

УДК 622.276.[63+64]

Л.А. Магадова¹, e-mail: lubmag@gmail.com; Д.В. Нуриев¹, e-mail: dinisnuriev@mail.ru

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (Национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» (Москва, Россия).

Исследования бесхлорных кислотных композиций, модифицированных многофункциональным цвиттер-ионным поверхностно-активным веществом для воздействия на карбонатные коллекторы

Актуальным решением проблемы повышения эффективности кислотных обработок является создание бесхлорных кислотных составов на основе бинарных кислотогенерирующих смесей или сульфаминовой кислоты. Данные реагенты позволяют сократить количество ионов железа, попадающих в пласт, исключить образование хлорорганических соединений при контакте с нефтью, снизить скорость растворения карбонатов, что не требует дополнительного использования различных замедлителей или усложнения технологического процесса интенсификации притока. В работе представлены результаты исследований бесхлорных кислотных композиций, модифицированных многофункциональным цвиттер-ионным поверхностно-активным веществом для воздействия на карбонатные коллекторы нефти. Исследования проводились с использованием пластовых флюидов, отобранных с четырех объектов Волго-Уральской нефтегазоносной провинции, приуроченных к карбонатным коллекторам, характеризующихся низкой степенью выработанности извлекаемых запасов и низкими темпами отбора нефти. Представлено краткое описание методов исследования, позволяющих проанализировать физико-химические свойства пластовой воды, нефти, цвиттер-ионного поверхностно-активного вещества и кислотных составов. Результаты исследований позволяют обосновать перспективность применения бесхлорных кислотных составов для интенсификации притока в выбранных объектах. Модификация бесхлорных кислотных составов цвиттер-ионным поверхностно-активным веществом позволяет улучшить проникновение составов в мелкие поры за счет уменьшения капиллярных сил, регулировать фронт воздействия за счет образования псевдопластичных вязких растворов при смешении с пластовой водой и снизить коррозионное влияние кислот. Кислотные составы, модифицированные поверхностно-активным веществом, обладают пролонгированным действием, не способствуют стабилизации эмульсий и выпадению высокомолекулярных компонентов нефти карбонатных пластов и могут быть рекомендованы для интенсификации притока.

Ключевые слова: интенсификация притока, кислотная обработка, соляная кислота, ион железа, кислотогенерирующая бинарная смесь, сульфаминовая кислота, цвиттер-ионное поверхностно-активное вещество.

.....

Л.А. Магадова¹, e-mail: lubmag@gmail.com; Д.В. Нуриев¹, e-mail: dinisnuriev@mail.ru

¹ Federal State Autonomous Educational Institution for Higher Education “Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University)” (Moscow, Russia).

Studies of Chlorine-Free Acid Compositions Modified with a Multifunctional Zwitterionic Surfactant to Affect Carbonate Reservoirs

The development of chlorine-free acid systems based on binary acid-generating mixtures or sulfamic acid is the topical way of increasing the acid treatments efficiency. The use of the systems significantly reduces the amount of iron ions getting into the reservoir and excludes creation organochlorine compounds in oil. Moreover, to reduce the rate of carbonates dissolution it is not necessary to use various additives or complicate the acid treatment process.

The article presents the results of researching the chlorine-free acid systems modified with a multifunctional zwitterionic surfactant for effect on carbonate reservoirs. The laboratory experiments were carried out using reservoir fluids taken from four fields of the Volga-Ural oil and gas province. These fields are carbonate reservoirs and have a low level of reserve

depletion and low production rate. Research methods, which are briefly described in the article, allows to analyze the physicochemical properties of formation water, oil, zwitterionic surfactant and acid systems. The obtained results allow recommend the using of chlorine-free acid systems for acid treatments. Zwitterionic surfactant additive to chlorine-free acid systems improve the penetration ability into small pores by reducing capillary forces. Also it allows regulate the front of action due to the formation of pseudoplastic viscous solutions in formation water and reduce the corrosive effect of acids. Acid systems modified with surfactant have a prolonged effect, do not contribute to emulsion stabilization and asphaltene precipitation in carbonate formations and can be recommended for acid treatment.

Keywords: production stimulation, acid treatment, hydrochloric acid, iron ion, acid-generating mixture, sulphamic acid, zwitterionic surfactant.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день более 80 % кислотных обработок карбонатных пластов проводится с использованием соляной кислоты. Соляная кислота является наиболее дешевым и доступным реагентом, крупнотоннажное производство которого налажено как в России, так и за рубежом. Высокая растворяющая способность соляной кислоты по отношению к карбонатным породам позволяет проводить обработки с минимальным удельным расходом реагента [1–5]. Несмотря на это, солянокислотные обработки могут служить причиной возникновения ряда осложнений. В работе [6] специалистами ТатНИПНефть в лабораторных условиях моделировалось взаимодействие солянокислотного состава с нефтью в пласте. Полученные результаты свидетельствуют о многократном увеличении содержания в нефти хлорорганических веществ. Данные соединения являются потенциально опасными и нежелательными компонентами, поскольку вызывают сильную коррозию нефтеперерабатывающего оборудования, особенно при предварительной гидроочистке, газофракционировании и риформинге [7], поэтому их содержание в товарной нефти строго регламентируется.

Важной проблемой использования соляной кислоты для интенсификации притока является внесение в продуктивный пласт солей железа [8]. При этом помимо коррозии насосно-компрессорных труб [9] основным путем попадания солей железа в продуктивный

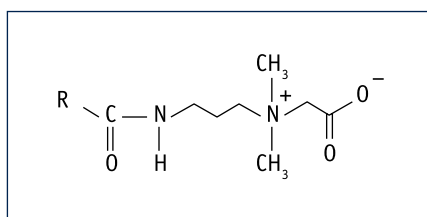


Рис. 1. Структурная формула цвиттер-ионного поверхностно-активного вещества

Fig. 1. The structural formula of the zwitterionic surfactant

пласт является их накопление в самой кислоте при ее длительном хранении. Накопление солей железа в товарной форме кислоты возможно, в частности, вследствие нарушения целостности антикоррозионного покрытия стальных емкостей, несоблюдения условий хранения кислоты или частой смены емкостей для хранения. В результате этого снижается концентрация кислоты и увеличивается содержание солей железа, что ухудшает качество кислоты и снижает эффективность действия ингибиторов коррозии [8].

Ионы железа при попадании в пласт могут образовывать прочные ассоциаты с асфальтенами нефти, что способствует выпадению асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), а также являются стабилизаторами стойких водонефтяных эмульсий. Данные явления ухудшают фильтрационно-емкостные характеристики призабойной зоны пласта (ПЗП) [10–12]. В условиях изменения структуры запасов в сторону увеличения доли тяжелой нефти с высоким содержанием асфальтенов необ-

ходимо не допускать дополнительной стимуляции их агрегирования. Кроме того, ионы железа при нейтрализации кислоты образуют объемный осадок гидрата окиси железа, который за счет высоких адгезионных свойств способствует дополнительной кольматации порового пространства [3, 13].

В связи с изложенным актуальной задачей является поиск путей совершенствования кислотной обработки за счет применения альтернативных кислотных составов, реагирующих с карбонатами кальция и магния с образованием растворимых соединений и позволяющих предотвратить образование хлорорганических соединений и снизить содержание ионов железа, вносимых в пласт с кислотой. При этом большая часть альтернативных кислот обладает более низкой скоростью взаимодействия с породой по сравнению с соляной кислотой, что не требует введения дополнительных замедлителей.

Однако, несмотря на перспективность применения, альтернативные кислоты в нефтедобывающей промышленности используются редко. В научно-технической литературе недостаточно полно отражены или практически отсутствуют результаты лабораторных исследований, направленных на создание эффективных бесхлорных составов для реальных объектов разработки, в том числе исследований взаимодействия с пластовыми флюидами, оптимизации составов и поиска эффективных многофункциональных добавок для таких составов.

Ссылка для цитирования (for citation):

Магадова Л.А., Нуриев Д.В. Исследования бесхлорных кислотных композиций, модифицированных многофункциональным цвиттер-ионным поверхностно-активным веществом для воздействия на карбонатные коллекторы // Территория «НЕФТЕГАЗ». 2020. № 1–2. С. 64–76.
Magadova L.A., Nuriev D.V. Studies of Chlorine-Free Acid Compositions Modified with a Multifunctional Zwitterionic Surfactant to Affect Carbonate Reservoirs. Territorija "NEFTEGAS" [Oil and Gas Territory]. 2020;(1–2):64–76. (In Russ.)

Таблица 1. Минеральный состав образцов kernового материала

Table 1. Mineral composition of the core material samples

Месторождение Field	Ярус Stage	Массовая доля компонентов, % Component mass fraction, %				Потеря массы образцов при прокаливании, % Loss of mass of samples during calcination, %
		Кальцит Calcite	Доломит Dolomite	Гипс Plaster-stone	Нерастворимый остаток Insoluble residue	
Месторождение 1 Field 1	Турнейский Turneisky	95,6	3,8	-	0,6	43,4
Месторождение 2 Field 2	Турнейский Turneisky	95,4	4,1		0,5	43,2
Месторождение 3 Field 3	Башкирский Bashkirsky	90,3	8,5		1,2	42,4
Месторождение 4 Field 4	Турнейский Turneisky	96,6	2,9		0,5	43,7

Таблица 2. Компонентный состав и физико-химические показатели образцов нефти

Table 2. Volume components and physico-chemical characteristics of oil samples

Месторождение Field	Массовая доля компонентов, % Component mass fraction, %				Динамическая вязкость при 25 °С, мПа·с Dynamic viscosity at 25 °C, mPa·s	Плотность при 25 °С, г/см ³ Density at 25 °C, g/cm ³
	Сера Sulfur	Асфальтены Asphaltenes	Силикагелевые смолы Silica gel resins	Парафины Paraffin waxes		
Месторождение 1 Field 1	3,98	6,38	13,88	7,44	119,0	0,914
Месторождение 2 Field 2	4,22	6,72	16,04	4,38	82,5	0,914
Месторождение 3 Field 3	3,58	6,96	16,34	4,19	33,9	0,879
Месторождение 4 Field 4	3,56	5,51	20,55	4,51	62,7	0,905

Таблица 3. Компонентный состав и физико-химические показатели образцов пластовой воды

Table 3. Volume components and physico-chemical parameters of formation water samples

Месторождение Field	Концентрация ионов, г/дм ³ Ion concentration, g/dm ³						Тип воды (по Сулину) Water type (according to Sulin's system)	Плотность при 25 °С, г/см ³ Density at 25 °C, g/cm ³	Ионная сила раствора Ionic strength of solution
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ и K ⁺			
Месторождение 1 Field 1	136,460	0,513	0,122	10,020	3,040	70,614	Хлоридно- кальциевый Calcium chloride	1,143	4,073
Месторождение 2 Field 2	143,939	0,733	0,366	10,421	4,134	77,319		1,155	4,520
Месторождение 3 Field 3	101,396	0,634	0,238	9,118	2,554	53,082		1,118	3,216
Месторождение 4 Field 4	136,14	0,247	0,11	10,521	3,526	72,757		1,151	4,257

Цель данной работы заключается в исследовании бесхлорных кислотных составов (БКС) на основе сульфаминовой кислоты и кислотогенерирующей смеси, модифицированных многофункциональным поверхностно-активным веществом (ПАВ), для применения в качестве реагентов в целях интенсификации притока нефти из карбонатных коллекторов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследования и разработки БКС выбраны четыре объекта Волго-Уральской нефтегазоносной провинции, приуроченных к неоднородным карбонатным коллекторам и характеризующихся низкой степенью выработанности начальных извлекаемых запасов и низкими темпами отбора углеводородов.

Выбранные объекты имеют близкие геолого-физические характеристики и территориально привязаны к зоне ответственности единого нефтегазодобывающего управления. Содержание нефти от начальных извлекаемых запасов в карбонатных коллекторах этих месторождений составляет 45–74 %. Карбонатные коллекторы преимущественно сложены известняками

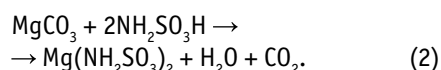
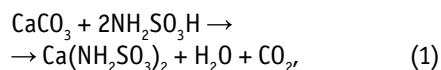
нескольких структурно-генетических разностей, характеризующихся макро- и микротрещиноватостью. Средняя нефтенасыщенность составляет 0,71–0,78, пластовая температура – 25 °С.

Из выбранных объектов осуществлен отбор и доставка в лабораторию кернового материала и пластовых флюидов (нефти и пластовой воды) для исследования совместимости с кислотными составами.

В рамках исследования было изучено два варианта БКС: состав на основе сульфаминовой кислоты и бинарная кислотогенерирующая смесь.

Состав на основе сульфаминовой кислоты

В коллекторах с пластовой температурой до 60 °С сульфаминовая кислота ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) является перспективной альтернативой соляной кислоте. Сульфаминовая кислота по сравнению с соляной менее реакционно-способна в отношении карбонатной породы, что увеличивает глубину обработки ПЗП. Растворение карбонатов кальция и магния в сульфаминовой кислоте происходит с образованием хорошо растворимых в воде солей – сульфаматов [14, 15]:



К числу преимуществ сульфаминовой кислоты относится возможность хранить ее в сухом виде, что снижает риск загрязнения кислотного состава солями железа, образующимися при длительном хранении жидких кислот. Скорость коррозии стали для сульфаминовой кислоты значительно ниже, чем у соляной, поэтому ее рекомендовано использовать при многократных кислотных обработках [3, 14, 16].

Повышение эффективности действия сульфаминовой кислоты достигается за счет добавления ацетата аммония ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) [17]. Ацетат аммония, как соль, образованная слабой кислотой, будет вступать в реакцию с более сильной сульфаминовой кислотой с образованием уксусной кислоты:

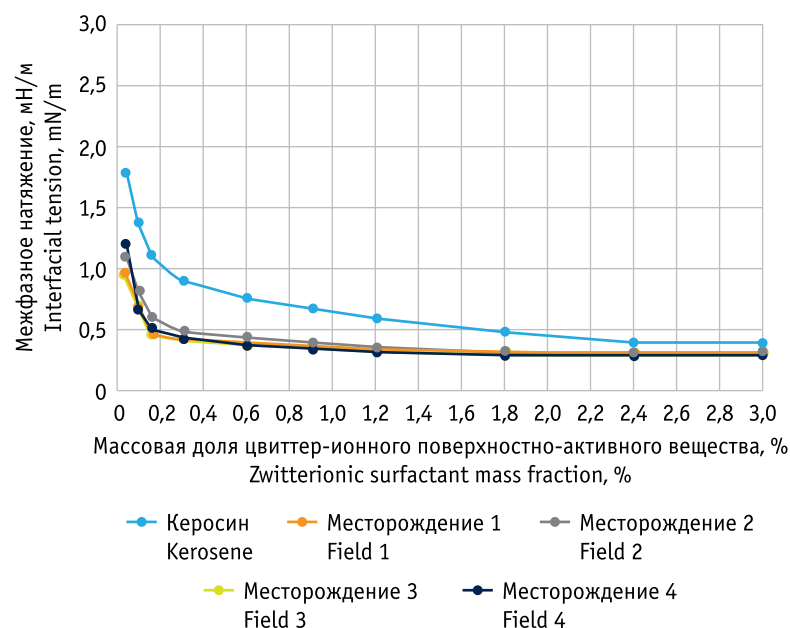


Рис. 2. Зависимость межфазного натяжения растворов цвиттер-ионного поверхностно-активного вещества на границе с нефтями выбранных объектов воздействия и керосином от концентрации
Fig. 2. The dependence of the interfacial tension of the solutions of the zwitterionic surfactant at the interface with the oils of the selected objects of influence and kerosene on the concentration

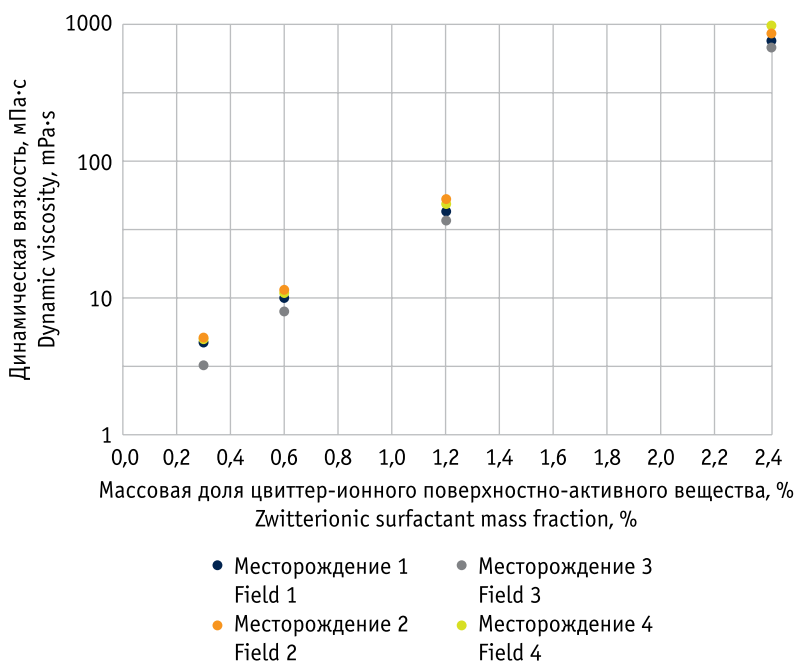


Рис. 3. Динамическая вязкость растворов цвиттер-ионного поверхностно-активного вещества, приготовленных на пластовых водах различных месторождений, в зависимости от концентрации
Fig. 3. The dynamic viscosity of solutions of zwitterionic surfactants prepared in the formation water of various fields, depending on the concentration

Таблица 4. Физико-химические параметры товарной формы цвиттер-ионного поверхностно-активного вещества

Table 4. Physico-chemical parameters of the commodity form of the zwitterionic surfactant

Наименование показателя Indicator name	Значение/характеристика Value/characteristics
Внешний вид Appearance	Маслянистая прозрачная желтая жидкость Oleiferous limpid yellow liquid
Плотность при 25 °С, г/см ³ Density at 25 °C, g/cm ³	1,003
Отношение к растворителям Relation to solvents	Водорастворимое Watersoluble
Динамическая вязкость при 25 °С, мПа·с Dynamic viscosity at 25 °C, mPa·s	70,2
Температура застывания, °С Chilling temperature, °C	-20
Совместимость с пластовой водой: Compatibility with formation water: Месторождение 1 Field 1 Месторождение 2 Field 2 Месторождение 3 Field 3 Месторождение 4 Field 4	Прозрачный раствор без осадков Clear solution without precipitation
pH 1 %-ного раствора pH of the one percent solution	4,89

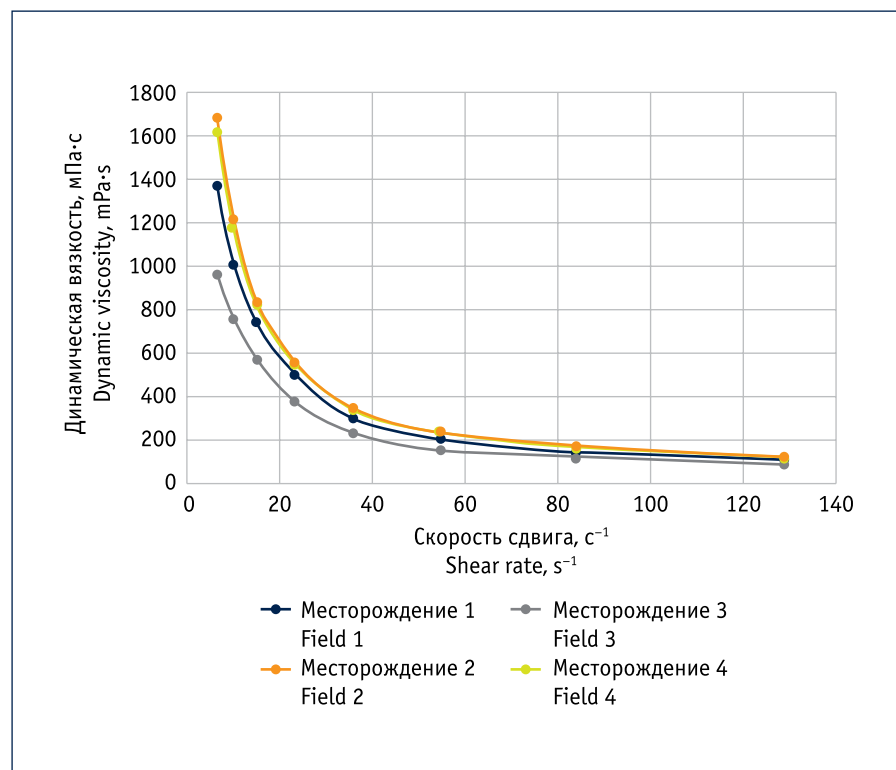
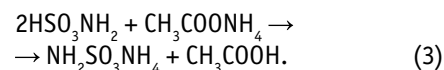
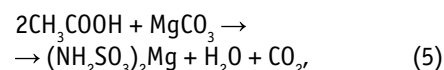
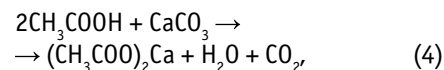


Рис. 4. Реологические кривые для 2,4 %-ных растворов цвиттер-ионного поверхностно-активного вещества, приготовленных на пластовых водах различных месторождений

Fig. 4. Rheological curves for 2.4% solutions of zwitterionic surfactant prepared in formation waters of various fields

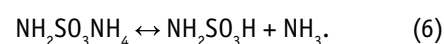


Уксусная кислота растворяет карбонаты кальция и магния в соответствии с реакциями:



однако, поскольку уксусная кислота более слабая по сравнению с сульфаминовой ($K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$ и $K_a = 0,98$ соответственно), реакции протекают медленнее.

Кроме того, образующийся в реакции (3) сульфамат аммония, представляющий соль слабого основания, обратимо гидролизует, обеспечивая генерацию кислоты в пласте:

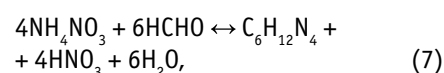


Результатом смешения ацетата аммония и сульфаминовой кислоты является снижение скорости реакции при сохранении высокой растворяющей способности состава в течение более длительного срока.

Кислотогенерирующая бинарная смесь

В целях предотвращения коррозии нефтепромыслового оборудования применяется также метод с использованием бинарной смеси для генерирования кислоты непосредственно на забое скважины и внутри пласта [3, 8]. Суть метода заключается в раздельной доставке на забой скважины по системе насосно-компрессорных труб и затрубному пространству растворов химических реагентов, практически нейтральных к стальным поверхностям и карбонатной породе.

Для создания кислотогенерирующей бинарной смеси использовались нитрат аммония и формалин. При их смешении протекает реакция:



Организатор:

VOSTOCK CAPITAL



ДАУНСТРИМ РОССИЯ 2020

6-я ежегодная конференция
и технические визиты

26—28 февраля 2020, Уфа, Башкортостан

Среди участников и гостей 2019:



Тимур Хайретдинов,

Управляющий директор, проектное
и структурное финансирование,
Газпромбанк



Аскар Хангильдин,

Генеральный директор,
Завод смазочных материалов
Девон



Сергей Кондратьев,

Заместитель руководителя
Экономического департамента,
Институт Энергетики и Финансов



Иван Мирчев,

Начальник Управления технологий
и развития производства Департамента
продаж специальных нефтепродуктов,
РОСНЕФТЬ



Анна Обрывалина,

Руководитель проекта ООО «НЗСМ»,
руководитель направления
маломолекулярной химии,
Новочеркасский завод смазочных
материалов, ГК Титан



Сергей Булавинов,

Глава Филиала BORSIG в России,
BORSIG

- **Технический визит на нефтеперерабатывающие и нефтехимические предприятия Республики Башкортостан:** Делегаты познакомятся с результатами модернизации предприятий и узнают о планах на дальнейшее развитие и расширение производственных мощностей.
- **Стратегии повышения эффективности действующих производств:** Эффективное управление предприятием, обслуживание и продление срока эксплуатации, повышение энергоэффективности, автоматизация производства, повышения качества конечных продуктов, импортозамещение и многое другое.
- **Case-studies. Практические примеры эффективной реализации проектов строительства и модернизации:** планирование, проектирование, выбор подрядчиков и лицензиара, поставщиков оборудования и услуг, реализация в соответствии со сметой и графиком, риски на этапе проектирования и реализации.
- **Технологии в действии!** Технологические презентации и эксклюзивная выставка инновационных технологий, оборудования, услуг для нефтегазового комплекса. Технологии переработки, углубление переработки нефтяного сырья, повышение качества нефтепродуктов. Локализация и адаптация зарубежных технологий и проектной документации.
- **Беспрецедентные возможности делового общения в официальной и неформальной обстановке!** Гала-ужин, специализированная выставка, перерывы на кофе-брейки, тим-билдинг во время технических визитов. Уникальная возможность неформального общения с теми, от кого напрямую зависит судьба отрасли нефтегазопереработки и нефтегазохимии в России!

Подробнее:

www.oilandgasrefining.ru
events@vostockcapital.com

+7 (495) 109-95-09

Золотой спонсор 2019:



ГАЗПРОМБАНК
Банк ГТБ (АО)

Бронзовый спонсор 2019:

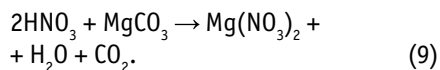
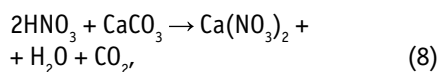
BORSIG

JOYO msc
Our Expertise, Your Values

Партнер 2019:

SIAD MACHINE
IMPIANTI

в результате которой образуется азотная кислота (HNO_3), эффективно растворяющая карбонаты кальция и магния:



Реакция (7) является обратимой [3], однако при протекании реакций (8) и (9) равновесие по принципу Ле Шателье – Брауна смещается в сторону образования азотной кислоты, что приводит к равномерному расходу кислоты по мере растворения карбонатов и продвижения состава в удаленные зоны пласта.

Многofункциональное поверхностно-активное вещество для модификации кислотных составов

В кислотных составах ПАВ могут выполнять одну или одновременно несколько функций:

- снижение межфазного натяжения;
- изменение скорости растворения породы;
- деэмульгация;
- ингибирование коррозии;
- увеличение вязкости и др.

При выборе ПАВ необходимо учитывать их природу, поверхностную активность, стабильность, растворимость в кислой среде, сохранение активности после нейтрализации кислоты, совместимость с различными добавками и пластовыми флюидами и проч. [18].

В последнее время повышенный интерес вызывают цвиттер-ионные ПАВ (ЦПАВ) из-за хорошей растворимости в воде при высоких концентрациях электролита, термостабильности и способности при определенных условиях к росту и развитию удлиненных цилиндрических мицелл, формирующих пространственные структуры внутри раствора, за счет чего раствор приобретает вязкоупругие свойства [19, 20].

В качестве ЦПАВ в работе использовались ПАВ из группы бетаинов, молекула которого содержит в качестве полярной части одновременно аминную и карбок-

Таблица 5. Краевой угол смачивания поверхности породы образцов ядерного материала пластовыми водами и раствором цвиттер-ионного поверхностно-активного вещества

Table 5. The wetting angle of the rock surface of core material samples with formation water and the zwitterionic surfactant solution

Смачивающая жидкость Wetting liquid	Краевой угол смачивания, ° Wetting angle, °
Пластовая вода (месторождение 1) Formation water (field 1)	118,6
Пластовая вода (месторождение 2) Formation water (field 2)	117,4
Пластовая вода (месторождение 3) Formation water (field 3)	122,0
Пластовая вода (месторождение 4) Formation water (field 4)	115,3
0,2 %-ный раствор цвиттер-ионного поверхностно-активного вещества 0.2 % zwitterionic surfactant solution	81,7

Таблица 6. Средний размер частиц в растворах цвиттер-ионных поверхностно-активных веществ, приготовленных на различных водах, с массовой долей цвиттер-ионного поверхностно-активного вещества 2,4 %

Table 6. Mean particle size in solutions of zwitterionic surfactants prepared in various waters, with a mass fraction of zwitterionic surfactant 2.4%

Источник воды Water source	Средний размер частиц в растворе, нм Mean particle diameter in solution, nm
Деионизированная вода Deionised water	14,45
Месторождение 1 Field 1	61,82
Месторождение 2 Field 2	65,48
Месторождение 3 Field 3	53,17
Месторождение 4 Field 4	61,99

сильную группы, а в качестве гидрофобной части – линейный углеводородный радикал R (рис. 1).

МЕТОДИКИ, ПРИМЕНЕННЫЕ В РАМКАХ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовались стандартные методы приготовления растворов, пробоподготовки, измерения pH, определения плотности, а также методы исследования, позволяющие более детально проанализировать физико-химические свойства пластовой воды, нефти, ЦПАВ и кислотных составов.

Методы исследования образцов пластовых флюидов

Измерение кинематической и расчет динамической вязкости нефти осуще-

ствлялись с использованием капиллярного стеклянного вискозиметра типа ВПЖ-2.

Методика измерения массовых концентраций асфальтенов, смол и парафина в нефти основана на последовательном осаждении асфальтенов n -гептаном, выделении из деасфальтизованного остатка нефти смолистых веществ на силикагеле и вымораживании парафина из деасфальтизованного и обессмоленного остатка нефти.

Определение минерального состава пластовой воды заключалось в комплексном измерении содержания шести групп ионов: кальция, магния, калия и натрия, хлора, карбоната и бикарбоната, сульфата (шестикомпонентный анализ).

Таблица 7. Скорость коррозии для бесхлорных кислотных составов с добавкой цвиттер-ионного поверхностно-активного вещества

Table 7. Corrosion rate for chlorine-free acid compositions with the addition of a zwitterionic surfactant

Состав и массовая доля компонентов кислотного состава, % Composition and mass fraction of components of the acid composition, %	Скорость коррозии стали при 25 °С, г/м ² ·ч Corrosion rate of steel at 25 °С, g/m ² ·h
Сульфаминовая кислота – 10; ацетат аммония – 5 Sulphamic acid – 10; ammonium acetate – 5	1,14
Сульфаминовая кислота – 10; ацетат аммония – 5; цвиттер-ионное поверхностно-активное вещество – 1,2 Sulphamic acid – 10; ammonium acetate – 5; zwitterionic surfactant – 1.2	0,10
Сульфаминовая кислота – 10; ацетат аммония – 5; цвиттер-ионное поверхностно-активное вещество – 2,4 Sulphamic acid – 10; ammonium acetate – 5; zwitterionic surfactant – 2.4	0,07
Формалин – 42 Formalin – 42	0,01
Нитрат аммония – 30 Ammonium nitrate – 30	1,92
Нитрат аммония – 30; цвиттер-ионное поверхностно-активное вещество – 2,4 Ammonium nitrate – 30; zwitterionic surfactant – 2.4	0,03
Нитрат аммония – 30; цвиттер-ионное поверхностно-активное вещество – 4,8 Ammonium nitrate – 30; zwitterionic surfactant – 4.8	0,01

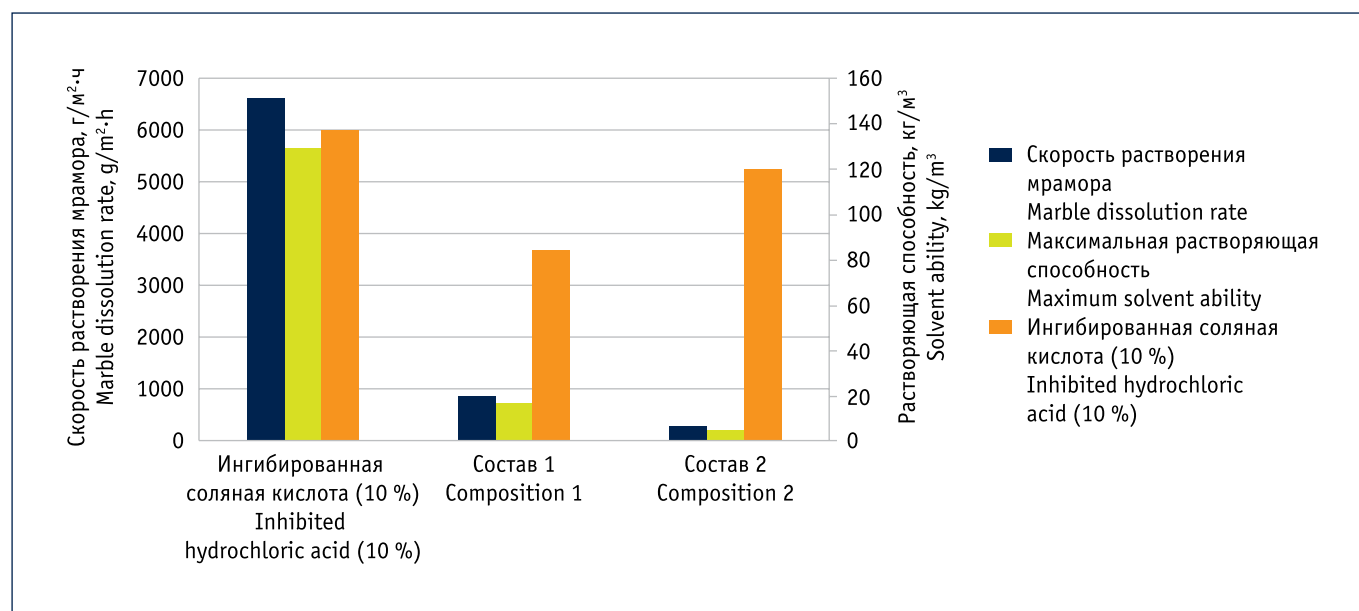


Рис. 5. Растворяющие свойства кислотных составов

Fig. 5. Solvent properties of acid compositions

Методы исследования цвиттер-ионного поверхностно-активного вещества

Совместимость с пластовой водой фиксировали визуально. ПАВ считалось стабильным при отсутствии осадков, сильного помутнения раствора или разделения фаз при смешении с пластовой водой.

Измерение межфазного натяжения осуществлялось методом вращающейся капли с помощью тензиометра SVT-15N (DataPhysics, Германия).

Измерение краевого угла смачивания поверхности пород осуществлялось методом сидячей капли с помощью оптического прибора модели OCA 15EC с видеоподдержкой (DataPhysics, Германия). Исследования смачивающей способности проводили на поверхности образцов породы-коллектора, при этом образцы не экстрагировались для сохранения естественной гидрофобности. Динамическая вязкость растворов ПАВ определялась с использованием синусоидального вибровискозиме-

тра SV-10 (A&D, Япония), позволяющего измерять вязкость жидких сред в широком диапазоне значений от 0,3 до 10000 мПа·с с высокой точностью и воспроизводимостью результатов. Особенностью измерения вязкости с помощью вибровискозиметра является сохранение структуры исследуемой жидкости в процессе измерения для получения более точных данных о вязкости коллоидных структурированных систем и других неньютоновских жидкостей.

Таблица 8. Эмульгирующие свойства бесхлорных кислотных составов

Table 8. Emulsifying properties of chlorine-free acid composition

Нефть Oil	Исследуемая жидкость Test fluid	Время выдержки эмульсии, ч Emulsion hold up time, h				
		1	2	4	8	24
		Степень расслоения эмульсии, % Rate of emulsion separation, %				
Месторождение 1 Field 1	Пластовая вода Formation water	0	0	2	5	20
	Состав 1 Composition 1	71	87	96	100	100
	Состав 2 Composition 2	76	87	92	98	100
Месторождение 2 Field 2	Пластовая вода Formation water	0	0	0	2	10
	Состав 1 Composition 1	74	86	88	96	98
	Состав 2 Composition 2	78	88	90	96	97
Месторождение 3 Field 3	Пластовая вода Formation water	0	0	0	6	14
	Состав 1 Composition 1	74	84	92	95	99
	Состав 2 Composition 2	78	86	92	99	100
Месторождение 4 Field 4	Пластовая вода Formation water	0	0	0	5	18
	Состав 1 Composition 1	67	86	92	95	98
	Состав 2 Composition 2	62	84	85	93	99

Измерение размера мицелл ПАВ в водных растворах осуществлялось методом динамического рассеяния света по ГОСТ 8.774–2011 «Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Дисперсный состав жидких сред. Определение размеров частиц по динамическому рассеянию света» с помощью анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Англия).

Реологические кривые растворов вязкоупругих ПАВ получены с помощью вискозиметра Rheomat RM180 (Mettler-Toledo, Швейцария) в диапазоне скоростей сдвига 6,5–129,0 с⁻¹ при температуре 25 °С.

Методы исследования кислотных составов

Коррозионная активность кислотных составов определялась по потере массы стальных пластинок (стали марки СтЗсп) определенных геометрических

размеров после их выдерживания в течение 24 ч в испытуемых кислотных составах при 25 °С (гравиметрический метод).

Растворяющие свойства кислотных составов оценивались по скорости растворения карбоната кальция. Кроме того, производился расчет растворяющей способности кислоты (масса породы, растворенная в единице объема кислоты).

Эмульгирующие свойства составов определялись путем оценки стабильности эмульсий, приготовленных из безводной нефти и кислотного состава, по сравнению с эмульсией, приготовленной из безводной нефти и пластовой воды. Объемное соотношение углеводородной и водной фаз составляло 1:1. Количественно эмульгирующие свойства кислотных составов оценивали путем расчета степени разделения эмульсии. Степень разделения 100 %

показывает, что эмульсия полностью разделилась на водную и углеводородную фазы.

Совместимость с пластовой нефтью определялась путем проливания приготовленных эмульсий «кислотный состав – нефть» через мелкоячеистое сито. На поверхности мелкоячеистого сита качественно фиксировалось наличие осадков. Кислотный состав считался совместимым с пластовой нефтью при отсутствии осадков или сгустков на поверхности сита.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Свойства объектов воздействия

Образцы породы состоят более чем на 90 % из кальцита (CaCO₃), также в составе породы представлено небольшое количество доломита (табл. 1). Высокое содержание кальцита в составе породы из-за его высокой реакционной способности подтверждает целесообразность

В РАМКАХ ПЕТЕРБУРГСКОГО МЕЖДУНАРОДНОГО ГАЗОВОГО ФОРУМА

**XXIV МЕЖДУНАРОДНАЯ
СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ВЫСТАВКА
ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
И ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ
ДЛЯ ГАЗОВОГО ХОЗЯЙСТВА**

**6-9
октября
2020**



НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

ЦИФРОВЫЕ РЕШЕНИЯ

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ
РАЗРАБОТКИ**

ОФИЦИАЛЬНАЯ ПОДДЕРЖКА:



ОРГАНИЗАТОР ПЕТЕРБУРГСКОГО
МЕЖДУНАРОДНОГО ГАЗОВОГО ФОРУМА

EXPOFORUM

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ИНФОРМАЦИОННЫЙ ПАРТНЕР:

**ГАЗОВАЯ
ПРОМЫШЛЕННОСТЬ**

**ТЕРРИТОРИЯ
НЕФТЕГАЗ**

КОРРОЗИЯ

ОРГАНИЗАТОР **FareXPO** | **IFE**
PROFESSIONAL EXHIBITION & CONGRESS ORGANIZER

Тел/факс: +7(812) 777-04-07; 718-35-37
gas2@farexpo.ru www.rosgasexpo.ru

МЕСТО ПРОВЕДЕНИЯ:

Санкт-Петербург, конгрессно-выставочный центр «ЭКСПОФОРУМ», павильон G, Петербургское шоссе, 64/1

применения кислот замедленного действия.

Образцы нефти карбонатных пластов (табл. 2) относятся к типу высоковязких (вязкость > 30 мПа·с) и особо высокосернистых нефтей (содержание серы > 3,5 %), что, вероятно, объясняется высоким содержанием высокомолекулярных компонентов – асфальтенов, смол, парафинов. Как известно, соединения с конденсированными бензольными кольцами, к которым относятся асфальтены и некоторые смолы, более предрасположены к взаимодействию с хлороводородом [6]. Высокое их содержание также подтверждает актуальность применения бесхлорных составов. Кроме того, важно снизить количество соединений железа, вносимых в пласт, из-за высоких рисков образования железоасфальтеновых ассоциатов.

Образцы пластовых вод (табл. 3) представляют собой рассолы хлоридно-кальциевого типа. Высокая минерализация, как правило, осложняет процессы химического воздействия из-за возможного выпадения вторичных осадков.

Многофункциональное поверхностно-активное вещество для модификации бесхлорных кислотных составов
















Товарная форма ЦПАВ представляет собой неагрессивную подвижную морозоустойчивую жидкость (табл. 4), поэтому ее дозировку для внесения в состав можно проводить как на базе по приготовлению составов, так и в промышленных условиях. Совместимость со всеми образцами пластовой воды показывает высокую толерантность данного ПАВ к минерализации.

ЦПАВ обеспечивает снижение межфазного натяжения на границе с нефтями выбранных объектов до значений менее 1 мН/м (рис. 2), что улучшает проникающую способность кислотных составов в мелкие поры пласта за счет снижения капиллярных сил.

Снижение капиллярных сил достигается также за счет улучшения смачиваемости породы. По сравнению с образцами пластовой воды даже небольшая добавка ЦПАВ (0,2 %) позволяет уменьшить краевой угол смачивания поро-

Таблица 9. Результаты исследования совместимости с пластовой нефтью бесхлорных кислотных составов в сравнении с ингибированной соляной кислотой

Table 9. The results of the study of compatibility with formation oil of chlorine-free acid compositions in comparison with inhibited hydrochloric acid

Месторождение Field	Фотография мелкоячеистого сита после пролива смеси «нефть – кислота» Photo of a close-meshed sieve after pouring an oil-acid mixture		
	Ингибированная соляная кислота Inhibited hydrochloric acid	Состав 1 Composition 1	Состав 2 Composition 2
Чистое сито Clean sieve			
Месторождение 1 Field 1			
Месторождение 2 Field 2			
Месторождение 3 Field 3			
Месторождение 4 Field 4			

ды до значений менее 90° (табл. 5), изменяя характер смачиваемости на преимущественно гидрофильный. Одна из возможных функций ЦПАВ заключается в выравнивании фронта воздействия кислотного состава путем увеличения вязкости при смешении с пластовой водой хлоридно-кальциевого типа, то есть в действии в качестве самоотклонителя. Водные растворы ЦПАВ, приготовленные на основе высокоминерализованной воды, характеризуются высокой вязкостью (рис. 3) и проявляют неньютоновский (псевдопластичный) характер (рис. 4). Значительное снижение вязкости при увеличении сдвиговых деформаций (скорости сдвига) свидетельствует о наличии в растворах ЦПАВ анизометричных частиц, которые в исходном состоянии образуют пространственную сетку, а при деформационном сдвиге (при увеличении скорости сдвига) ори-

ентируются в направлении течения. Кратное увеличение значений среднего размера мицелл ЦПАВ в высокоминерализованных растворах по сравнению с деионизированной водой (табл. 6) подтверждает сказанное.

Выявлено, что ЦПАВ в БКС проявляет функциональные свойства ингибитора коррозии. При длительной выдержке (24 ч) стальных пластин в растворах смеси сульфаминовой кислоты и ацетата аммония добавка ЦПАВ позволяеткратно снизить скорость кислотной коррозии стали (табл. 7).

Для бинарной кислотогенерирующей смеси получено, что первый компонент – раствор формалина – практически не вызывает коррозию металла, что согласуется с данными о его использовании в качестве ингибитора кислотной коррозии [21], а второй компонент – раствор нитрата аммония – при длительной выдержке стальных пластин

в его концентрированном растворе вызывает сильную коррозию стали из-за протекания электрохимических процессов (табл. 7). Поэтому ЦПАВ добавлялся к нитрату аммония, при этом скорость коррозии была многократно снижена. Стоит отметить, что при исследовании коррозии в растворах кислотогенерирующей смеси концентрации брались в два раза выше расчетных исходя из двукратного разбавления растворов при их смешении. Таким образом, добавка ЦПАВ обеспечивает достижение требуемых значений скорости коррозии для БКС – менее 0,2 г/(м²·ч).

Свойства бесхлорных кислотных составов, модифицированных многофункциональным поверхностно-активным веществом

В качестве базовых БКС для исследований использовались два состава:

- состав 1: сульфаминовая кислота – 10; ацетат аммония – 5; ЦПАВ – 2,4;
- состав 2: формалин – 21; нитрат аммония – 15, ЦПАВ – 2,4.

Исходя из полученных данных о растворяющих свойствах БКС в сравнении с 10 %-ной ингибированной соляной кислотой (рис. 5) выявлено, что скорость растворения мрамора в 10 %-ной соляной кислоте значительно выше, чем в составах 1 и 2, при этом растворяющая способность соляной кислоты практически достигает максимального значения для данной кислоты уже за 30 мин протекания реакции. Составы 1 и 2 имеют более пролонгированное действие, о чем свидетельствует большой запас реакционной способности, выраженный в разнице между максимальной растворяющей способностью состава (рассчитанной теоретически) и растворяющей способностью состава за 30 мин. Следует отметить, что состав 2 в течение исследуемого времени об-

ладает меньшей скоростью растворения мрамора, что связано с тем, что равновесие в реакции между формалином и нитратом аммония, соответствующее максимальной концентрации азотной кислоты, устанавливается за определенный промежуток времени [8].

Кислотные составы, применяемые в процессах интенсификации, находясь в контакте с пластовой системой, могут образовывать стойкие обратные эмульсии. Это негативно влияет на эффективность кислотных обработок, так как высокая вязкость таких эмульсий обуславливает снижение дебита скважин и затрудняет процесс подготовки скважинной продукции. Поэтому исследование образования стойких эмульсий при контакте кислотного состава с пластовой нефтью является обязательным. Полученные результаты по эмульгирующим свойствам БКС (табл. 8) свидетельствует о том, что бесхлорные составы не оказывают стабилизирующего влияния при образовании эмульсии с нефтями карбонатных пластов: степень расслоения эмульсий на основе БКС через 24 ч составляет 97–100 %, а эмульсий на основе пластовой воды – 10–20 %.

При контакте кислотных составов с нефтью также велика вероятность выпадения АСПО. Проведенные исследования совместимости с пластовой нефтью (табл. 9) показывают, что в сравнении с ингибированной соляной кислотой БКС не инициируют выпадение АСПО и полностью совместимы с нефтью выбранных объектов для воздействия, что, по всей видимости, связано со значительно меньшим содержанием железа в БКС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В условиях постепенного истощения запасов легкой нефти низкая себестоимость солянокислотных обработок

не оправдывает риски проведения мероприятий по интенсификации притока, в числе которых возможность образования хлорорганических соединений и внесение в пластовую систему ионов железа. Применение альтернативных бесхлорных составов, таких как состав на основе сульфаминовой кислоты или бинарная кислотогенерирующая смесь, позволяют избежать вышеуказанных проблем.

2. Свойства выделенных объектов, наблюдавшиеся в ходе исследования, в совокупности с геолого-физическими свойствами карбонатных коллекторов позволяют заключить, что для данных объектов в качестве метода интенсификации перспективно применение альтернативных кислотных составов, не содержащих хлороводород.

3. Для модификации БКС предлагается использовать в качестве добавки ЦПАВ, выполняющее функции:

- реагента, улучшающего проникновение составов в мелкие поры за счет уменьшения капиллярных сил;
- самоотклонителя за счет образования при смешении с пластовой водой псевдопластичных вязких растворов;
- ингибитора коррозии стали, поскольку на фоне применения ЦПАВ происходит снижение коррозии стали и, соответственно, уменьшение количества железа, вносимого в пласт.

4. Исследованные составы БКС, модифицированные ПАВ, обладают пролонгированным действием, не способствуют стабилизации эмульсий и выпадению высокомолекулярных компонентов нефти карбонатных пластов и могут быть рекомендованы для интенсификации притока, однако однозначное решение может быть принято только при моделировании процесса интенсификации на физических моделях пласта путем проведения фильтрационных экспериментов.

Литература:

1. Глушенко В.Н., Поздеев О.В. Вопросы повышения эффективности кислотных составов для обработки скважин. М.: ВНИИОЭНГ, 1992. 52 с.
2. Economides M.J., Hill A.D., Ehlig-Economides C. Petroleum Production Systems. Upper Saddle River: Prentice Hall Inc., 1994. 611 p.
3. Токунов В.И., Саушин А.З. Технологические жидкости и составы для повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2004. 711 с.
4. Kelland M.A. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. Abingdon: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009. 437 p.
5. Chilingar G.V., Mannon R.W., Rieke H.H. Oil and Gas Production from Carbonate Rocks. New York: American Elsevier Pub. Co., 1972. 408 p.
6. Татьяна О.С., Абдрахманова Л.М., Судыкин С.Н., Жилина Е.В. Оценка влияния соляной кислоты на процесс образования хлорорганических соединений нефти // Сборник научных трудов ТатНИПНефть. Набережные Челны: Экспозиция Нефть Газ, 2017. Вып. 85. С. 363–369.

7. Федоров А.В., Нуриев Д.В., Ганеева З.М., Хисаметдинов М.Р. Результаты испытаний новой технологии интенсификации притока с применением бесхлорных кислотных составов на объектах ПАО «Татнефть» // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть. М.: Нефтяное хозяйство, 2018. Вып. 86. С. 147–150.
8. Магадова Л.А., Нуриев Д.В. Перспективные направления работ по интенсификации притока нефти из карбонатных коллекторов // Территория «НЕФТЕГАЗ». 2019. № 1–2. С. 64–69.
9. Абдулин Ф.С. Повышение производительности скважин. М.: Недра, 1975. 264 с.
10. Hirschberg A., DeJong L.N.J., Schipper B.A., Meijer J.G. Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation // Society of Petroleum Engineers Journal. 1984. No 24. P. 283–293.
11. Харисов Р.Я., Фоломеев А.Е., Шарифуллин А.Р. и др. Нанопроцессы при кислотных обработках призабойных зон скважин нефтяных месторождений // Труды III Международной конференции «Наноявления при разработке месторождений углеводородного сырья: от наноминералогии и нанохимии к нанотехнологиям». М.: Нефть и газ, 2012. С. 256–261.
12. Давлетшина Л.Ф., Толстых Л.И., Михайлова П.С. О необходимости изучения особенностей поведения углеводородов для повышения эффективности кислотных обработок скважин // Территория «НЕФТЕГАЗ». 2016. № 4. С. 90–97.
13. Ле Вьет Хай, Велиев М.М. Повышение продуктивности добывающих скважин на основе неагрессивных компонентов с образованием кислотного состава на забое скважин // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2015. № 4 (102). С. 52–59.
14. Шаров В.Н., Гусев В.И. Оператор по химической обработке скважин. М.: Недра, 1983. 142 с.
15. Федоров А.В., Нуриев Д.В., Хисаметдинов М.Р., Ганеева З.М. Поиск путей увеличения эффективности кислотных композиций в карбонатных породах различного минерального состава // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. 2015. № 5. С. 19–21.
16. Амиан В.А., Уголев В.С. Физико-химические методы повышения производительности скважин. М.: Недра, 1970. 280 с.
17. Nuriev D.V. Development of Oil Recovery Stimulation Technology for Carbonate Reservoirs Using Chlorine-Free Acid Systems // Youth Technical Sessions Proceedings of the VI Youth Forum of the World Petroleum Council – Future Leaders Forum (WPF 2019). Saint Petersburg, 2019. P. 236–242.
18. Глушенко В.Н. Функциональная роль ПАВ в кислотных составах // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2008. № 2. С. 27–35.
19. Шпилов А.И., Крутихин Е.В., Кудреватых Н.В., Миков А.И. Новые кислотные составы для селективной обработки карбонатных порово-трещиноватых коллекторов // Нефтяное хозяйство. 2012. № 2. С. 80–83.
20. Bluestein B.R., Hilton C.L. Amphoteric Surfactants. New York: Dekker, 1982. 343 p.
21. Ибрагимов Г.З., Хисамутдинов Н.И. Справочное пособие по применению химических реагентов в добыче нефти. М.: Недра, 1983. 312 с.

References:

1. Glushchenko V.N., Pozdeev O.V. Issues of Increasing the Efficiency of Acid Compositions for Well Treatment. Moscow: All-Russian Scientific-Research Institute of Organization, Management and Economics of Oil and Gas Industry; 1992. (In Russ.)
2. Economides M.J., Hill A.D., Ehlig-Economides C. Petroleum Production Systems. Upper Saddle River: Prentice Hall Inc.; 1994.
3. Tokunov V.I., Saushin A.Z. Process Liquids and Compositions to Increase the Productivity of oil and Gas Wells. Moscow: Nedra-Biznescentr LLC; 2004. (In Russ.)
4. Kelland M.A. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. Abingdon: CRC Press, Taylor & Francis Group; 2009.
5. Chilingar G.V., Mannon R.W., Rieke H.H. Oil and Gas Production from Carbonate Rocks. New York: American Elsevier Pub. Co.; 1972.
6. Tatyana O.S., Abdrakhmanova L.M., Sudykin S.N., Zhilina E.V. Evaluation of the Effect of Hydrochloric Acid on the Formation of Organochlorine Compounds of Oil. Sbornik nauchnykh trudov TatNIPIneft [Collection of scientific papers of the TatNIPIneft]. Naberezhnye Chelny: Ekspozitsiya Neft' Gaz [Oil Gas Exposition]; 2017. Iss. 85. P. 363–369. (In Russ.)
7. Fedorov A.V., Nuriev D.V., Ganeeva Z.M., Khisametdinov M.R. Test Results of a New Technology for Intensification of Inflow Using Chlorine-Free Acid Compounds at the Facilities of Tatneft PJSC. Sbornik nauchnykh trudov TatNIPIneft [Collection of scientific papers of the TatNIPIneft]. Moscow: Neftyanoe khozyaistvo [Oil Industry]; 2018. Iss. 86. P. 147–150. (In Russ.)
8. Magadova L.A., Nuriev D.V. Upcoming Trends in Work Directions for Intensifying Oil Production from Carbonate Reservoirs. Territorija "NEFTEGAS" [Oil and Gas Territory]. 2019;(1–2):64–69. (In Russ.)
9. Abdulin F.S. Improving Well Productivity. Moscow: Nedra; 1975. (In Russ.)
10. Hirschberg A., DeJong L.N.J., Schipper B.A., Meijer J.G. Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. Society of Petroleum Engineers Journal. 1984;(24):283–293.
11. Kharisov R.Ya., Folomeev A.E., Sharifullin A.R. et al. Nanoprocesses During Acid Treatment of Bottom-Hole Zones of Oil Field Wells. In: Proceedings of the III International Conference "Nanophenomena in the development of hydrocarbon deposits: from nanomineralogy and nanochemistry to nanotechnology". Moscow: Neft' i gaz [Oil and Gas]; 2012. P. 256–261. (In Russ.)
12. Davletshina L.F., Tolstykh L.I., Mikhailova P.S. About Reliance on Analysis of Hydrocarbon's Behavior for Improvement of the Acidizing Effectiveness. Territorija "NEFTEGAS" [Oil and Gas Territory]. 2016;(4):90–97. (In Russ.)
13. Hai Le Viet, Veliev M.M. Improved Productivity of Producing Wells Based on Non-Acidic Component with the Formation of Acid Composition at the Bottom-Hole Zone. Problemy sbora, podgotovki i transporta nefiti i nefteproduktov [Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products]. 2015;4(102):52–59. (In Russ.)
14. Sharov V.N., Gusev B.I. Operator for Wells Chemical Treatment. Moscow: Nedra; 1983. (In Russ.)
15. Fedorov A.V., Nuriev D.V., Khisametdinov M.R., Ganeeva Z.M. Search for Ways to Increase the Efficiency of Acid Compositions in Carbonate Rocks of Various Mineral Composition. Oborudovaniye i tekhnologii dlya neftegazovogo kompleksa [Equipment and Technologies for the Oil and Gas Complex]. 2015;(5):19–21. (In Russ.)
16. Amiyani V.A., Ugolev V.S. Physicochemical Methods for Increasing Well Productivity. Moscow: Nedra; 1970. (In Russ.)
17. Nuriev D.V. Development of Oil Recovery Stimulation Technology for Carbonate Reservoirs Using Chlorine-Free Acid Systems // Youth Technical Sessions Proceedings of the VI Youth Forum of the World Petroleum Council – Future Leaders Forum (WPF 2019). Saint Petersburg, 2019. P. 236–242.
18. Glushchenko V.N. The Functional Role of Surfactants in Acid Compositions. Geologiya, geofizika i razrabotka neftyanykh i gazovykh mestorozhdeniy [Geology, Geophysics and Development of Oil and Gas Fields]. 2008;(2):27–35. (In Russ.)
19. Shipilov A.I., Krutihin E.V., Kudrevatich N.V., Mikov A.I. New Acid Compositions for Selective Treatment of Carbonate Reservoir. Neftyanoe khozyaistvo [Oil Industry]. 2012;(2):80–83. (In Russ.)
20. Bluestein B.R., Hilton C.L. Amphoteric Surfactants. New York: Dekker; 1982.
21. Ibragimov G.Z., Khisamutdinov N.I. A Reference Guide on the Use of Chemicals in Oil Production. Moscow: Nedra; 1983. (In Russ.)