

ОТЗЫВ

официального оппонента Князевой Натальи Алексеевны
на диссертационную работу Юнусова Тимура Ильдаровича
«Коллоидно-химические свойства хелатных композиций в процессах
интенсификации добычи в нефтяных пластах», представленную на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности 1.4.10. Коллоидная химия

1. Актуальность темы исследования

Работа Юнусова Тимура Ильдаровича относится к изучению коллоидно-химических свойств одного из перспективных классов жидкостей для интенсификации добычи нефти – водных растворов хелатных реагентов и их изменению. Развитие физико-химических технологий интенсификации добычи углеводородов в карбонатных коллекторах, в том числе, в глубоко залегающих и высокотемпературных, обусловлено увеличением их доли в структуре запасов в последние годы. Солянокислотная обработка скважин, которая ввиду своей простоты, низким затратам и высокой эффективности обрела высокую популярность при работе на «традиционных» месторождениях, в высокотемпературных коллекторах является крайне неэффективной ввиду целого ряда физико-химических факторов. Тем не менее, количество работающих альтернатив невелико и ограничено как чисто технологическими, так и физико-химическими особенностями процессов, проходящими при высокой температуре, основными из которых являются склонность к образованию нефтяных эмульсий, высокая коррозионная агрессивность, высокая скорость реакции с породой. Преодоление этих недостатков возможно за счет подробного и комплексного изучения процессов, происходящих на границе раздела фаз интенсифицирующего состава, породы нефтяного пласта и углеводородов. Именно глубокое понимание закономерностей и особенностей межфазного поведения позволяет осуществить направленный и адресный подбор композиций под специфические условия. Тем не менее, изучению межфазных свойств жидкостей для интенсификации добычи и взаимосвязи между ними и эффективностью обработки посвящено не так много работ в отечественной и зарубежной литературе. В связи с этим, тематика диссертационной работы является актуальной.

2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Основные результаты диссертационной работы получены на основании:

- выполненного литературного и информационного анализа большого количества источников;

- лабораторных анализов по растворению карбонатной породы при различных условиях эксперимента, измерения межфазного натяжения и определения смачиваемости, искусственной гидрофобизации поверхности карбонатной породы при варьировании условий испытания, определения совместимости интенсифицирующего состава и нефти методом «bottle-test», измерения скорости коррозии стали, проведения эксперимента в капилляре и микромодели, физического моделирования воздействия композиции на нефтенасыщенную карбонатную породу;

Работа прошла апробацию на региональных и международных научно-практических конференциях. Основные результаты исследований представлены в 18 научных работах, в том числе 2 патентах на изобретение Российской Федерации, 1 статье в издании, входящем в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 4 статьях в изданиях, входящих в международную базу данных Scopus, 1 статье в издании, входящем в базу данных Russian Science Citation Index.

3. Достоверность и научная новизна результатов диссертации

Достоверность научных положений и выводов, сформулированных в диссертационной работе, подтверждается результатам достаточного количества экспериментов.

По результатам выполненных исследовательских работ сформирована следующая научная новизна:

- предложен показатель удельной растворяющей способности для оценки эффективности растворения породы. На основании этого показателя обоснован выбор тринатриевой соли этилендиаминететрауксусной кислоты (ЭДТА) как основы хелатной композиции для интенсификации высокотемпературных карбонатных пластов;

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

- обоснован механизм снижения межфазного натяжения растворов анионных и катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) ряда кватернизированных аммониевых соединений при добавлении к ним хелатной композиции на основе ЭДТА;

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

4. Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты, полученные в диссертационном исследовании, обладают теоретической и практической значимостью, к которым относятся:

- установление закономерностей 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;

- описание влияния ПАВ в хелатных композициях на межфазные процессы на границах с углеводородными жидкостями и гидрофобной карбонатной породой. Все это дополняет существующие представления о коллоидно-химических свойствах хелатных композиций в объеме и на межфазной границе;

- разработка композиции на основе ЭДТА и ПАВ для интенсификации добычи углеводородов в карбонатных коллекторах. Получены патенты на изобретения №2786901 «Интенсифицирующий сухокислотный состав для высокотемпературных карбонатных и смешанных коллекторов» и №2799300 «Интенсифицирующий состав на основе ПАВ и комплексонов для карбонатных и смешанных коллекторов»;

- выявление низкой скорости реакции и гидрофилизирующей активности по отношению к реальным образцам керна гидрофобной карбонатной породы;

- демонстрация возможности применения разработанной композиции в качестве интенсифицирующего состава в высокотемпературных карбонатных нефтенасыщенных пластах с температурой до 120 °С.

5. Оценка содержания диссертации, ее завершенность

Диссертация изложена на 181 страницах печатного текста и состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 231 ссылки на публикации отечественных и зарубежных авторов, включает 73 рисунка и 32 таблицы.

Во введении приведено обоснование актуальности работы, цели, задачи исследований, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту, личный вклад соискателя.

В первой главе представлены результаты литературного и информационного поиска с описанием отдельных направлений исследования и решаемых задач, что является фундаментом, обосновывающим дальнейшие проведенные исследования.

Во второй главе приведено описание объектов и методов исследования, используемых в работе. В качестве хелатного реагента используется этилендиаминтетрауксусная кислота – широко используемый и коммерчески доступный

реагент. Используются 9 типов ПАВ – катионных, анионных и амфолитных. Все представленные реагенты широко доступны и большинство из них производится российскими компаниями. Во 2 главе описаны методы экспериментального исследования. Комплекс исследований описан полно, что позволяет с разных сторон охарактеризовать процессы, происходящие на границе раздела фаз «жидкость/жидкость» и «твердое тело/жидкость».

В третьей главе представлены результаты и их обсуждение, рассматриваются процессы, происходящие на границе раздела фаз между водными растворами ЭДТА и модельной карбонатной породой, в качестве которой используется мрамор.

Определена растворяющая способность и кинетика растворения хелатных реагентов по отношению к карбонатной породе при различных условиях и выбор основы композиции – типа соли ЭДТА и концентрации. Используются тринатриевые соли ЭДТА с различной замещенностью и рН водных растворов, в различной степени растворимые в воде и подходящие для задач исследования. Поскольку диапазон применения условий жидкостей для интенсификации добычи весьма обширен, проводятся исследования при трех температурах. Показано, что соли ЭДТА в низкой концентрации (ниже 0,3 М) при высокой температуре реагируют крайне быстро, реакция заканчивается менее, чем за час. При низкой же температуре скорость реакции слабо зависит от концентрации реагента. Показано различие по воздействию различных солей ЭДТА на модельную карбонатную породу: если динатриевая соль ЭДТА, имеющая рН в области кислых значений, реагирует в основном по кислотно-основному механизму, то тринатриевая и тетранатриевая соли ЭДТА реагируют по механизму поверхностного комплексообразования. Для финального выбора основы композиции введен параметр «удельной растворяющей способности» с ясным физическим смыслом, выбрана основа композиции (тринатриевая соль ЭДТА в концентрации 0,4 М).

Тем не менее, полученная растворяющая способность все еще является довольно низкой. В связи с этим предпринят подход по ее увеличению путем добавления многоосновных органических кислот, исходя из предположения о деактивации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} и ингибирования их выпадения в осадок в присутствии хелатного реагента. Данный подход увеличения растворяющей способности сам по себе является новаторским и ранее не был предпринят. Показано, что растворяющая способность зависит от типа кислоты и температуры применения, так при температуре 25 °С некоторые кислоты даже снизили удельную растворяющую способность. Тем не менее, при высокотемпературных условиях все кислоты в той или иной степени неаддитивно увеличили растворяющую способность, проявляя при этом синергетический эффект. В работе сделана попытка исследования процессов, происходящих на границе раздела фаз между водным раствором хелатного

реагента и поверхностью карбоната кальция с помощью метода молекулярной динамики. Проведена корреляция между удельной растворяющей способностью и физико-химическими параметрами системы. Выбрана оптимальная добавка – 0,05 М лимонной кислоты.

Изучена растворяющая способность композиции в присутствии различных солей (хлоридов, карбонатов, формиатов) щелочных металлов и аммония. Показано, что при низкотемпературных условиях и 80°C может наблюдаться некоторое увеличение растворяющей способности при добавлении катионов аммония и лития, но при высокотемпературных условиях эффект отсутствует. Таким образом, на основе исследований, описанных в главе 3, была разработана хелатная интенсифицирующая композиция, содержащая в себе тринатриевую соль ЭДТА и лимонную кислоту.

В четвертой главе описываются исследования межфазного поведения разработанной композиции с добавками ПАВ на границах раздела фаз с гидрофобной карбонатной породой и углеводородами.

В первой части описаны исследования межфазного натяжения ПАВ-хелатных композиций и водных растворов ПАВ на границе с нормальным октаном. Данный этап позволил определить основные закономерности при изменении межфазного натяжения ПАВ различных классов при добавлении хелатной композиции. Показано, что анионные и катионные ПАВ демонстрируют снижение данного показателя, амфолитные ПАВ индифферентны к введению хелатной композиции, катионные ПАВ ряда алкилпиридиниевых соединений демонстрируют снижение данного показателя. В работе предпринята попытка объяснить наблюдаемые явления для катионных и анионных ПАВ с позиций исследования межмолекулярных взаимодействий на межфазной границе методом молекулярной динамики. На основе исследований выбраны ПАВ с минимальным межфазным натяжением в каждом из классов.

В следующей части исследуются взаимодействия ПАВ-хелатных композиций и водных растворов ПАВ с гидрофобной карбонатной породой, какой она и является в пластовых условиях. Автор использует сразу три разных метода для учета смачиваемости, что наиболее показательно с учетом ее неоднородного характера. Исследования проведены при 120°C, что отвечает реальным пластовым условиям. Показано, что анионные ПАВ в ПАВ-хелатной композиции способны породу гидрофобизировать, тогда как катионные и амфолитные ПАВ приводят к ее гидрофилизации. Более того, гидрофилизация ведет к увеличению растворяющей способности, по всей видимости, облегчая подход хелатных реагентов к растворяемой поверхности. На данном этапе выбрана добавка амфолитного ПАВ в концентрации 0,05%. На образцах реального керна показано, что ПАВ-хелатная

композиция способна гидрофилизировать породу в такой же степени, что и солянокислотная композиция с в 10 раз большей концентрацией ПАВ.

На следующем этапе исследуется взаимодействие ПАВ-хелатной композиции уже с нефтью. Исследования проводятся как в свободном объеме, так и при совместной фильтрации в прозрачных каналах – в длинном капилляре и в модели псевдопорового пространства. Исследования проведены в сравнении с соляной кислотой. Показано, что ПАВ-хелатная композиция полностью совместима даже с чувствительной нефтью и фильтруется, не образуя высоковязких эмульсий и асфальтеновых осадков, свойственных соляной кислоте. Кроме того, добавление ПАВ приводит к отмыву нефти со стенок породы.

Разработанная композиция коррозионно не агрессивна, однако в следующей части у автора получилось улучшить данный показатель за счет введения лишь 0,001% масс. тиомочевины.

Глава завершается фильтрационным экспериментом на нефтенасыщенной породе, который объединяет в себе результаты всех исследований, проведенных ранее, как по увеличению растворяющей способности, так и по модификации межфазных взаимодействий. Показано, что разработанная композиция способна образовывать червоточины в нефтенасыщенной пористой среде, не приводя к сплошному растворению и не образуя эмульсий или осадков при течении.

В заключении представлен итог всей совокупности полученных данных с резюмирующими выводами по содержанию работы, обосновано и достоверно подтверждающимися согласованностью экспериментальных данных, полученных с использованием различных инструментальных методов, и их аргументированной интерпретацией, сопоставленной с литературными источниками.

Структура диссертационной работы построена логично и последовательно и имеет научно-обоснованные выводы.

6. Достоинства, недостатки и замечания по работе

В диссертации Юнусова Тимура Ильдаровича не обнаружено принципиальных замечаний, затрагивающих существо настоящей работы. В качестве замечаний и пожеланий отмечается следующее:

1. В Главе 4 к подобранной ПАВ-хелатной композиции выбран ингибитор коррозии, при этом не приведена оценка его влияния на коллоидно-химические свойства хелатных композиций и не определено влияние на растворяющую способность композиции.

2. Учитывая индивидуальные особенности и разнообразие нефти, используемых для решений, указанных в диссертационной работе задач, целесообразно было бы привести

предполагаемый механизм коллоидно-химического взаимодействия на свойства хелатных композиций с нефтью.

3. Как влияет время на стабильность ПАВ-хелатных соединений?

4. Необходимо обратить внимание, что в ходе выполнения диссертации разработаны составы, которые способны образовывать множественные червоточины в нефтенасыщенной пористой среде при повышенных температурах, не приводя к сплошному растворению и не образуя эмульсий или осадков при воздействии.

7. Заключение по диссертационной работе

Автореферат диссертации и публикации автора правильно и полно отражают содержание диссертации, соответствующей паспорту научной специальности 1.4.10. Коллоидная химия.

Диссертационная работа Юнусова Тимура Ильдаровича является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная для коллоидной химии задача: установлены изменения межфазных свойств ПАВ-содержащих систем на границе раздела фаз с углеводородами и карбонатной породой в присутствии хелатной композиции при высокотемпературных условиях. Основные научные положения и выводы, изложенные в диссертации, являются оригинальными. Поставленные задачи и цели достигнуты.

Диссертация на тему «Коллоидно-химические свойства хелатных композиций в процессах интенсификации добычи в нефтяных пластах», соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.10. Коллоидная химия.

Официальный оппонент,
кандидат химических наук (02.00.06 (1.4.7.) – Высокомолекулярные соединения),
заведующий лабораторией повышения нефтеотдачи заводненных пластов отдела
увеличения нефтеотдачи пластов Татарского научно-исследовательского и проектного
Института нефти «ТатНИПИнефть» ПАО «Татнефть» имени В. Д. Шашина

423452, Республика Татарстан, г. Альметьевск, ул. Советская, д.186А
(855-3) 3100800, доб. 53434
mna@tantipi.ru



Князева Наталья Алексеевна

« 22 » 01 2026 г.

Вход. № 05-8784
« 26 » 01 2026 г.
подпись *Алекс*

Подпись
Менеджер
по персоналу



10 sept
Забегалов
В.А. Бумендик