas well using a new, low-corrosion and environmentally friendly fluid / H. A. Nasr-El-Din, C. De Wolf, T. Stanitzek, A.Alex, S. Gerdes, N.R. Lummer // SPE Production and Operations. – 2013. – Vol. 28. – № 3. – P. 277-285.

99. Yang Y. Formation damage evaluation of a sandstone reservoir via pore-scale X-ray computed tomography analysis / Y. Yang, Y. Li, J. Yao, K. Zhang, S. Iglauer, L. Luquot, Z. Wang // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2019. – Vol. 183. – ID. 106356.

100. Shafiq M. U. Sandstone matrix acidizing knowledge and future development / M. U. Shafiq, H. Ben Mahmud // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2017. – Vol. 7. – № 4. – P. 1205-1216.

101. Давлетов З. Р. Разработка и исследование фторсодержащих кислотных составов, не вызывающих образования осадков в терригенном пласте: Дис. ... канд.техн.наук: 02.00.11 / Давлетов Заур Растямович; РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина. – М., 2016. – 139 с.

102. Хасанов М. М. Моделирование кислотной обработки полимиктового коллектора / М. М. Хасанов, А. А. Мальцев // Записки Горного института. – 2021. – Т. 251. – № 3. – С. 678-687.

103. Магадова Л. А. Осадкообразование при взаимодействии кислотных составов с минералами терригенного коллектора / Л. А. Магадова, Л. Ф. Давлетшина, М. Д. Пахомов, З. Р. Давлетов // Нефтепромышленное дело. – 2015. – № 9. – С. 31-36.

104. Хай Л. В. Повышение продуктивности добывающих скважин на основе неокислотных компонентов с образованием кислотного состава на забое скважин / Л. В. Хай, М. М. Велиев // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2015. – Т. 4. – № 102. – С. 52-59.

105. Shuchart C. E. Chemical study of organic-HF blends leads to improved fluids / C. E. Shuchart // Proceedings of SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, February, 1997. – Houston, Texas, 1997. – Paper SPE-37281-MS.

106. Scheuerman R. F. Buffer-regulated HF acid for sandstone acidizing to 550 F / R. F. Scheuerman // SPE Production Engineering. – 1988. – Vol. 3. – № 1. – P. 15-21.

107. Shafiq M. U. Acidizing of conventional and tight sandstone formation using chelating agents: mineralogical prospect / M. U. Shafiq, H. Ben Mahmud, S. N. Gishkori, K. M. Lee, R. Rezaee // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2020. – Vol. 10. – № 8. – P. 3587-3599.

108. Rignol J. Improved fluid technology for stimulation of ultrahigh-temperature sandstone formation / J. Rignol, T. Ounsakul, W. Kharrat, D. Fu, L. K. Teng, I. Lomovskaya, P. Boonjai // Materials of International Symposium on Oilfield Chemistry, April, 2015. – The Woodlands, Texas, 2015. – Paper SPE-173755-MS.

109. Reyes E.A. GLDA/HF facilitates high temperature acidizing and coiled tubing corrosion inhibition / E. A. Reyes, A. L. Smith, A. Beuterbaugh, T. Calabrese // Materials of European Formation Damage Conference, June, 2015. – Budapest, Hungary, 2015. – Paper SPE-174264-MS.

110. Рогов Е. А. Исследование эффективности воздействия комплексонов на восстановление проницаемости продуктивных горизонтов / Е. А. Рогов // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и море. – 2022. – № 10. – С. 48-52.

111. Lullo G. Di. A new acid for true stimulation of sandstone reservoirs / G. Di Lullo, P. Rae // Materials of International Asia Pacific Oil&Gas Conference, October, 1996. – Adelaide, Australia, 1996. – Paper SPE-37015-MS.

112. Dean G. D. New acid system minimizes post acid stimulation decline rate in the Wilmington Field, Los Angeles County, California / G. D. Dean, C. A. Nelson, S. Metcalf, R. Harris, T. Barber // SPE Annual Western Regional Meeting. – Bakersfield, California, 1998. – Paper SPE-46201-MS

113. Hibbeler J. An integrated long-term solution for migratory fines damage / J. Hibbeler, T. Garcia, N. Chavez // Materials of SPE Latin American and Caribbean

Petroleum Engineering Conference, April 2003. – Port-of-Spain, Trinidad, West Indies, 2003. – Paper SPE-81017-MS.

114. Stanley F. O. An economic, field-proven method for removing fines damage from gravel packs / F. O. Stanley, J. C. Troncoso, A. N. Martin, O. A. Jamil // Materials of SPE International Symposium on Formation Damage Control, February, 2000. – Lafayette, Louisiana, 2000. – Paper SPE-58790-MS.

115. Li N. A new multichelating acid system for high-temperature sandstone reservoirs / N. Li, Q. Zhang, Y. Wang, P. Liu, L. Zhao // Journal of Chemistry. – 2015. – Vol. 2015. – ID. 549913.

116. Рогов Е. А. Состав технологической жидкости для декольматации призабойной зоны пласта / Е. А. Рогов // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и море. – 2016. – № 6. – С. 38-40.

117. Нгия Т. Т. Исследование новых композиционных составов на основе хелаторов и плавиковой кислоты для повышения продуктивности добывающих скважин с повышенными пластовыми температурами / Т. Т. Нгия, М. М. Велиев, Л. В. Хай // Территория Нефтегаз. – 2015. – № 10. – С. 42-48.

118. Salmi A. Al. Successful acidizing of an HF acid sensitive formation using a protective ion-complexing agent / A. Al Salmi, A. Al-Yaaribi, S. Al-Ruzeiqi // Proceedings of the SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference and Exhibition, January, 2018. – Abu Dhabi, UAE, 2018. – Paper SPE-189360-MS.

119. Al-Harbi B. G. Evaluation of chelating-hydrofluoric systems / B. G. Al-Harbi, M. H. Al-Khaldi, M. N. Al-Dahlan // Proceedings of International Petroleum Technology Conference, March 2013. – Beijing, China, 2013. – Paper IPTC-16969-MS.

120. Amirola F. Combining matrix stimulation and gravel packing using a non-acid based fluid / F. Amirola, M. Machacon, C. Pinto, A. Milne, M. Lastre, E. Miquilena // European Formation Damage Conference, June, 2011. – Noordwijk, The Netherlands, 2011. – Paper SPE-143788-MS.

121. Husen A. Chelating agent-based fluids for optimal stimulation of high-temperature wells / A. Husen, A. Ali, W. W. Frenier, Z. Xiao, M. Ziauddin // Materials

of SPE Annual Technical Conference and Exhibition, September, 2018. – San Antonio, Texas, 2002. – Paper SPE-77366-MS.

122. Mahmoud M. Reaction of chelating agents and catalyst with sandstone minerals during matrix acid treatment / M. Mahmoud // Arabian Journal for Science and Engineering. – 2018. – Vol. 43. – № 11. – P. 5745-5756.

123. Abdulazeem A. Effect of novel chelating agent seawater based system on the integrity of sandstone rocks / A. Abdulazeem, M. Mahmoud, S. Elkatatny, A. Barri, A. Muhammadain // Materials of Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition, April, 2017. – Dammam, Saudi Arabia, 2017. – Paper SPE-188005-MS.

124. Shafiq M. U. Investigation of change in different properties of sandstone and dolomite samples during matrix acidizing using chelating agents / M. U. Shafiq, H. K. Ben Mahmud, M. K. Zahoor, A. S. Shahid, R. Rezaee, M. Arif // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2019. – Vol. 9. – № 4. – P. 2793-2809.

125. Mahmoud M. A. Novel environmentally friendly fluids to remove carbonate minerals from deep sandstone formations / M. A. Mahmoud, H. A. Nasr-El-Din, C. A. De Wolf // Materials of 9th European Formation Damage Conference, June, 2020 – Noordwijk, The Netherlands, 2011. – Paper SPE-143301-MS.

126. Shafiq M. U. Investigation of changing pore topology and porosity during matrix acidizing using different chelating agents / M. Umer Shafiq, H. Khaled Ben Mahmud, R. Rezaee, N. Testamanti // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 217. – ID 012032.

127. Parkinson M. Stimulation of multilayered high-carbonate-content sandstone formations in West Africa using chelant-based fluids and mechanical diversion / M. Parkinson, T. Munk, J. Brookley, A. Caetano, M. Albuquerque, D. Cohen, M. Reekie // Proceeding of SPE International Symposium on Formation Damage Control, February, 2010. – Lafayette, Louisiana, USA, 2010. – Paper SPE-128043-MS.

128. Mahmoud M. A. Sandstone acidizing using a new class of chelating agents / M. A. Mahmoud, H. A. Nasr-El-Din, C. A. De Wolf, A. K. Alex // Materials of SPE

International Symposium on Oilfield Chemistry, April 2011. – The Woodlands, Texas, USA, 2011. – Paper SPE-139815-MS.

129. Panait E. Effective matrix acidizing based in chelating agents: A case study in Romanian heavy oil reservoirs / E. Panait, C. Isac, C. Marton, A. Dos Santos, S. Girardi// In materials of International Heavy Oil Conference and Exhibition, December 2018. – Kuwait City, Kuwait, 2018. – Paper SPE-193723-MS.

130. Nasr-El-Din H.A. Field treatment to stimulate an oil well in an offshore sandstone reservoir using a novel, low-corrosive, environmentally friendly fluid / H. A. Nasr-El-Din, H. Dana, V. Tomos, T. Stanitzek, C.A. de Wolf, A. Alex // Journal of Canadian Petroleum Technology. – 2015. – Vol. 54. – № 5. – P. 289-297.

131. Ouled Z. Stimulation of high-temperature steam-assisted-gravity-drainage production wells using a new chelating agent (GLDA) and subsequent geochemical modeling using PHREEQC / Z. Ouled Ameer, V. Y. Kudrashou, H. A. Nasr-El-Din, J. P. Forsyth, J. J. Mahoney, B. J. Daigle // SPE Production and Operations. – 2019. – Vol. 34. – № 1. – P. 185-200.

132. Ali S. A. Stimulation of high-temperature sandstone formations from West Africa with chelating agent-based fluids / S. A. Ali, E. Ermel, J. Clarke, M. J. Fuller, Z. Xiao, B. Malone // SPE Production and Operations. – 2008. – Vol. 23. – № 1. – P. 32-38.

133. Nuñez W. Field treatment of an injector well in a sandstone formation using a low corrosive environmentally friendly fluid that does not require flow-back / W. Nuñez, O. Bautista, F. A. Cepeda, M. A. Kleber, A. A. Dos Santos, E. Oliveira, O. Rodriguez // Materials of SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, May 2017. – Buenos Aires, Argentina, 2017. – Paper SPE-185464-MS.

134. Smith A. L. Field results and experimental comparative analysis of sodium and nonsodium chelant-based HF acidizing fluids for sand control operations / A. L. Smith, G. C. Woon, F. Smits, K. Govinathan, W. J. Yong, A. Beuterbaugh // SPE International Symposium on Formation Damage Control, February, 2016. – Lafayette, Louisiana, USA, 2016. – Paper SPE-179001-MS.



135. Mahmoud M. A. High-temperature laboratory testing of illitic sandstone outcrop cores with HCl-alternative fluids / M. A. Mahmoud, H. A. Nasr-El-Din, C. A. De Wolf // SPE Production and Operations. – 2015. – Vol. 30. – № 1. – P. 43-51.

136. Reyes E. A. Properties and applications of an alternative aminopolycarboxylic acid for acidizing of sandstones and carbonates / E. A. Reyes, A. L. Smith, A. Beuterbaugh // Proceedings of European Formation Damage Conference, June, 2013. – Noordwijk, The Netherlands, 2013. – Paper SPE-165142-MS.

137. Reyes Garcia E. A. Developments in sandstone HF acidizing: HF fluid compatible with Na or K brines and carbonate-laden mineralogy for high temperatures (360°F) / E. A. Reyes Garcia, A. Lablanc, A. Beuterbaugh, T. Calabrese // Materials of SPE International Formation Damage Control Symposium, February, 2016. – Lafayette, Louisiana, USA, 2016. – Paper SPE-178999-MS.

138. Radha B. Metal anion alkyl ammonium complexes as direct write precursors / B. Radha, S. Kiruthika, G. U. Kulkarni // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – Vol. 133. – P. 12706-12713.

139. Fu L. Preparation and inhibition mechanism of bis-quaternary ammonium salt as shale inhibitor used in shale hydrocarbon production / L. Fu, K. Liao, J. Ge, Y. He, W. Huang, E. Du // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – Vol. 309. – ID 113244.

140. Давлетшина Л. Ф. Создание комплексного коллоидно-химического подхода к разработке составов и технологий для кислотных обработок скважин с использованием колтюбинговых установок : Дис. ... д-ра техн. наук 1.4.10 / Давлетшина Люция Фаритовна. – РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина, 2021. – 364 с.

141. Tatsumoto N. The effect of ultrasonic waves on the chemical dissolution of calcium salts / N. Tatsumoto, S. Fujii // Journal of the Acoustical Society of the Japan. – 1985. – P. 49-50.

142. Akcay I. The effect of surfactant addition to EDTA on microhardness of root dentin / I. Akcay, B. H. Sen // Journal of Endodontics. – 2012. – Vol. 38. – № 5. – P. 704-707.

143. Güzel C. Effect of low-surface tension EDTA solutions on the bond strength of resin-based sealer to young and old root canal dentin / C. Güzel, E. Uzunoglu, H. Dogan Buzoglu // *Journal of Endodontics*. – 2018. – Vol. 44. – № 3. – P. 485-488.

144. Дашко И. В. Влияние комплексонов на межфазные явления в моющем процессе: Дис. ... канд.хим.наук 02.00.11 / Дашко Ирина Владимировна. – Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова, 2009. – 119 с.

145. Ahmed M. E. Investigating effects of chelating agents on viscoelastic surfactant flooding at the pore scale using micromodels / M. E. Ahmed, A. S. Sultan, T. Saikia, M. Mahmoud, S. Patil, M. Kanj // *Energy and Fuels*. – 2023. – Vol. 37. – № 2. – P. 1070-1080.

146. Daneshfar R. Experimental investigation and modeling of fluid and carbonated rock interactions with EDTA chelating agent during EOR process / R. Daneshfar, M. Karimi Nouroddin, S. Z. Mousavi Golesefid, M. Mohammadi-Khanaposhtani, E. Davoudi, K. Shariati // *Energy and Fuels*. – 2023. – Vol. 37. – № 2. – P. 919-934.

147. Hassan A. Impact of chelating agent salt type on the enhanced oil recovery from carbonate and sandstone reservoirs / A. Hassan, M. Mahmoud, S. Patil // *Applied Sciences*. – 2021. – Vol. 11. – № 15. – ID 7109.

148. Ylmaz Z. The effect of temperature and pH variations on the surface tension of EDTA solutions / Z. Ylmaz, S. Aktemur, H. D. Buzoglu, M. Gümüsderelioglu // *Journal of Endodontics*. – 2011. – Vol. 37. – № 6. – P. 825-827.

149. Eastoe J. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air-water interface / J. Eastoe, J. S. Dalton // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2000. – Vol. 85. – № 2. – P. 103-144.

150. Li Z. X. Neutron reflectivity studies of the adsorption of aerosol-OT at the air/water interface: The surface excess / Z. X. Li, J. R. Lu, R. K. Thomas // *Langmuir*. – 1997. – Vol. 13. – № 14. – P. 3681-3685.

151. Deng X. Wettability alteration of carbonate rock by chelating agents and viscoelastic surfactants: synergetic impact / X. Deng, S. Patil, M. S. Kamal, M.

Mahmoud, A. Sultan, T. Saikila // *Energy and Fuels*. – 2022. – T. 36. – № 14. – C. 7391-7401.

152. Mohammadzadeh H. Pore scale investigation of chelating agents flooding for enhanced oil recovery / H. Mohammadzadeh, J. Moghadasi, K. Shahbazi, S. Kord // *Journal of Molecular Liquids*. – 2024. – Vol. 402. – ID. 124676.

153. Buckley J. S. Mechanisms of wetting alteration by crude oils / J. S. Buckley, Y. Liu, S. Monsterleet // *SPE Journal*. – 1998. – Vol. 3. – № 1. – P. 54-61.

154. Hassan A. M. Surface charge study of EDTA interaction with carbonate rock during chelating agent flooding / A. M. Hassan, H. S. Al-Hashim // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 191. – ID 107163.

155. Chen P. Wettability alteration in high temperature carbonate reservoirs / P. Chen, K. K. Mohanty // *Materials of 18th SPE Improved Oil Recovery Symposium*, April, 2018. – Tulsa, Oklahoma, USA, 2014. – Paper SPE-169125-MS.

156. Deng X. Wettability alteration of carbonate rock by chelating agents // X. Deng, S. Patil, M. S. Kamal, M. Mahmoud, A. Sultan, T. Saikila // *Materials of Gas & Oil Technology Showcase and Conference*, March 2003. – Dubai, UAE, 2023. – Paper SPE-214215-MS.

157. Janjua A. N. Experimental investigation of noble viscoelastic surfactant and chelating agent for heavy oil enhanced oil recovery in high-pressure–high-temperature carbonate reservoirs / A. N. Janjua, A. S. Sultan, T. Saikia, M. S. Kamal, M. Mahmoud // *Journal of Surfactants and Detergents*. – 2021. – Vol. 24. – № 2. – P. 289-300.

158. Parhizgar Keradeh M. Experimental investigation and machine learning modeling of diethylenetriaminepentaacetic acid agents in sandstone rock wettability alteration: Implications for enhanced oil recovery processes / M. Parhizgar Keradeh, A. Mohammadi Khanghah // *Journal of Molecular Liquids*. – 2024. – Vol. 404. – ID 124959.

159. Kord S. Pore-scale study of the effects of DTPA chelating agent flooding on oil recovery utilizing a clay-coated micromodel / H. Mohammadzadeh, J. Moghadasi, K. Shahbazi, S. Kord // *Petroleum Research*. – 2024. – Vol. 9. – № 2. – P. 228-237.

160. Barri A. Carbonate stimulation using chelating agents: improving the treatment performance by optimizing the fluid properties / A. Barri, A. Hassan, M. Mahmoud // ACS Omega. – 2022. – Vol. 7. – № 10. – P. 8938-8949
161. Нгия Т. Т. Исследование комплексов на основе энзимов в лабораторных условиях для интенсификации добычи нефти / Т. Т. Нгия, М. М. Велиев, В. Т. Лонг // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2015. – Т. 4. – № 102. – С. 8-17.
162. Mitrofanova G. V. Complex formation of calcium ions and monosubstituted succinic acid derivatives in aqueous solutions / G. V. Mitrofanova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2003. – Vol. 76. – № 1. – P. 17-19.
163. Hoang T. A. Effects of organic additives on calcium sulfate scaling in pipes / T. A. Hoang, H. M. Ang, A. L. Rohl // Australian Journal of Chemistry. – 2009. – Vol. 62. – № 8. – P. 927-933.
164. Birch B. J. Experiments with the PVC matrix membrane calcium ion-selective electrode / B. J. Birch, A. Craggs, G. J. Moody, J. D. R. Thomas // Journal of Chemical Education. – 1978. – Vol. 55. – № 11. – P. 740-741.
165. Lide D. R. CRC Handbook of chemistry and physics / D. R. Lide. – CRC Press, 2004. – 2661 p.
166. Kumar B. Effect of salinity on the interfacial tension of model and crude oil systems / B. Kumar // PhD Thesis. – University of Calgary, 2012. – 147 p.
167. Токарева Е. В. Изучение процесса гидрофобизации карбонатной породы органическими кислотами / Е. В. Токарева, И. В. Ткачев, Г. В. Сансиев, Г. Д. Федорченко, А. А. Иванова, П. А. Гришин, С. Маркович, И. Г. Марясев, А. В. Кузьмин // Нефтяное хозяйство. – 2022. – № 3. – С. 73-76.
168. Rezaei Gomari K. A. Effect of fatty acids, water composition and pH on the wettability alteration of calcite surface / K. A. Rezaei Gomari, A. A. Hamouda // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2006. – Vol. 50. – № 2. – P. 140-150.
169. Kasha A. Effect of Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions on the zeta potential of calcite and dolomite particles aged with stearic acid / A. Kasha, H. Al-Hashim, W.

Abdallah, R. Taherian, B. Sauerer // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2015. – Vol. 482. – P. 290-299.

170. Силин М.А. Экспериментальное и теоретическое исследование растворения карбонатной породы в хелатных реагентах / М. А. Силин, Л. А. Магадова, Л. Ф. Давлетшина, Т. И. Юнусов, В. А. Микулов // *Труды РГУ Нефти и газа имени И.М.Губкина*. – 2022. – Т. 307. – № 2. – С. 20-36.

171. 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.

172. 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\\_report.pdf](https://conf.msu.ru/archive/Lomonosov_2022/data/25450/143334_uid684484_report.pdf) (дата обращения 14.08.2025)

173. Martyushev D. A. Experimental study of the influence of the content of calcite and dolomite in the rock on the efficiency of acid treatment / D. A. Martyushev, S. K. Govindarajan, Y. Li, Y. Yang // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2022. – Vol. 208. – ID 109770.

174. Novikov V. A. A new approach for the demonstration of acidizing parameters of carbonates: Experimental and field studies / V. A. Novikov, D. A. Martyushev, Y. Li, Y. Yang // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2022. – Vol. 213. – ID 110363.

175. Патент № 2775634 Российская Федерация, МПК С09К 8/528 (2006.01). Состав для растворения осадка сульфата бария. № 2021136948 : заявл. 14.12.2021 : опубл. 05.07.2022 / Ф. Ш. Шакиров, И. Р. Шакирова, Е. М. Костенникова ; заявитель Публичное акционерное общество "Татнефть" имени В.Д. Шашина.

176. Frenier W. W. Hydroxyaminocarboxylic acids produce superior formulations for matrix stimulation of carbonates at high temperatures / W. W. Frenier, C. N. Fredd, F. Chang // In proceedings of SPE European Formation Damage Conference, May, 2001. – The Hague, Netherlands, 2001. – Paper SPE-68924-MS.

177. M. E. Blauch. Novel carbonate well production enhancement application for encapsulated acid technology: first-use case history / M. E. Blauch, A. Cheng, K. Rispler, A. Khallad // Proceedings of SPE Annual Technical Conference and Exhibition, October, 2003. – Denver, Colorado, 2003. – Paper SPE-84131-MS.

178. Al-Khaldi M. H. Reaction of citric acid with calcite / M. H. Al-Khaldi, H. A. Nasr-El-Din, S. Mehta, A. D. Al-Aamri // Chemical Engineering Science. – 2007. – Vol. 62. – № 21. – P. 5880-5896.

179. Al-Khaldi M. H. New findings on damage potential, geochemical reaction mechanisms, and production enhancement applications for citric acid / M. H. Al-Khaldi, H. A. Nasr-El-Din, M. E. Blauch, G. P. Funkhouser // SPE Journal. – 2005. – Vol. 10. – № 3. – P. 267-275.

180. 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.

181. Иванова В. Б. Адсорбция и молекулярная динамика низкомолекулярных веществ на наночастицах модифицированного монтмориллонита / В. Б. Иванов, А. А. Заводчикова, И. И. Барашкова, Е. В. Солина, А. М. Вассерман // Химическая физика. – 2014. – Т. 33. – № 3. – С. 84-91.

182. Макарова А. О. Агрегационное поведение молекул ПАВ на поверхности углеродных нанотрубок / А. О. Макарова, Б. З. Идиятуллин, Д. А. Файзуллин, О. С. Зуева // Сборник статей XXIII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (4-8 июля 2016 года, оз.Яльчик). – Москва – Казань – Уфа – Йошкар Ола, 2016. – С. 369-377.

183. Chen X. Molecular dynamics simulation and DFT calculation of “green” scale and corrosion inhibitor / X. Chen, Y. Chen, J. Cui, Y. Li, Y. Liang, G. Cao// Computational Materials Science. – 2021. – Vol. 188. – ID 110229.

184. Mahmoud M. A. Optimum injection rate of a new chelate that can be used to stimulate carbonate reservoirs / M. A. Mahmoud, H. A. Nasr-El-din, C. A. De Wolf, J. N. LePage // SPE Journal. – 2011. – Vol. 16. – № 4. – P. 968-980.

185. Morris R. L., Paul J.M. inventors; Mobil Oil, assignee; Sulfate scale dissolution. US patent US 5,049,297. 1991 Sep 17.

186. Almubarak T. A review of the corrosivity & degradability of aminopolycarboxylic acids/ T. Almubarak, J. H. Ng, H. Nasr-Ei-Din // Proceedings of the Annual Offshore Technology Conference, May, 2017. – USA, 2017. – Paper OTC-27535-MS.

187. Глущенко В. Н. Функциональная роль ПАВ в кислотных составах / В. Н. Глущенко // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2008. – № 2. – С. 27-35.

188. Силин М. А. Кислотные обработки пластов и методики испытания кислотных составов. Учебное пособие / М. А. Силин, Л. А. Магадова, В. А. Цыганков, М. М. Мухин, Л. Ф. Давлетшина – М.: РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина, 2011. – 142 с.

189. 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.

190. 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 учёных «Ломоносов-2023», секция «Химия» / Отв.ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А.Антипов, Е.И. Зимакова. 2023. – URL: [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2023/data/28683/uid356911\\_acdf2d2a398b55ab3e8ba87e703a566fe9eb490e.docx](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2023/data/28683/uid356911_acdf2d2a398b55ab3e8ba87e703a566fe9eb490e.docx) (дата обращения 14.08.2025)

191. 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 UpExPro 2023»*. – 2023. – с.224-227.
192. Mobius D. *Surfactants: chemistry, interfacial properties, applications* / D. Mobius, R. Miller, V. B. Fainerman. – 1st edition. – Elsevier, 2001. – 678 p.
193. Rosen M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena* / M. J. Rosen, J. T. Kunjappu. – Wiley-Interscience, 2012. – 615 p.
194. Madaan P. Quaternary pyridinium salts: A review / P. Madaan, V. K. Tiyagi // *Journal of Oleo Science*. – 2008. – Vol. 57. – № 4. – P. 197-215.
195. Khan A. M. Determination of critical micelle concentration of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and the effect of low concentration of pyrene on its CMC using ORIGIN software / A. M. Khan, S. S. Shah // *Journal of Chemical Society of Pakistan*. – 2008. – Vol. 30. – № 2. – P. 186-191.
196. Oremusová J. Micellization of alkyl trimethyl ammonium bromides in aqueous solutions-part 1: Critical micelle concentration (cmc) and ionization degree / J. Oremusová // *Tenside, Surfactants, Detergents*. – 2012. – Vol. 49. – № 3. – P. 231-240.
197. Yan Y. Insight into surfactant adsorption performance at asphaltene surface by in-situ DPI experiment and microscopic MD simulation / Y. Yan, J. Li, Y. Huang, H. Wan, S. Fang, Y. Xiao, M. Duan, Y. Xiong // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2023. – Vol. 666. – ID 131313.
198. Patel H. A. Molecular structure and hydrophobic solvation thermodynamics at an octane-water interface / H. A. Patel, E. Bruce Nauman, S. Garde // *Journal of Chemical Physics*. – 2003. – Vol. 119. – № 17. – P. 9199-9206.
199. Liu Z. Y. Characterizing the impact of surfactant structure on interfacial tension: a molecular dynamics study / Z. Y. Liu, C. Wang, H. Zhou, Y. Wang, L. Zhang, S. Zhao // *Journal of Molecular Modeling*. – 2017. – Vol. 23. – № 4. – P. 1-8.
200. Li R. Hydrogen bonded structure of water and aqueous solutions of sodium halides: A Raman spectroscopic study / R. Li, Z. Jiang, F. Chen, H. Yang, Y. Guan // *Journal of Molecular Structure*. – 2004. – Vol. 707. – № 1-3. – P. 83-88.



201. Volkov N. A. Molecular dynamics study of salt influence on transport and structural properties of SDS micellar solutions / N. A. Volkov, N. V. Tuzov, A. K. Shchekin // *Fluid Phase Equilibria*. – 2016. – Vol. 424. – P. 114-121.

202. Yuan S. Molecular dynamics studies on monolayer of cetyltrimethylammonium bromide surfactant formed at the air/water interface / S. Yuan, L. Ma, X. Zhang, L. Zheng // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2006. – Vol. 289. – № 1-3. – P. 1-9.

203. Wang D. Wettability survey in Bakken shale with surfactant-formulation imbibition / D. Wang, R. Butler, J. Zhang, R. Seright // *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*. – 2012. – Vol. 15. – № 6. – P. 695-705

204. Hussain S. M. S. Synthesis and performance evaluation of betaine type zwitterionic surfactants containing different degrees of ethoxylation / S. M. S. Hussain, L. T. Fogang, M. S. Kamal // *Journal of Molecular Structure*. – 2018. – Vol. 1173. – P. 983-989.

205. Xu L. Proper selection of surfactant additives ensures better well stimulation in the unconventional oil and gas formations / L. Xu, Q. Fu // *Proceedings of the SPE Middle East Unconventional Gas Conference and Exhibition January, 2012*. – Abu Dhabi, UAE, 2012. – Paper SPE-153265-MS.

206. Kumar H. T. Impact of oil saturation, CO<sub>2</sub> evolution, and rock wettability on acid efficiencies during carbonate acidizing: A three-phase perspective / H. T. Kumar, S. Muhemmed, H. A. Nasr-El-Din // *Proceedings of SPE International Symposium on Formation Damage Control, February, 2020*. – Lafayette, Louisiana, USA, 2020. – Paper SPE-199329-MS.

207. Abdollahi R. The effect of spent acid on carbonate rock wettability during a matrix acidizing treatment / R. Abdollahi, S. R. Shadizadeh // *Petroleum Science and Technology*. – 2014. – Vol. 32. – № 4. – P. 450-454.

208. Anderson W. G. Wettability literature survey - Part 5: the effects of wettability on relative permeability. / W. G. Anderson // *JPT, Journal of Petroleum Technology*. – 1987. – Vol. 39. – № 11. – P. 1453-1468.

209. Глущенко В. Н. Рациональные условия гидрофобизации призабойной зоны пласта / В. Н. Глущенко // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2008. – Т. 9. – С. 60-67.

210. Демахин С. А. Изучение влияния гидрофобизирующих составов на водонасыщенность и проницаемость призабойной зоны нефтяного пласта / С. А. Демахин, В. Б. Губанов // Нефтепромысловое дело. – 2009. – № 6. – С. 25-28.

211. 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.

212. Hoo Y. Propagation characteristics of optimum wormhole in carbonate matrix acidizing using micro X-ray CT imaging / H. Yoo, Y. Kim, H. Jang, J. Lee // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2021. – Vol. 196. – ID 108010.

213. Cuthiell D. The in situ formation of heavy oil emulsions / D. Cuthiell, K. Green, R. Chow, G. Kissel, C. McCarthy // In Proceedings of SPE International Heavy Oil Symposium, June 1995. – Calgary, Alberta, Canada, 1995. – Paper SPE-30319-MS.

214. Strand S. Wettability alteration of carbonates - Effects of potential determining ions ( $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ ) and temperature / S. Strand, E. J. Høgnesen, T. Austad // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2006. – Vol. 275. – № 1-3. – P. 1-10.

215. Mannhardt K. Adsorption of foam-forming surfactants in Berea sandstone / K. Mannhardt, J. J. Novosad, K. N. N. Jha // Journal of Canadian Petroleum Technology. – 1994. – Vol. 33. – № 02. – P. 34-43.

216. Isah A. Fluid-rock interactions and its implications on EOR: Critical analysis, experimental techniques and knowledge gaps / A. Isah, M. Arif, A. Hassan, M. Mahmoud, S. Iglauer // Energy Reports. – 2022. – Vol. 8. – P. 6355-6395

217. Standnes D. C. Wettability alteration in carbonates: Interaction between cationic surfactant and carboxylates as a key factor in wettability alteration from oil-wet to water-wet conditions / D. C. Standnes, T. Austad // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2003. – Vol. 216. – № 1-3. – P. 243-259.

218. Tetko I. V. Virtual computational chemistry laboratory - Design and description / I. V. Tetko, J. Gasteiger, R. Todeschini, A. Mauri, D. Livingstone, P. Ertl, V. A. Palyulin, E. V. Radchenko, N. S. Zefirov, A. S. Makarenko, V. Y. Tanchuk, V. V. Prokopenko // *Journal of Computer-Aided Molecular Design*. – 2005. – Vol. 19. – № 6. – P. 453-463.

219. Ганеева М. Ю. Распределение парафиновых углеводородов и асфальтенов в кислотной водонефтяной эмульсии / Ю. М. Ганеева, Е. Е. Барская, Е. С. Охотникова [и др.] // *Нефтехимия*. – 2018. – Т. 58. – № 6. – С. 742-750.

220. Магадова Л. А. Исследование особенностей взаимодействия нефти и кислотных систем в условиях пористой среды / Л. А. Магадова, Л. Ф. Давлетшина, В. Б. Губанов, П. С. Михайлова, В. Д. Власова // *Труды РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина*. – 2017. – Т. 4. – № 289. – С. 132-142.

221. Чулкова А. О. Эффективность деэмульгаторов в процессе разрушения нефтекислотных эмульсий / А. О. Чулкова, К. Ю. Прочухан, Е. А. Шафикова, Г. И. Апкаримова, Ю. А. Прочухан // *Нефтепромысловое дело*. – 2016. – Т. 7. – С. 26-29.

222. Silin M. A. Complex study of acid-in-oil emulsions, their formation, stabilization and breakdown / M. A. Silin, L. A. 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.

223. 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.

224. Duboué J. Auto-emulsification of water at the crude oil/water interface: a mechanism driven by osmotic gradient / J. Duboué, M. Bourrel, E. S. Carreras, Klimenko A., N. Agenet, N. Passade-Boupat, F. Lequeux // *Energy and Fuels*. – 2019. – Vol. 33. – № 8. – P. 7020-7027.

225. Евдокимов И. Н. Самопроизвольное образование аномально вязких нефтекислотных эмульсий в призабойной зоне скважины / И. Н. Евдокимов, А. П. Лосев, М. А. Могильниченко // *Бурение и нефть*. – 2017. – №07 – 08. – С. 54-59.

226. Алцыбеева А. И. Ингибиторы коррозии металлов (справочник) / А. И. Алцыбеева, С. З. Левин; ред. Л. И. Антропов. – Л. : Химия, 1968. – 264 с.

227. Пат. 2786901 Российская Федерация МПК С09К 8/74, Е21В 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. 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»

228. Пат. 2799300 Российская Федерация МПК С09К 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»

229. 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.

230. 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.

231. 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.