КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2025, том 87, № 3, с. 262–275

УДК 544.722

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ МЕЖДУ НЕФТЬЮ И ИНТЕНСИФИЦИРУЮЩИМИ ЖИДКОСТЯМИ В РАЗНЫХ УСЛОВИЯХ КОНТАКТА

© 2025 г. Т. И. Юнусов[1, 2], Л. Ф. Давлетшина[1, *]

[1] РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина,

Москва, Ленинский просп., 65, 119991 Россия

[2] Сколковский институт науки и технологий,

г. Москва, территория ИЦ Сколково, Большой бульвар, д. 30, стр. 1, 121205 Россия

**e-mail: Davletshina.l@gubkin.ru*

Поступила в редакцию 13.02.2025 г.
После доработки 11.03.2025 г.
Принята к публикации 27.03.2025 г.

Одной из практических проблем нефтегазовой отрасли является образование нефтекислотных эмульсий и асфальтенового шлама при контакте интенсифицирующих составов и нефти. Ключом к решению этих проблем является понимание межфазных процессов на границе раздела фаз между нефтью и составами, качественному исследованию которых и посвящена данная работа. Исследуются процессы, происходящие между чувствительной нефтью и двумя видами интенсифицирующих составов – на основе соляной кислоты и этилендиамитетрауксусной кислоты (ЭДТА) с добавлением и без добавления поверхностно-активного вещества (ПАВ). Используются три метода – простое перемешивание («bottle-test»), совместное течение жидкостей в капилляре, совместное течение жидкостей в микромодели, имитирующей пористую среду. С помощью простого перемешивания показано, что введение ПАВ в 15% соляную кислоту может предотвратить образование шлама, но не предотвращает образование эмульсии. Кроме того, обнаружено, что составы на основе ЭДТА с нейтральным pH совместимы даже с чувствительной нефтью. С помощью совместного течения продемонстрирована роль стенок капилляра в образовании асфальтенового шлама, а также отмывающая способность хелатного состава. Совместное течение жидкостей в миромодели демонстрирует особенности соляной кислоты по сравнению с хелатом – дискретное течение, образование эмульсии в пристеночном слое, образование осадка на стенках пор. Результаты данной работы могут быть полезны как для дальнейшего фундаментального исследования коллоидно-химических процессов в нефтяном пласте, так и для практического применения.

Ключевые слова: ПАВ, нефть, соляная кислота, ЭДТА, совместимость, шлам, асфальтены, микромодель

DOI: 10.31857/S0023291225030082, **EDN:** TADTWM



ВВЕДЕНИЕ

В связи с непрекращающимся ухудшением характеристик запасов углеводородов, рентабельная работа как месторождений старого фонда, так и вновь разбуриваемых, практически невозможна без интенсификации добычи – увеличения скорости извлечения нефти из пласта. Одним из наиболее часто применяемых методов является кислотная обработка. Суть данной операции состоит в закачке кислоты в пласт, в результате чего происходит либо образование новых каналов фильтрации, либо растворение кольматантов, что снижает фильтрационные сопротивления. В карбонатных пластах, сложенных карбонатами щелочноземельных металлов, чаще всего применяется соляная кислота [1, 2], растворяющая минералы породы по простому кислотно-основному механизму:

$$2H^+ + 2Cl^- + CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^- + H_2O + CO_2.$$

Несмотря на кажущуюся простоту химизма, проведение кислотных обработок заканчивается успешно лишь примерно в половине случаев. Помимо технологических параметров операции, конечная эффективность кислотной обработки имеет тесную связь с коллоидно-химическими характеристиками компонентов нефтяного пласта и закачиваемой жидкости. Нефтяной пласт представляет собой сложную гетерогенную систему [3], в которой присутствуют твердая фаза – порода с адсорбированными на ней компонентами нефти и жидкие фазы – распределенные в поровом пространстве нефть, вода. Кроме того, сама нефть, согласно современным представлениям, является сложной дисперсной системой, состоящей из нескольких иерархически связанных между собой уровней организации, от молекулярного и до макроскопического [4, 5].

До начала разработки пласта все компоненты данной системы находятся в равновесии между собой, однако после начала разработки это равновесие нарушается. Свою роль играет и межфазное взаимодействие закачиваемых химических реагентов с уже существующими компонентами. Так, в результате технологического воздействия может происходить изменение смачиваемости породы [6, 7], изменение состава нефти и воды [8, 9], выпадение асфальтосмолопарафиновых и неорганических отложений [10, 11], изменение структуры двойного электрического слоя[12], образование водонефтяных эмульсий [13] и другие межфазные процессы, в конечном итоге и определяющие извлечение углеводородов. Для создания эффективных реагентов, закачиваемых в пласт, необходимо учитывать и регулировать эти явления, их вероятность, интенсивность и конечное влияние на результат.

Межфазное взаимодействие интенсифицирующих реагентов с компонентами пласта довольно подробно описано в литературе. Так, рассмотрено влияние, оказываемое соляной кислотой на смачиваемость породы пласта [14], межфазное натяжение с углеводородами [15, 16], образование эмульсий [17, 18]. Все эти взаимодействия можно регулировать путем добавления поверхностно-активных веществ (ПАВ), растворителей, кислотостойких полимеров, применения в виде эмульсии или пены. Фактически на настоящий момент применяется не соляная кислота в чистом виде, а так называемые «кислотные составы», состоящие из множества предлагаемых промышленностью реагентов, специальным образом подбираемых для обеспечения оптимальных технологических и коллоидно-химических свойств.

Одной из наиболее распространенных проблем применения соляной кислоты является образование нефтекислотных шламов, представляющих собой высоковязкую структурированную обратную эмульсию, стабилизированную коагулированными асфальтеновыми частицами. Считается, что этот шлам может закупоривать собой каналы в пористой среде породы и тем самым блокировать поток нефти к скважине. Данной проблеме посвящено большое количество публикаций как российских [19, 20], так и зарубежных исследователей [21–23], которые суммированы в обзорной работе [24]. Ключевым явлением, приводящим к образованию асфальтенового шлама, является коагуляция смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) под воздействием кислоты. На настоящий момент считается, что этот процесс происходит на поверхности взвешенных капель кислоты. Асфальтены и смолы, являясь природными поверхностно-активными веществами, адсорбируются на взвешенных каплях водной фазы, где происходит их взаимодействие с протонами кислоты – нейтрализация отрицательно заряженных гетероатомных групп, что приводит к большему притяжению молекул между собой за счет снижения электростатического отталкивания. В результате как чисто электростатических, так и π-π-взаимодействий, на поверхности капель кислоты образуются прочные высокомолекулярные полислои, препятствующие коалесценции капель, что и обуславливает возникновение стабильной нефтекислотной эмульсии. Ситуация усугубляется с увеличением концентрации кислоты и в присутствии ионов железа. Последние способны образовывать кислоты типа $H[FeCl_4]$, служащие катализатором межфазного переноса протонов. Данная проблема обычно решается добавкой поверхностно-активных веществ, однако на данный момент существуют лишь общие рекомендации по введению, фактически в каждом отдельном случае реагенты подбираются индивидуально, зачастую методом проб и ошибок [25]. Экспериментальные методы по определению совместимости чаще всего ограничиваются «bottle-test» [26] – по сути, перемешиванием нефти и кислоты с оценкой фазового состояния нефтекислотной смеси. Процессы, происходящие при применении данного метода, далеки

от происходящих в поровом пространстве породы, что не позволяет оценить реальную совместимость нефти с интенсифицирующим составом и сделать вывод о применимости состава. При этом для создания наиболее эффективных технологических решений важно максимально подробно изучить происходящие физико-химические процессы в приближенных к реальным условиям.

Одной из альтернатив соляной кислоте в высокотемпературных карбонатных пластах предлагаются водные растворы хелатных реагентов. Они медленно растворяют породу по механизму поверхностного комплексообразования, приводя к образованию червоточин. В предыдущих работах нами было рассмотрено поведение интенсифицирующей композиции на основе ЭДТА и лимонной кислоты с добавлением ПАВ различных классов на границе раздела фаз «жидкость/твердое тело» [27] и «жидкость/жидкость» [28].

Данная работа представляет собой продолжение данных исследований. Целью является выявление особенностей процессов на границе раздела фаз между нефтью и интенсифицирующими жидкостями при различных условиях их контакта. Данная цель достигается решением нескольких задач с последовательным приближением к реальным пластовым процессам. На первой стадии происходит моделирование взаимодействия простым перемешиванием фаз, на второй в систему вводится фактор совместного течения жидкостей в длинном капилляре, на третьей – вводится фактор наличия порового пространства. Исследования проводятся визуально и качественно. В качестве интенсифицирующих составов использовались соляная кислота (в концентрации 15%) и хелатный состав, добавкой ПАВ выступал диметилалкил(C_{12}–C_{18}) аминооксид.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

Свойства образца нефти одного из месторождений России приведены в табл. 1. Образцы нефти данного месторождения [17, 29] ранее характеризовались склонностью к образованию асфальтеновых осадков и стабилизированных ими эмульсий при контакте с соляной кислотой.

Соляная кислота (15% масс.) готовилась путем разбавления химически чистой соляной кислоты дистиллированной водой. В соляную кислоту было дополнительно введено 5000 ppm ионов Fe^{3+} для более полного соответствия кислоте, закачиваемой в пласт: образование ионов железа происходит при ее хранении в металлических емкостях и течении по трубопроводам. Вязкость 15% соляной кислоты как с ПАВ, так и без ПАВ, составила 1.14 сП, плотность – 1.07 г/см^3. Интенсифицирующий состав на основе ЭДТА был приготовлен путем растворения в дистиллированной воде 0.4 М динатриевой соли ЭДТА («ч»), 0.4 М NaOH («хч»), 0.05 М моногидрата лимонной кислоты («хч»). В качестве добавки ПАВ в оба состава вводилось 0.05% масс. амфотерного ПАВ ОКСИПАВ А1218.30, представляющего собой диметилалкил(C_{12}–C_{18}) аминооксид с содержанием активного вещества 30%, производства ООО «НИИПАВ». Экспериментально измеренное значение pH хелатной композиции как с ПАВ, так и без ПАВ, при 25°C составило 6.83. Вязкость хелатной композиции как с ПАВ, так и без ПАВ, составила 1.60 сП при 25°C, плотность – 1.07 г/см^3.

Методы

Определение содержания смолисто-асфальтеновых веществ в нефти производилось согласно ГОСТ 11858-66, вязкость была измерена с помощью капиллярной вискозиметрии, плотность – с помощью автоматического плотномера.

Исследование межфазной границы между нефтью и составами проводилось с помощью трех методов. В первом методе – «bottle-test» – в три чистые стеклянные бутылочки последовательно наливаются нефть и интенсифицирующий состав в объемном соотношении 1:3, 1:1 и 3:1. Содержимое бутылочек в течение 30 с интенсивно и максимально повторяемо перемешивается. По мере выдержки замеряется объем отделяющейся водной фазы через 5, 10 и 30 мин, определяется степень расслоения эмульсии, наличие сгустков и хлопьев на границе раздела фаз, наличие опалесценции. По истечении 30 мин содержимое банки фильтруется через металлическую сетку с размером ячейки 100 меш, оценивается наличие нефтекислотного шлама на сите. В промысловой практике удовлетворительным результатом считается только отсутствие любого вида эмульсий или шлама.

Во втором методе совместное течение нефти и интенсифицирующего состава исследуется в тонком прозрачном капилляре. Для этого используется

Таблица 1. Физико-химические свойства образца нефти

Плотность, 25°C, г/мл	Вязкость, 25°C, сП	Содержание смол, % масс.	Содержание асфальтенов, % масс.
0.854	14.66	2.17	15.22

прозрачный тефлоновый капилляр длиной 1 м внутренним диаметром 1.6 мм, подсоединенный к бутыли Вульфа на подъемном столике. Перепад давления на капилляре регулируется высотой поднятия бутыли Вульфа и составляет 3.14 кПа для обеих жидкостей. Согласно разработанному методу, капилляр заполняется нефтью с помощью шприца, после чего закрываются оба вентиля и в капилляр подается интенсифицирующий состав с постоянным перепадом давления. Проводится съемка внутренней поверхности капилляра, в пробирку ведется сбор флюидов, вытекающих из него. Содержимое пробирки выдерживается до полного расслоения, после чего проливается через сито с размером ячейки 100 меш. Капилляр медленно промывается циклогексаном до его обесцвечивания с помощью шприца, фиксируется наличие осадка на внутренней поверхности стенки.

Микромодель псевдопорового пространства, использовавшаяся в третьем методе, представляла собой геометрически правильную структуру, выгравированную на оргстекле (рис. 1). Органическое стекло было выбрано как материал для микромодели ввиду его более высокой гидрофобности по сравнению с традиционно применяемым стеклом: у используемой в работе марки угол смачивания водой составил $75 \pm 2°$, у стекла – $20 \pm 5°$. Более высокая гидрофобность стенок пор микромодели больше приближает ее к пластовым условиям, поскольку в результате многолетнего контакта карбонатных пород с нефтью и адсорбции на их поверхности высокомолекулярных соединений нефти происходит изменение типа смачиваемости карбонатных минералов с гидрофильного на смешанный или гидрофобный [30, 31].

Поскольку результатом закачки интенсифицирующих жидкостей в поровое пространство карбонатных коллекторов является образование червоточин с диаметром порядка 0.1–1 мм, ширина выгравированных каналов составляет 0.4–0.8 мм, глубина гравировки – 0.5 мм. Пластина с выгравированной микромоделью прижимается сверху плоской пластиной и затягивается болтами. Микромодель заполняется нефтью с помощью шприца, после чего, аналогично эксперименту с капилляром, проводится фильтрация интенсифицирующего состава через нефтенасыщенную модель. Перепад давления в эксперименте с микромоделью составляет 1.4 кПа. После прекращения выхода нефти система оставляется на выдержку в течение тридцати минут, после чего фильтрация запускается вновь. Наконец, система промывается циклогексаном. На всех стадиях эксперимента проводится визуальное наблюдение границы раздела фаз «нефть –интенсифицирующий состав» вблизи стенок каналов, вблизи их середины, в их сужениях и расширениях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение нефти и составов методом «bottle-test»

Результаты разделения нефтекислотной смеси, полученные с помощью метода «bottle-test», приведены в табл. 2.

Исходя из полученных данных, можно отметить несколько закономерностей. Исследуемая нефть крайне чувствительна к воздействию соляной кислоты: контакт с 15% HCl немедленно приводит к образованию большого количества шлама. Судя по отсутствию разделения нефтекислотной смеси, в шлам переходит вся исследуемая нефть. Данное наблюдение не противоречит механизму шламообразования, описанному ранее: во время перемешивания нефти и кислоты капли кислоты диспергируются в нефтяной среде, собирая вокруг себя оболочку из коагулировавших смолисто-асфальтеновых веществ, которая быстро занимает весь исследуемый объем нефти. Визуально на фотографии исследуемого шлама в тонком слое между двумя стеклами (рис. 2) можно наблюдать множество мелких диспергированных капель нефти, находящихся в плотной темной, предположительно – асфальтеновой, структуре. Наблюдаются также

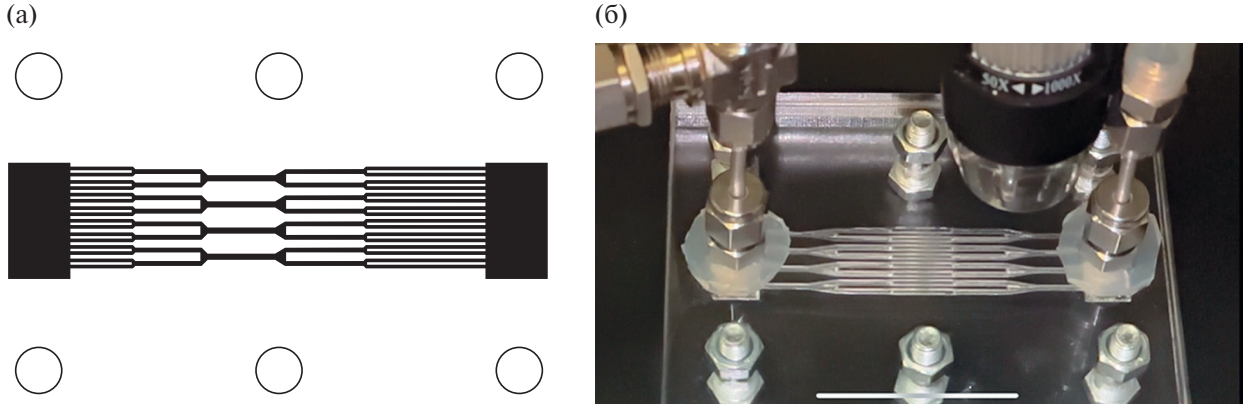


Рис. 1. Используемая микромодель: (а) схема, (б) фотография.

Таблица 2. Результаты эксперимента по совместимости

Состав	Соотношение кислота:нефть	5 мин	30 мин	Осадок на сите, консистенция
Хелатный состав	1:3	100	100	Чисто
	1:1	100	100	Чисто
	3:1	100	100	Чисто
Хелатный состав + ПАВ	1:3	100	100	Чисто
	1:1	100	100	Чисто
	3:1	100	100	Чисто
15% HCl	1:3	0	0	Шлам
	1:1	0	0	Большое количество шлама
	3:1	0	0	Полужидкий шлам
15% HCl + ПАВ	1:3	100	100	Вязкая эмульсия
	1:1	100	100	Вязкая эмульсия
	3:1	100	100	Шлам

коагулированные частицы: ранее [17] нами была продемонстрирована роль оболочки из подобных частиц в стабилизации нефтекислотных эмульсий.

В отличие от соляной кислоты, действие хелатного реагента не приводит к образованию шлама или эмульсии. Это объяснимо с точки зрения его кислотности: обладая нейтральным значением pH (6.83), он не содержит дестабилизирующих САВ протонов. Вероятность же электростатического взаимодействия анионов ЭДТА и цитрат-анионов с САВ мала, поскольку данная нефть в основном содержит кислотные группы, содержащие атомы кислороды и серы, тогда как содержание азота, являющегося основным элементов в осно́вных группах, невелико [32].

Введение ПАВ не решает полностью проблему совместимости нефти с соляной кислотой: несмотря на быстрое и полное расслоение нефтекислотной смеси, нефтяная фаза остается в виде вязкой эмульсии, не проливающейся через сито. Снижение межфазного натяжения обеспечивает хорошее диспергирование кислоты в нефти. На поверхности образующихся капель протекает два параллельных процесса: (1) протонирование САВ, приводящее к их дестабилизации и адсорбции на границе раздела фаз, (2) диффузия ПАВ внутри кислотной фазы к образующейся поверхности. В результате на мелкодисперсных глобулах кислоты формируется защитная оболочка из адсорбированных молекул САВ и ПАВ, что обеспечивает образование и устойчивость нефтекислотной эмульсии.

Тем не менее добавление ПАВ значительно снижает количество образующейся эмульсии. В отличие от чистой соляной кислоты, при добавке ПАВ не происходит полного превращения нефти в вязкий асфальтеновый шлам. Это объясняется тем, что синтетические ПАВ ингибируют дестабилизацию САВ в объеме нефти. Предположительно пленка ПАВ препятствует диффузии ионов гидроксония к межфазной поверхности, снижая скорость протонирования САВ и, как следствие, предотвращая образование асфальтенового шлама [24]. Возможный

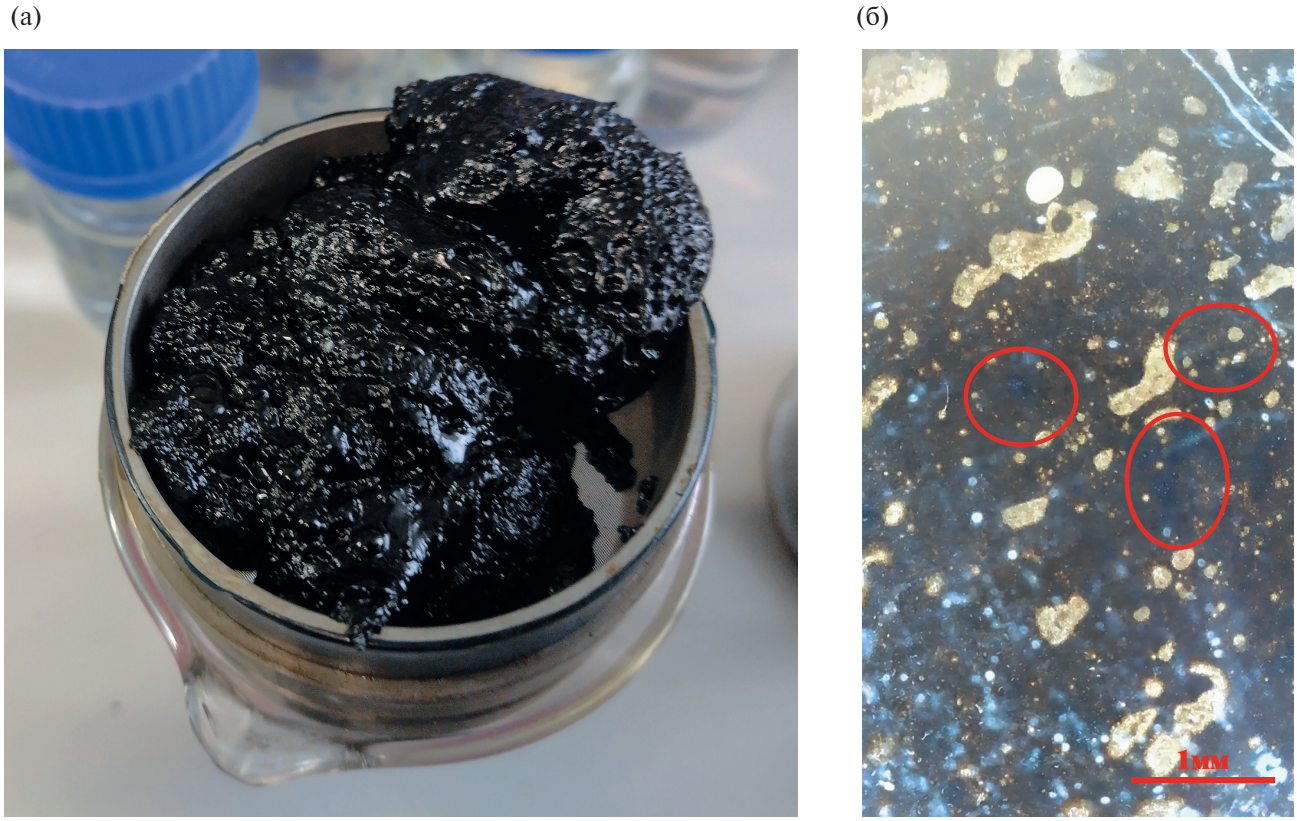


Рис. 2. Фотография исследуемого шлама: (а) на сите, (б) микрофотография в тонком слое, красным цветом обозначены отдельные частицы.

механизм образования ПАВ-нефтекислотной эмульсии приведен на рис. 3.

Тот факт, что именно наличие кислоты в водной фазе, а не эмульгирующее действие ПАВ, является причиной образования эмульсии, подтверждается экспериментами с ПАВ-хелатным составом при нейтральном pH. В этом случае смесь быстро и полностью расслаивается, а нефтяная фаза остается текучей и свободно проливается через сито.

Изучение течения нефти и составов в прозрачном капилляре

Метод «bottle-test» направлен на определение свойств флюидов «в объеме» и изучает поведение границы раздела фаз «нефть–кислота» на макроуровне. Фактически контакт нефти и кислоты происходит лишь в течение короткого времени встряхивания – 30 с, 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 движении относительно друг друга. В связи с этим, чтобы изучить влияние потока на межфазное взаимодействие флюидов, были проведены эксперименты в гидрофобном прозрачном капилляре.

В отличие от экспериментов с методом «bottle-test», во всех исследуемых случаях выходящий флюид быстро и полностью (в течение 30 мин) разделяется на нефть и интенсифицирующий состав, а также полностью проливается через сито. Тем не менее после пролития нефтекислотной смеси на основе HCl, на стенках пробирки можно найти черные частицы, микроизображение которых в плоском слое приведено на рис. 4а. При ближайшем рассмотрении эти частицы с полужидкой консистенцией похожи на шлам, изображенный ранее (рис. 2б). Таким образом, «bottle-test» адекватно оценивает возможность образования асфальтенового шлама, но сильно завышает его количество. Связано это в первую очередь с более высокой поверхностью раздела фаз при ручном перемешивании нефти и кислоты в начальный момент времени, чем при их течении в капилляре относительно друг друга.

При вытеснении нефти из капилляра соляной кислотой без введения ПАВ вся соляная кислота ожидаемо вытесняет нефть из центральной части, тогда как стенки капилляра остаются покрытыми нефтью. Иное наблюдается при добавлении ПАВ в соляную кислоту, которая отмывает нефть с поверхности

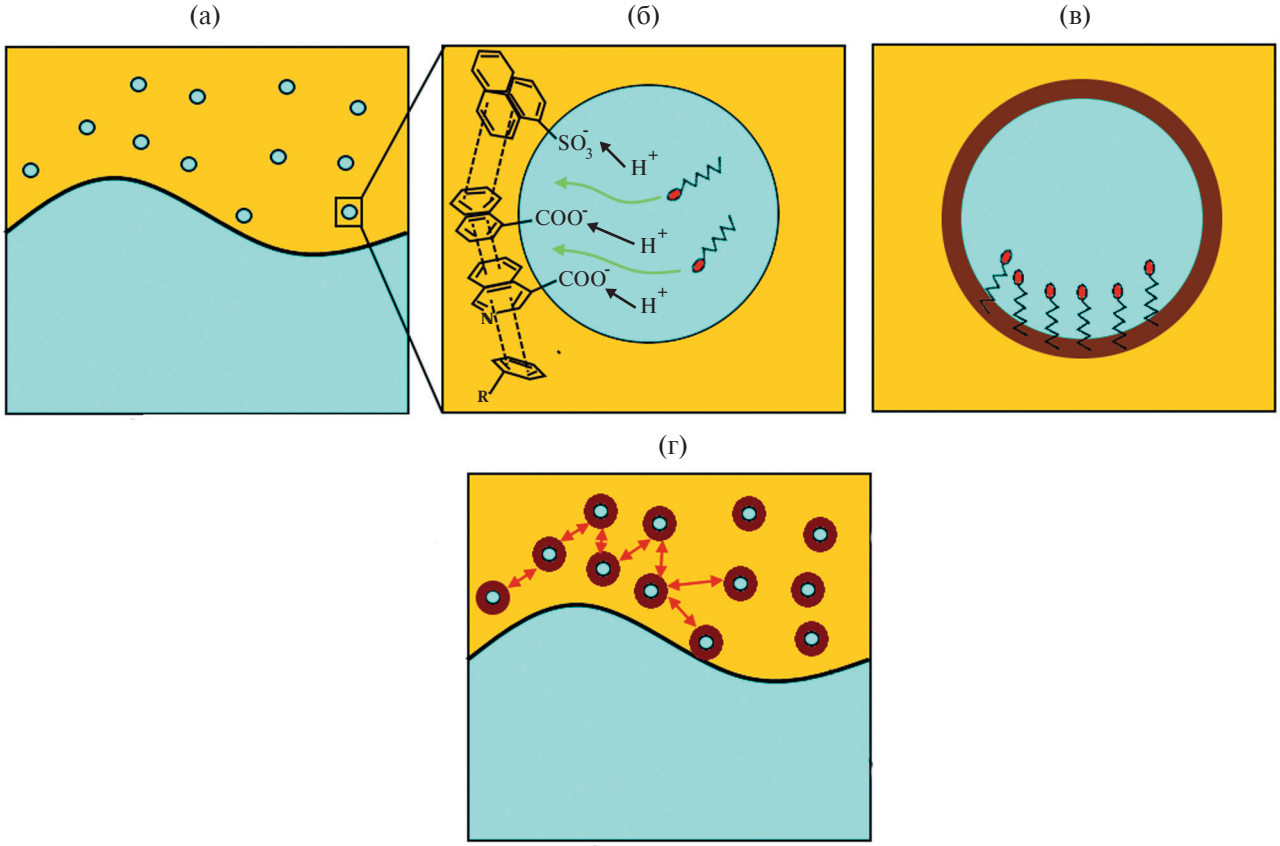


Рис. 3. Механизм образования ПАВ-нефтекислотной эмульсии: (а) диспергирование капель кислоты в нефтяной фазе; (б) дестабилизация САВ на межфазной поверхности и параллельно протекающая диффузия ПАВ к ней; (в) образование поверхности – ПАВ-коагулировавшие САВ; (г) образование стабильной эмульсии.

стенок и обнаруживает черные образования (рис. 4б). Эти черные образования также наблюдаются в обоих случаях применения соляной кислоты уже после промывки циклогексаном (рис. 4в), при этом они удаляются промывкой толуолом. Исходя из данных закономерностей растворимости, можно, во-первых, сделать вывод об асфальтеновой природе данных частиц, а во-вторых, о том, что хотя бы часть их образуется на стенках и не выносится при фильтрации жидкости через среду, даже если сама жидкость обладает отмывающими свойствами – как ПАВ-кислотный состав. Исходя из асфальтеновой природы частиц, вновь вероятна их принадлежность к шламу – нефтекислотной эмульсии, стабилизированной асфальтеновыми частицами, наблюдаемой и в «bottle-test», и на выходе из системы.

Составы на основе ЭДТА, во-первых, полностью совместимы с исследуемой нефтью: ожидаемо не наблюдается образования эмульсий или шламов, а во-вторых, как в случае с добавлением ПАВ, так и без его добавления, они удаляют нефть с внутренней поверхности капилляра. Похожий эффект удаления пленки нефти со стенок гидрофобной микромодели наблюдался в работе [33]. Удаление нефти со стенок гидрофобной породы объясняется возникновением микродисперсий, в свою очередь обусловленных снижением эластичности межфазной поверхности между нефтью и раствором хелатного реагента.

Изучение течения нефти и составов в микромодели

Перед началом работы, для каждой жидкости находились приблизительные значения скорости сдвига каждой из жидкостей при их однофазном течении на стенке каналов. Для этого в первую очередь для каждого канала находился эквивалентный диаметр:

$$d_э = \frac{2ab}{(a+b)}, \quad (1)$$

где a, b – длина сторон канала, м.

После чего решалось уравнение Пуазейля:

$$Q = 16\frac{\pi d_{э1}^4}{128\mu l_1}\Delta p_1 = 8\frac{\pi d_{э2}^4}{128\mu l_2}\Delta p_2 = 4\frac{\pi d_{э3}^4}{128\mu l_3}\Delta p_3, \quad (2)$$

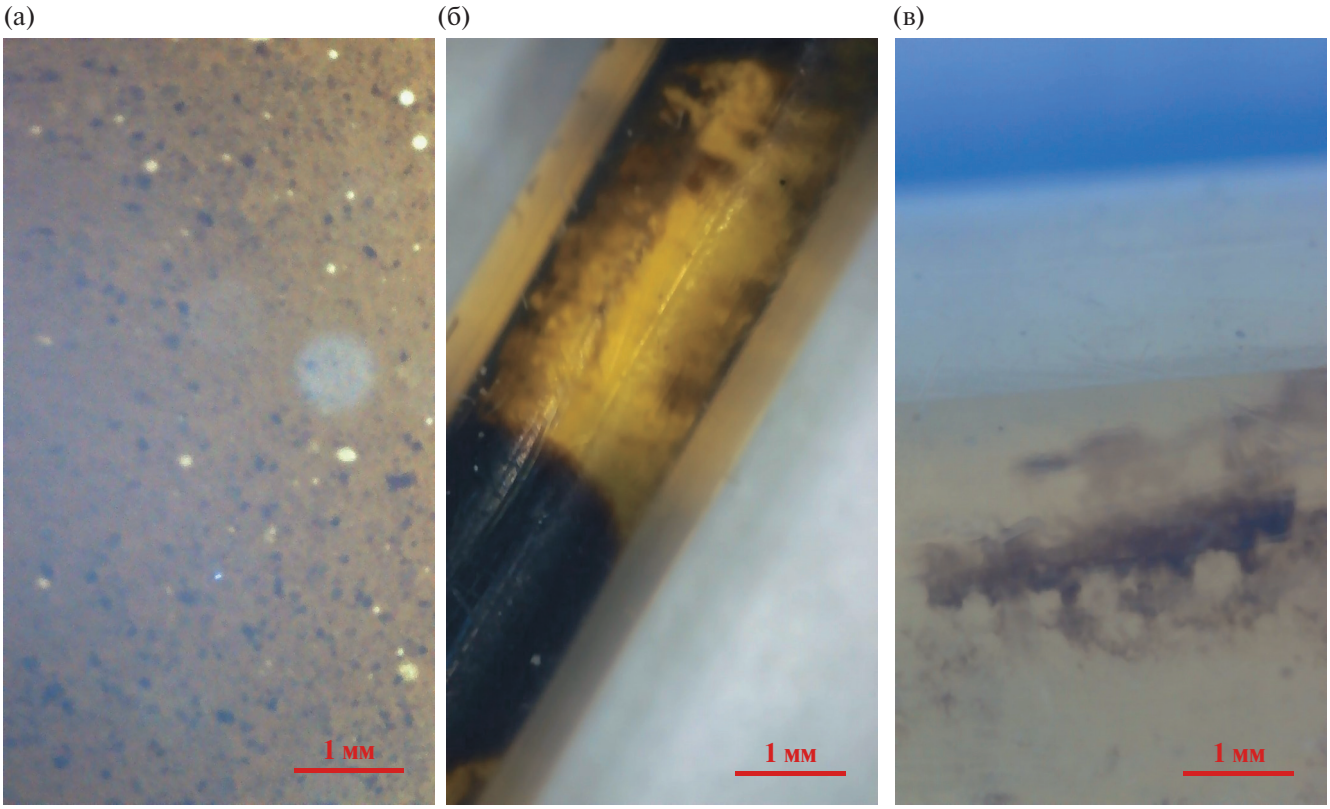


Рис. 4. Течение 15% HCl в капилляре: (а) частицы, найденные на выходе; (б) отмыв нефти со стенок капилляра с образованием отложений; (в) отложения после отмывки капилляра циклогексаном.

где Q – объемный расход, м^3/с, l_i – длина канала с определенным размером, м, μ – вязкость жидкости, Па·с, ΔP – общий перепад давления (1.04 кПа), 16, 8 и 4 – количество параллельных каналов каждого размера.

Исходя из условия равенства суммы перепадов давления на каждом участке общему перепаду давления на модели:

$$\Delta P = \Delta p_1 + \Delta p_2 + \Delta p_3, \quad (3)$$

Исходя из найденных значений Q можно довольно легко найти линейную скорость (4):

$$V = \frac{Q}{ab}. \quad (4)$$

Кроме того, исходя из найденных значений Q и соотношения a/b, для каждого канала находилась соответствующая скорость сдвига на стенке. Последовательность расчета описана в работе [34]. Результаты для каждой жидкости приведены в табл. 3.

Необходимо отметить, что данные значения скоростей сдвига и линейной скорости рассчитаны для однофазного течения жидкостей в модели, в то время как в эксперименте происходит двухфазное течение водных жидкостей и вытесняемой ими нефти. При двухфазном течении будет происходить снижение линейной скорости из-за сужения размера каналов, а скорость сдвига может изменяться как в более высокую, так и в более низкую сторону. Тем не менее найденные значения линейной скорости закачки кислоты близки к оптимальным скоростям закачки в пласт [35], что делает течение в микромодели наиболее приближенным к реальным пластовым процессам. Течение флюидов в поровом пространстве определяется наличием сужений и расширений в каналах фильтрации (рис. 1), наличие этого фактора также отличает микромодель от модели капилляра.

Исследуя течение соляной кислоты, можно отметить несколько закономерностей. Во-первых, в данных условиях, как с добавлением ПАВ, так и без добавления, соляная кислота течет в виде отдельных капель как в самом начале течения, до прорыва основной порции кислоты, так и после. Основной поток жидкости, подходя к стыкам пор, в них превращается в отдельные глобулы кислоты, текущие совместно с нефтью и дальше (рис. 6а). Фактически глобулы кислоты и нефти чередуются с собой в поровом пространстве, что особенно хорошо заметно при статической выдержке. Подобный вид течения в каналах, возникающий в результате наличия

Таблица 3. Значения скорости сдвига и скорости течения жидкостей в канале

Жидкость	Q, мл/с	Скорость сдвига на стенке канала, $с^{-1}$			Линейная скорость жидкости в канале, м/с		
		0.4 мм	0.6 мм	0.8 мм	0.4 мм	0.6 мм	0.8 мм
Нефть	0.0016	129	70	48	0.010	0.005	0.004
Хелатные композиции	0.0150	1213	628	456	0.075	0.050	0.038
Соляная кислота	0.021	1698	922	638	0.106	0.070	0.052

сужений, фактически воспроизводит происходящее в «bottle-test» с диспергированием кислоты и нефти между собой и приводит к увеличенной площади контакта. Это, в свою очередь, также приводит к протеканию процессов самоэмульгирования нефти и кислоты на границе раздела фаз во время течения и во время выдержки [36, 37], а эмульгирование нефти, как было показано, приводит к возникновению шлама. Шлам появляется и в этом случае, и после промывки циклогексаном наблюдается практически на всей поверхности каналов, похожий эффект визуально наблюдался в работе [38]. В случае 15% соляной кислоты без ПАВ шлама настолько много, что при повторном запуске течения после 30-минутной выдержки с тем же перепадом течения флюида через модель не происходит.

Интересно отметить, что в случае HCl без ПАВ глобулы кислоты наблюдаются в пристеночном слое нефти, то есть нефтекислотная эмульсия и осадок образуются непосредственно у стенок (рис. 5б), в случае же HCl с добавлением ПАВ такого не наблюдается (рис. 6б). Захват кислоты нефтью в пристеночном слое и образование шлама эмульсионной природы наблюдались и в эксперименте с капилляром (рис. 4б). В случае же кислоты с ПАВ образования пристеночной эмульсии не наблюдается, по всей видимости, из-за снижения толщины пленки нефти на стенках микромодели, обусловленного хорошим отмывающим действием данного ПАВ по отношению к нефтяной пленке [27]. Подобное увеличение эффективного диаметра каналов фильтрации в случае добавления ПАВ к кислоте приводит к снижению

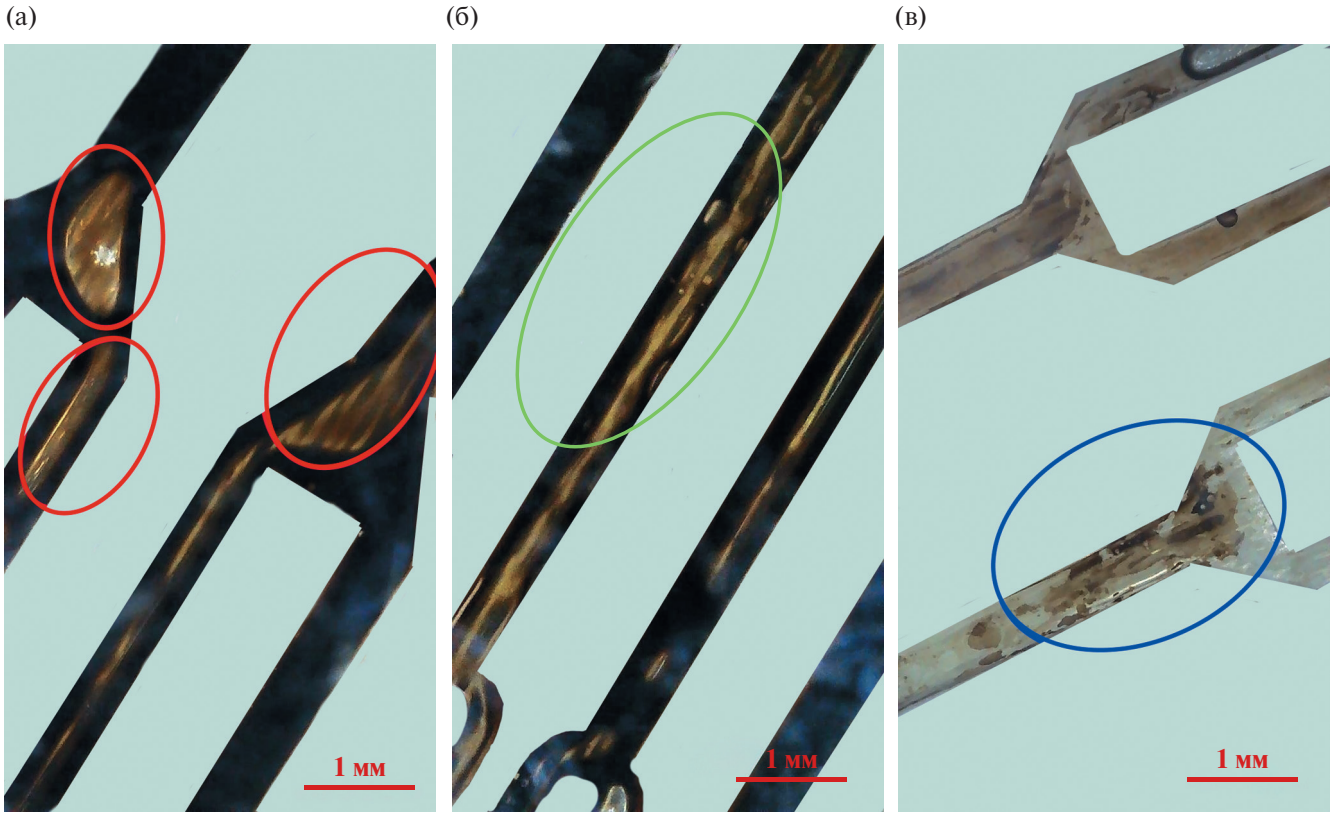


Рис. 5. Фильтрация 15% HCl через микромодель: (а) течение капель кислоты (обозначены красным); (б) пристеночный захват кислоты нефтью (обозначен зеленым); (в) образование шлама после промывки циклогексаном (обозначено синим).

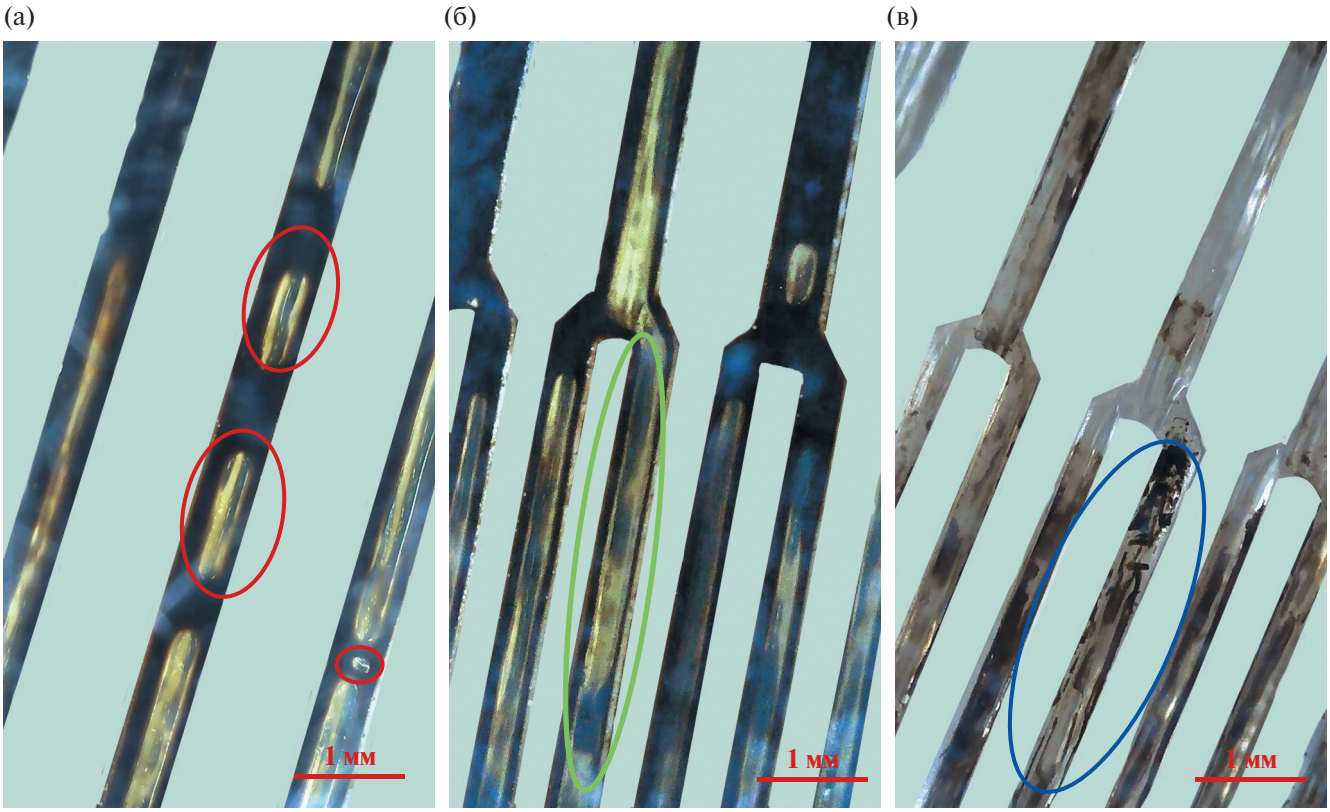


Рис. 6. Фильтрация 15% HCl с ПАВ через микромодель: (а) течение капель кислоты (обозначены красным); (б) толщина пленок нефти на стенках (обозначен зеленым); (в) образование шлама после промывки циклогексаном (обозначено синим).

фильтрационных сопротивлений по сравнению с чистой кислотой, что раньше наблюдалось нами в фильтрационном эксперименте для этой же нефти в модели пористой среды [39]. Тем не менее образование асфальтенового осадка происходит и в случае наличия ПАВ в 15% HCl.

Характер течения в случае присутствия хелатной композиции заметно отличается. Не наблюдается прорыва отдельных капель водной фазы до прорыва всей жидкости. Хелатная композиция движется без образования отдельных глобул водной фазы (рис. 7а), неразрывным потоком, даже в случае значительного сужения проходного сечения. Таким образом, не наблюдается чередования глобул интенсифицирующего состава и нефти, хотя в обеих системах (с ПАВ и без ПАВ) присутствуют тонкие «перешейки» из нефти. Поровое пространство остается чистым после промывки циклогексаном, что, кроме нейтрального pH композиции, обусловлено также и малой поверхностью контакта нефти и состава, по сравнению с HCl. Необходимо отметить, что в случае применения ПАВ-хелатной композиции также происходит снижение толщины нефтяной пленки на поверхности стенок пор и увеличение сечения для течения жидкости (ср. рис. 7б и 7в). В реальном поровом пространстве это обстоятельство, помимо снижения фильтрационных сопротивлений, будет приводить к дополнительному растворению породы при контакте хелатного реагента со стенками пор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено исследование межфазных процессов, проявляемых интенсифицирующими составами на основе соляной кислоты и хелатного реагента с добавлением и без добавления поверхностно-активного вещества на границе с нефтью. Исследование проведено тремя методами. В первом методе – «bottle-test», в котором исследуется взаимодействие при простом перемешивании нефти и состава, продемонстрирована возможность соляной кислоты вовлекать весь объем нефти в образование структурированной вязкой эмульсии, так называемого шлама, за счет дестабилизации смолисто-асфальтеновых частиц и образования бронирующих оболочек. Показано, что введение 0.05% масс. ПАВ диметилалкиламинооксида(C_{12}–C_{18}) приводит к устранению шлама и образованию некоторого количества эмульсии. Предложен механизм, согласно которому стабилизация эмульсии проходит в результате дестабилизации некоторого количества высокомолекулярных компонентов на границе раздела фаз с последующим взаимодействием их с адсорбированными молекулами ПАВ. Полученная оболочка

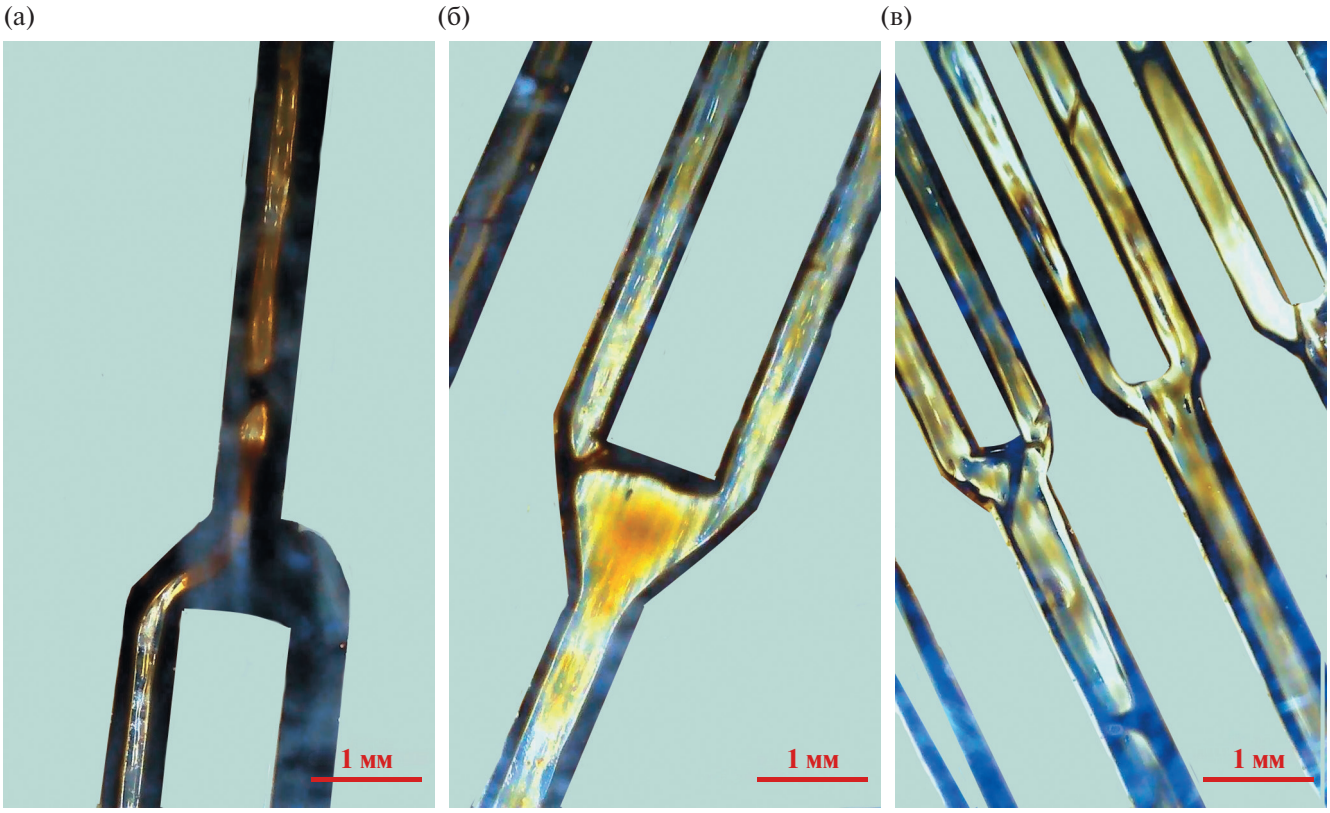


Рис. 7. Фильтрация хелатного состава через микромодель: (а) сплошное течение состава; (б) после фильтрации хелатного состава без ПАВ; (в) после фильтрации хелатного состава с ПАВ.

препятствует как дальнейшей дестабилизации высокомолекулярных компонентов нефти в результате взаимодействия с кислотой, так и коалесценции капель водной фазы. Показано также, что состав на основе хелатного реагента не приводит к образованию шлама и эмульсии на границе раздела фаз с нефтью.

С помощью второго метода исследования, в котором введен фактор течения между нефтью и интенсифицирующим составом, продемонстрировано, что метод «bottle-test» адекватно оценивает возможность образования шлама, хотя и завышает его количество. Показано, что часть шлама при контакте солянокислотных составов и нефти образуется на стенках канала во время течения. Состав же на основе хелатного реагента вновь демонстрирует высокую степень совместимости с нефтью, при этом отмывая ее со стенок среды даже в отсутствие ПАВ, что согласуется с ранее проведенными исследованиями.

С помощью третьего метода – фильтрации в микромодели – был введен фактор геометрии порового пространства. Показано, что течение солянокислотных составов происходит дискретно, отдельными каплями, что, в свою очередь приводит к образованию эмульсии, в том числе, в пристеночном слое нефти. Высокая площадь контакта нефти и кислоты приводит к образованию асфальтенового шлама на стенках каналов. Течение же состава на основе хелатного реагента происходит непрерывным потоком, без захвата отдельных капель. Эффект от введения ПАВ же проявляется в уменьшении толщины пленок нефти на стенках каналов как в случае солянокислотного, так и в случае хелатного составов.

Полученные в данной работе результаты показывают, что конечная эффективность технологических операций определяется совокупностью межфазных процессов, которые зависят от большого количества параметров: состава нефти, наличия природных и синтетических ПАВ, типа интенсифицирующего состава. Таким образом, для достижения максимально эффективного результата требуется глубокое фундаментальное изучение подобных систем в условиях, наиболее близких к реальным.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета организации. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смирнов А.С., Федоров К.М., Шевелев А.П.* О моделировании кислотного воздействия на карбонатный пласт // Механика жидкости и газа. 2010. № 5. С. 114–122.
2. *Кремлева Т.А., Смирнов А.С., Федоров К.М.* Моделирование процесса кислотной обработки карбонатных пластов с учетом эффекта образования каналов-червоточин // Механика жидкости и газа. 2011. № 5. С. 76–84.
3. *Юсупова Т.Н., Ганеева Ю.М., Романов Г.В., Барская Е.Е.* Физико-химические процессы в продуктивных нефтяных пластах. Москва: Наука. 2015. С. 8–9.
4. *Туманян Б.П.* Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. М.: Издательство «Техника». 2000. С. 44–57.
5. *Мухаметзянов И.З., Кузеев И.Р., Воронов, В.Г., Спивак С.И.* Структурная организация нефтяных дисперсных систем // Доклады Академии Наук. 2002. Т. 387. № 3. С. 353–356.
6. *Noruzi Y., et al.* The State-of-the-Art of wettability alteration in sandstones and Carbonates: A mechanistic review // Fuel. 2024. V. 356. P. 129570.
   https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129570
7. *Deng X., et al.* A review on wettability alteration in carbonate rocks: Wettability modifiers // Energy Fuels. 2020. V. 34. № 1. С. 31–54.
   https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03409
8. *Хамидуллина Ф.Ф., Газизов А.А.* Об изменении физико-химических свойств добываемой продукции нефтяных скважин в процессе разработки на некоторых площадях Ромашкинского месторождения // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 12. С. 193–195.
9. *Овсянникова В.С., Савиных Ю.В., Алтунина Л.К.* Изменение состава нефти и воды при пароизоляции гелеобразующей композицией ГАЛКА® в горизонтальной скважине, разрабатываемой методом термогравитационного дренирования // Химия в интересах устойчивого развития. 2021. Т. 29. № 2. С. 171–176.
   https://doi.org/10.15372/KhUR2021292
10. *Ali S.I., Shaine M.L., Javed H., Muhammad A.K., Clifford L.* Комплексный анализ показателей устойчивости асфальтенов в разных условиях // Нефтехимия. 2021. V. 61. № 3. С. 337–346.
    https://doi.org/10.31857/S0028242121030059
11. *Gmachowski L., Paczuski M.* Modeling of asphaltene aggregates structure and deposition // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2015. V. 484. P. 402–407.
    https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.08.021
12. *Duffy T.S., et al.* Experimentation and modeling of surface chemistry of the silica-water interface for low salinity waterflooding at elevated temperatures // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2019. V. 570. P. 233–243.
    https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.007
13. *Perazzo A., Tomaiuolo G., Preziosi V., Guido S.* Emulsions in porous media: From single droplet behavior to applications for oil recovery // Adv. Colloid Interface Sci. 2018. V. 256. P. 305–325.
    https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.03.002
14. *Abdollahi R., Shadizadeh S.R.* The effect of spent acid on carbonate rock wettability during a matrix acidizing treatment // Pet. Sci. Technol. 2014. V. 32. № 4. P. 450–454.
    https://doi.org/10.1080/10916466.2011.590841
15. *Солодовников А.О., Киселев К.В., Андреев О.В.* Исследование межфазного натяжения на границе нефть-кислотный раствор в присутствии поверхностно-активных веществ // Вестник Тюменского государственного университета. Экология и природопользование. 2013. Т. 5. С. 148–155.
16. *Насыйрова А.М., Куряшов Д.А., Башкирцева Н.Ю., Идрисов А.Р.* Повышение эффективности солянокислотных обработок нефтяных скважин в карбонатных коллекторах // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 6. № 8. С. 290–292.
17. *Silin M.A., et al.* Complex study of acid-in-oil emulsions, their formation, stabilization and breakdown // J. Dispers. Sci. Technol. 2024. V. 44. № 9. P. 1628–1636.
    https://doi.org/10.1080/01932691.2022.2032133
18. *Abbasi A., Malayeri M.R., Shirazi M.M.* Stability of spent HCl acid-crude oil emulsion // J. Mol. Liq. 2023. V. 383. P. 122116.
    https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122116
19. *Рыбаков А.А., Зимин В.Д., Садыков Н.Н.* Спектрофотометрия как метод подбора кислотных составов для интенсификации добычи // Нефтяная провинция. 2020. Т. 2. № 22. С. 95–105.
    https://doi.org/10.25689/NP.2020.2.95-105
20. *Магадова Л.А., Давлетов З.Р., Давлетшина Л.Ф., Пахомов М.Д.* Исследование процессов образования эмульсий и осадков при взаимодействии фторсодержащих составов с нефтями // Технологии нефти и газа. 2016. Т. 106. № 5. С. 11–15.
21. *Rietjens M., Nieuwpoort M.* Acid-sludge: How small particles can make a big impact // Materials of SPE

European Formation Damage Control Conference, Hague, Netherlands. 1999. P. 211–224.
https://doi.org/10.2118/54727-MS

22. *Kalhori P.*, *et al.* Impact of crude oil components on acid sludge formation during well acidizing // JPSE. 2022. V. 215. P. 110698.
https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110698

23. *Pourakaberian A., et al.* A systematic study of asphaltic sludge and emulsion formation damage during acidizing process: Experimental and modeling approach // JPSE. 2021. V. 207. P. 109073.
https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109073

24. *Mohammadi S., Shahbazi K.* A comprehensive review on acid-induced sludge formation during matrix acidizing: Nature, mechanism, and effective parameters // Geoenergy Sci. Eng. 2023. V. 229. P. 212150.
https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.212150

25. *O'Neil B., Maley D., Lalchan C.* Prevention of acid-induced asphaltene precipitation: A comparison of anionic vs. cationic surfactants // J. Can. Pet. Technol. 2015. V. 54. № 1. P. 49–62.
https://doi.org/10.2118/164087-PA

26. *Kharisov R.Y., et al.* Integrated approach to acid treatment optimization in carbonate reservoirs // Energy Fuels. 2012. V. 26. № 5. P. 2621–2630.
https://doi.org/10.1021/ef201388p

27. *Yunusov T.I., et al.* Study of wettability alteration of hydrophobic carbonate rock by surfactant-containing chelating agent solutions // Appl. Sci. 2023. V. 13. № 17. P. 9664.
https://doi.org/10.3390/app13179664

28. *Yunusov T.I., et al.* Study of chelating agent–surfactant interactions on the interphase as possibly useful for the well stimulation // Energies. 2023. V. 16. № 4. P. 1679.
https://doi.org/10.3390/en16041679

29. *Давлетшина Л.Ф., Михайлова П.С., Акзигитов Е.А.* Особенности поведения нефтей одного месторождения при подборе кислотных составов для обработки терригенных коллекторов // Труды РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. 2017. Т. 287. № 2. С. 153–162.

30. *Михайлов Н.Н., Ермилов О.М., Сечина Л.С.* Изменение смачиваемости пород-коллекторов при адсорбции асфальтенов на внутрипоровой поверхности // Актуальные проблемы нефти и газа. 2021. Т. 32. № 1. С. 3–15.
https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2021-32.art1

31. *Rao A., et al.* Formation and stability of heterogeneous organo-ionic surface layers on geological carbonates // Energy Fuels. 2022. V. 36. № 14. P. 7414–7433.
https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01117

32. *Ganeeva Y.M., et al.* The composition of acid/oil interface in acid oil emulsions // Pet. Sci. 2020. V. 17. № 5. P. 1345–1355.
https://doi.org/10.1007/s12182-020-00447-9

33. *Mohammadzadeh H., et al.* Pore-scale study of the effects of DTPA chelating agent flooding on oil recovery utilizing a clay-coated micromodel // Petroleum Research. 2024. V. 9. № 2. P. 228–237.
https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2023.11.001

34. *Son Y.* Determination of shear viscosity and shear rate from pressure drop and flow rate relationship in a rectangular channel // Polymer. 2007. V. 48. № 2. P. 632–637.
https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.048

35. *Liu M., Zhang S., Mou J.* Fractal nature of acid-etched wormholes and the influence of acid type on wormholes // PED. 2012. V. 39. № 5. P. 630–635.
https://doi.org/10.1016/S1876-3804(12)60086-X

36. *Евдокимов И.Н., Лосев А.П., Могильниченко М.А.* Самопроизвольное образование аномально вязких нефтекислотных эмульсий в призабойной зоне скважины // Бурение и нефть. 2017. № 7–8. С. 54–59.

37. *Duboué J., et al.* Auto-emulsification of water at the crude oil/water interface: a mechanism driven by osmotic gradient // Energy Fuels. 2019. V. 33. № 8. P. 7020–7027.
https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00946

38. *Mirkhoshhal S.M., et al.* Pore-scale insights into sludge formation damage during acid stimulation and its underlying mechanisms // JPSE. 2021. V. 196. P. 107679.
https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107679

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

INVESTIGATION OF INTERFACIAL PROCESSES BETWEEN OIL AND WELL STIMULATION FLUIDS UNDER DIFFERENT CONTACT CONDITION

T. I. Yunusov[a, b], L. F. Davletshina[a]

[a] *Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow, 119991 Russia*

[b] *Skolkovo Institute of Science and Technology, Territory of the Skolkovo Information Center, Moscow, 121205 Russia*

One of the practical challenges in the oil and gas industry is the formation of acid-oil emulsions and asphaltene sludge when well stimulation fluids come into contact with oil. The key to solving these problems lies in understanding the processes at the interface between oil and these agents, which is the focus of this study. The research investigates the processes occurring between sensitive oil and two types of stimulation fluids based on hydrochloric acid and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) with and without the addition of a surfactant. Three methods are employed: simple mixing («bottle test»), simultaneous flow of fluids in a capillary, and simultaneous flow of fluids in a micromodel simulating a porous medium. Using simple mixing, it is shown that adding a surfactant to 15% hydrochloric acid can prevent sludge formation but does not prevent emulsion formation. Additionally, it is found that EDTA-based compositions with a neutral pH are compatible even with sensitive oil. Simultaneous flow experiments demonstrate the role of capillary walls in creating sludge and the cleaning ability of the chelating agent. Simultaneous flow in the micromodel highlights the distinctive features of hydrochloric acid compared to the chelate discrete flow, emulsion formation in the near-wall layer, and precipitate formation on pore walls. The results of this study can be useful both for further fundamental research into colloidal-chemical processes in oil reservoirs and for practical applications.

Keywords: surfactant, oil, HCl, EDTA, compatibility, sludge, asphaltenes, micromodel