

УДК 622.276.6

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ В АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЕ

© 2022 г. Л. К. Алтунина*, В. А. Кувшинов, И. В. Кувшинов, Л. А. Стасьева

Институт химии нефти Сибирского отделения РАН (ИХН СО РАН), Томск, 630655 Россия

** E-mail: alk@ipc.tsc.ru*

Поступила в редакцию 18.06.2021 г.

После доработки 24.11.2021 г.

Принята к публикации 29.12.2021 г.

Для эффективной разработки месторождений высоковязких нефтей в Арктической зоне с учетом ее экстремальных природно-климатических условий, в ИХН СО РАН созданы физико-химические и комплексные технологии увеличения нефтеотдачи с применением «smart» композиций на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ), координирующих растворителей и комплексных соединений, химически эволюционирующих непосредственно в пласте с приобретением коллоидно-химических свойств, оптимальных для целей нефтевытеснения. Факторами, вызывающими химическую эволюцию, являются термобарические пластовые условия, взаимодействие с породой коллектора и пластовыми флюидами. В данной работе приводятся результаты лабораторных исследований, промысловых испытаний и промышленного использования технологий увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей при естественном режиме разработки и при паротепловом воздействии с использованием кислотных и щелочных нефтевытесняющих «smart» композиций на основе ПАВ и буферных систем, применимых в Арктической зоне, а также лабораторные исследования физико-химических, кислотно-основных и реологических свойств в системе «ПАВ–многоосновная кислота–карбамид–полиол–соль алюминия–соль аммония–вода», позволивших создать новую многофункциональную композицию с регулируемой вязкостью и высокой нефтевытесняющей способностью. Перспективно промышленное применение созданных технологий для освоения месторождений высоковязких нефтей в Арктической зоне.

Ключевые слова: высоковязкие нефти; нефтеотдача; Арктическая зона; композиции на основе ПАВ

DOI: 10.53392/27823857-2022-2-1-49, EDN: FFDVTC

Развитие Арктической зоны Российской Федерации и ее рациональное использование для ускорения экономического роста является одним из основных национальных интересов страны [1]. Арктическая зона обеспечивает в РФ добычу более 17% нефти (включая газовый конденсат) и 80% горючего природного газа. Континентальный шельф РФ в Арктике, по оценкам экспертов, содержит более 17.3 млрд т нефти (включая газовый конденсат), 85.1 трлн м³ горючего природного газа и является стратегическим резервом развития минерально-сырьевой базы РФ [2]. В ближайшие два десятилетия планируется увеличение доли добычи нефти в Арктической зоне РФ с 17.3% в 2018 г. до 20, 23 и 26% в 2024, 2030 и 2035 гг. соответственно. Добыча горючего природного газа, составлявшая 82.7% в 2018 г., в 2024, 2030 и 2035 гг. планируется

в размере 82, 81 и 79%, соответственно. Реализация указанных задач предусматривает создание и внедрение технологий разработки нефтяных и газовых месторождений, имеющих критически важное значение для освоения Арктики, в том числе создание функциональных и конструкционных материалов, необходимых для осуществления хозяйственной деятельности в арктических условиях [2].

Неуклонно растущие потребности мировой экономики в углеводородах, согласно прогнозным оценкам, будут удовлетворяться освоением ресурсов новых нефтедобывающих регионов, преимущественно в Арктической зоне планеты, а также за счет разработки месторождений тяжелых, высоковязких нефтей и битумов [3–5]. Запасы тяжелых, высоковязких нефтей в мире примерно в 5 раз превышают объем остаточных извлекаемых запасов

легких нефтей малой и средней вязкости — 810 и 162 млрд т, соответственно. Большие запасы тяжелых, высоковязких нефтей имеют Канада, Венесуэла, Мексика, США, Россия, Кувейт и Китай. Для увеличения добычи тяжелых нефтей представляется перспективным широкомасштабное применение новых комплексных технологий увеличения нефтеотдачи, сочетающих базовое воздействие на пласт закачкой воды или водяного пара с физико-химическими методами, увеличивающими охват пласта и коэффициент нефтевытеснения при одновременной интенсификации разработки [6–10].

Перспективна тенденция создания максимально автономных систем увеличения нефтеотдачи, базирующихся на использовании «smart» композиций химических реагентов, неприхотливых к климатическим условиям транспортировки и хранения, не требующих дополнительной подготовки к использованию на промысле и способных после закачки в пласт сохранять длительное время высокую нефтевытесняющую активность, а также увеличивать степень охвата пласта заводнением или иным активным воздействием [10–16].

В работах Института химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН) указанный подход реализуется путем создания «smart» композиций на основе генерируемых непосредственно в пласте термотропных неорганических и полимерных гелеобразующих и золеобразующих композиций с регулируемой вязкостью и плотностью, а также нефтевытесняющих композиций на основе ПАВ с регулируемой вязкостью и щелочностью, сохраняющих, самоподдерживающих в пласте длительное время комплекс коллоидно-химических свойств, оптимальный для целей нефтевытеснения. Композиции используются для закачки в нефтяные пласты с целью увеличения нефтеотдачи, снижения обводненности добывающих скважин и интенсификации добычи нефти в осложненных условиях эксплуатации, в том числе для месторождений высоковязких нефтей, разрабатываемых как с применением термических методов, так и без теплового воздействия [12, 17–19].

Предложена концепция увеличения нефтеотдачи месторождений высоковязких нефтей, разрабатываемых на естественном режиме и тепловыми методами, «smart» композициями на основе ПАВ, координирующих растворителей и комплексных соединений, химически эволюционирующих в пласте с приобретением оптимальных нефтевытесняющих свойств [12, 17]. Факторами, вызывающими химическую эволюцию, являются термобарические пластовые условия, взаимодействие с породой коллектора и пластовыми флюидами.

В результате химической эволюции систем образуются нефтевытесняющие жидкости с высокой кислотно-основной буферной емкостью, эмульсионные и газо-жидкостные системы коллоидной степени дисперсности. Для увеличения нефтеотдачи созданы щелочные и кислотные «smart» композиции нового поколения на основе ПАВ, аддуктов неорганических кислот и полиолов с добавками электролитов и неэлектролитов. Композиции совместимы с минерализованными пластовыми водами, имеют низкую температуру замерзания (–20)–(–60)°С, низкое межфазное натяжение на границе с нефтью, снижают вязкость нефти, применимы в широком интервале температур, от 10 до 200°С, обеспечивают эффективное нефтевытеснение и пролонгированное воздействие на пласт. Композиции имеют регулируемую вязкость для достижения оптимального соотношения вязкостей пластовой нефти и вытесняющего ее рабочего агента, обеспечивающего увеличение коэффициента охвата пластов воздействием, а также регулируемую щелочность для достижения оптимального уровня рН, обеспечивающего максимальное действие и минимальную адсорбцию ПАВ. В состав композиций входят доступные на рынке РФ и экологически безопасные продукты промышленного производства.

Для залежей с трудноизвлекаемыми запасами нефти в низкопроницаемых гидрофобных продуктивных пластах перспективны химически эволюционирующие системы, включающие композиции, способные химически реагировать с породой пласта и пластовыми флюидами: композиции последовательно, в процессе движения в пласте, меняют свой состав и свойства, в частности, будучи вначале кислотными породорастворяющими, после взаимодействия с породой становятся нейтральными или щелочными нефтевытесняющими и золеобразующими композициями.

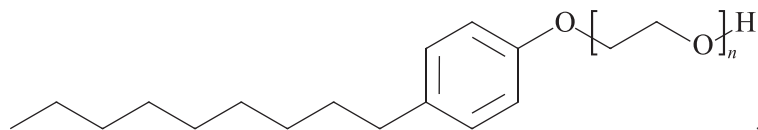
В данной работе приводятся результаты лабораторных исследований, промысловых испытаний и промышленного использования технологий увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей при естественном режиме разработки и при паротепловом воздействии с использованием кислотных и щелочных нефтевытесняющих «smart» композиций на основе ПАВ и буферных систем, применимых в Арктической зоне, а также лабораторные исследования физико-химических, кислотно-основных и реологических свойств в системе «ПАВ–многоосновная кислота–карбамид–полиол–соль алюминия–соль аммония–вода», позволивших создать новую многофункциональную композицию с регулируемой вязкостью и высокой нефтевытесняющей способностью.

Экспериментальная часть

Исследования проводили с образцами высоковязких дегазированных нафтно-ароматических смолисто-асфальтеновых нефтей Усинского и Ярегского месторождений республики Коми, РФ, и месторождения Ляохэ, КНР, табл. 1.

Наибольшее количество исследований проведено с высоковязкой нефтью пермо-карбоновой залежи Усинского месторождения, на которой были испытаны большинство новых технологий увеличения нефтеотдачи нефтевытесняющих «smart» композиций на основе ПАВ и буферных систем.

В состав всех рассматриваемых нефтевытесняющих композиций входят ПАВ для увеличения отмывающей способности исследуемых растворов и облегчения их доступа к породе-коллектору. В качестве совместимых с минерализованными пластовыми водами неионогенных ПАВ (НПАВ) использовали оксиэтилированные алкилфенолы с различной степенью оксиэтилирования общей формулы $R\text{ArO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, где Ar — бензольное кольцо, R — длинный углеводородный радикал (обычно $\text{C}_9\text{--}\text{C}_{18}$), n — среднее число оксиэтильных групп в молекуле НПАВ (степень оксиэтилирования), структурная формула:



в частности, НПАВ производства РФ неонолы АФ 9–12 — оксиэтилированные изононилфенолы на основе тримеров пропилена со степенью оксиэтилирования 12.

Для того, чтобы композиции неионогенных ПАВ (НПАВ) могли использоваться при высоких пластовых температурах — выше 100°C , в состав композиций вводили анионноактивные ПАВ (АПАВ), повышающие температуру помутнения неионогенного ПАВ. Для применения ПАВ в широком интервале температур использовали композиции НПАВ и АПАВ в соотношении (2:1)–(4:1). В качестве АПАВ использовали алкилсульфонат натрия волгонат, химическая формула $\text{R-SO}_2\text{ONa}$ с длиной цепи алкильного радикала $\text{C}_{11}\text{--}\text{C}_{18}$, полученный из n-парафинов, или сульфенол — натрий алкилбензолсульфонат на основе керосина $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$, где $n = 12\text{--}18$. Использовали также комплексный

ПАВ Нефтенол ВВД марки ЗТ — частично сульфозтоксилированный неонол АФ 9–12 — смесь НПАВ неонол АФ 9–12 и АПАВ — его сульфозтоксилата (29–35 %) с этиленгликолем (25–30%). Принципы создания различных нефтевытесняющих композиций на основе ПАВ и их состав будут описаны в последующих разделах.

Исследование физико-химических и реологических свойств нефтей и нефтевытесняющих композиций проводили следующими методами. Плотность определяли пикнометрическим методом при температуре 20°C . Температуру застывания нефтей определяли по ГОСТ 20287–91. Содержание связанной воды в нефти определяли методом протонного магнитного резонанса (ПМР) с использованием прибора ЯМР-Фурье-спектрометр AVANCEAV 300 фирмы «Bruker» (Германия). Исследование реологических свойств нефтей [20] и нефтевытесняющих компо-

Таблица 1. Усредненные физико-химические свойства и состав высоковязких дегазированных нафтно-ароматических смолисто-асфальтеновых нефтей

Параметр, размерность	Месторождение			
	Усинское	Ярегское	Ляохе	
Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$, при 20°C	0.943	0.942	0.967	
Вязкость, $\text{мПа}\cdot\text{с}$, при 20°C при 50°C	4270	3780	33860	
	250	280	3260	
Температура застывания, $^\circ\text{C}$	ниже -20	ниже -20	7	
Состав нефти	Содержание, мас. %			
	Сера	1.7	1.2	0.3
	Парафины	0.9	0.5	3.1
	Смолы+асфальтены	40	31	38

зий проводили в интервале температур 20–150°C методами вибрационной вискозиметрии с использованием вискозиметра «Реокинетика» с камертонным датчиком [21], ротационной вискозиметрии с использованием вискозиметров HAAKE Viscotester iQ (измерительная система коаксиальных цилиндров CC25 DIN/Ti) и Реотест-2.1.М (измерительная система коаксиальных цилиндров S/S1) при различных скоростях сдвига (при изменении скорости сдвига от 10 до 1200 с⁻¹ или при скорости сдвига 3 с⁻¹), а также вискозиметра высокого давления ВВД, откалиброванного и проверенного на рабочем диапазоне по глицерину и его водным растворам.

Исследование влияния композиций на реологические характеристики нефти методом вибрационной вискозиметрии производили следующим образом. Образцы нефти и композиции в исследуемом соотношении помещали в автоклав, выдерживали при заданной температуре (70–250°C) определенное время, необходимое для прохождения гидролиза карбамида, входящего в состав всех композиций (от нескольких часов до нескольких суток) и охлаждали до комнатной температуры в закрытом автоклаве. Затем производили измерение вязкости в открытых ячейках при различных температурах с шагом 10°C в циклах нагревание — охлаждение в интервале температур 20–100°C. В контрольном опыте вместо композиции использовали дистиллированную воду.

При исследовании реологических свойств композиций методом ротационной вискозиметрии до и после термостатирования при температурах в интервале 90–250°C, в ячейку реометра помещали необходимое количество композиции или золя (геля), полученного из композиции после термостатирования. Затем при температуре 20°C и различных скоростях сдвига от 1 до 1200 с⁻¹ получали кривые течения композиции и определяли значения вязкостей до и после термостатирования.

Значения рН композиций получали потенциометрическим методом с применением стеклянного электрода с использованием микропроцессорного лабораторного рН-метра производства HANNA Instruments.

Лабораторные исследования фильтрационных характеристик и нефтевытесняющей способности нефтевытесняющих композиций на основе ПАВ для повышения нефтеотдачи проводили на установке по изучению фильтрационных характеристик при постоянном расходе (производство ООО «КАТАКОН», Россия), состоящей из двух параллельных колонок, объемом 125 см³. При исследовании фильтрационных характеристик и нефтевытесняющей способности составов использовали насыпные модели пласта, приготовленные из дезинтегрированного

кernового материала месторождений, пластовую воду или модели пластовой воды и дегазированную нефть месторождений (термостабилизированная нефть с добавлением 30% керосина). Проницаемость моделей находилась в пределах от 0.05 до 10 мкм², проницаемость параллельных колонок различалась в 2–5 раз. Время термостатирования составляло 12–24 ч, противодействие — 2 МПа. Эффективность применения нефтевытесняющих композиций изучали при первичном вытеснении нефти и в процессе вытеснения остаточной нефти водой и паром из двух параллельных колонок с различной проницаемостью, а также в условиях, моделирующих пароциклическую обработку добывающих скважин.

Исследование влияния нефтевытесняющей композиции на процесс вытеснения нефти проводили следующим образом. Сначала осуществляли вытеснение нефти водой или паром до полной обводненности продукции из обеих колонок при пластовой температуре месторождения или при температуре 150–200°C, моделируя паротепловое или пароциклическое воздействие. Каждые 5–15 минут замеряли температуру, давление на входе и выходе из колонок, объемы вытесненной нефти и воды из каждой колонки. По полученным данным рассчитывали градиент давления grad P, атм/м, скорость фильтрации V, м/сут, подвижность жидкостей k/μ, мкм²/(мПа·с) и коэффициент вытеснения нефти водой или паром Kв, %. После вытеснения нефти водой или паром одновременно в обе колонки закачивали оторочку нефтевытесняющей композиции, продвигали на заданное расстояние водой и термостатировали определенное время. Затем продолжали нагнетание воды. Кроме измерения указанных выше параметров — температуры, давления на входе и выходе, объемов вытесненной нефти и воды из каждой колонки, определяли рН жидкости на выходе из колонок и концентрацию реагентов, входящих в состав композиции. По полученным данным рассчитывали градиент давления, скорость фильтрации, подвижность жидкостей, абсолютный коэффициент вытеснения нефти — композицией и водой или паром, а также прирост коэффициента вытеснения за счет действия композиций на основе ПАВ.

Технологии повышения эффективности заводнения, паротеплового и пароциклического воздействия на залежи высоковязкой нефти композициями на основе ПАВ направлены на повышение текущего и конечного значений коэффициента извлечения нефти (КИН) за счет уменьшения вязкости нефти, увеличения охвата пласта, снижения межфазного натяжения на границе раздела нефть–вода–порода, снижения набухаемости глинистых цементов, улуч-

шения смачивающей способности, увеличения подвижности пластовых флюидов, прироста коэффициента нефтевытеснения и уменьшения остаточной нефтенасыщенности. Согласно технологии перед нагнетанием воды или пара в пласт закачивается оторочка водного раствора композиции на основе ПАВ. Закачка оторочки композиции может производиться либо в водо- и паронагнетательные скважины, либо в добывающие скважины перед пароциклическим воздействием. Технологии применимы как на ранней, так и на поздней стадии разработки залежей высоковязкой нефти заводнением или паротепловыми методами. Эффективность технологии закачки композиций ПАВ в нагнетательные скважины оценивается по работе добывающих скважин, гидродинамически связанных с нагнетательными — увеличению дебита нефти, снижению обводненности продукции, при пароциклической обработке — в основном по увеличению добычи нефти.

Промысловые испытания технологий увеличения нефтеотдачи с применением разработанных композиций проводили на основании созданных методик и компьютерных программ для расчета оптимального объема реагентов, схемы закачки и прогноза эффективности обработок, с учетом геолого-физических характеристик скважин или опытных участков, состояния разработки и пр.

Результаты и их обсуждение

Приводим результаты лабораторных исследований нефтевытесняющих композиций на основе ПАВ и аммиачной буферной системы, а также химически эволюционирующих систем на основе ПАВ, координирующих растворителей и комплексных соединений, и промысловых испытаний технологий увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей с их использованием при естественном режиме разработки и при паротепловом воздействии.

Нефтевытесняющие композиции на основе ПАВ и аммиачной буферной системы. Рассмотрим концепцию воздействия на залежь высоковязкой нефти композициями на основе ПАВ, содержащими карбамид и соль аммония, которые в пласте под действием пластовой температуры или теплоносителя химически эволюционируют, образуя CO_2 и аммиачную буферную систему [17–19]. В пласте под действием высокой температуры карбамид гидролизует с образованием углекислого газа и аммиака. Углекислый газ, в отличие от аммиака, намного более растворим в нефти, чем в воде. Коэффициент распределения CO_2 в системе нефть–вода в интервале температур 35–100°C и давлений 10–40

МПа находится в пределах 4–10, тогда как для аммиака он не превышает 6×10^{-4} . Поэтому в системе нефть–вода нефтяная фаза будет обогащена CO_2 , водная — аммиаком, который с солью аммония образует щелочную систему с максимальной буферной емкостью в интервале рН 9–10, оптимальную для целей нефтевытеснения. Растворение CO_2 в нефти приводит к уменьшению ее вязкости, что вызывает благоприятное изменение соотношения подвижностей нефти и водной фазы.

Диоксид углерода и аммиак в паровой фазе способствуют сохранению парогазовой смеси при температуре ниже температуры конденсации пара, увеличивают эффективность процесса переноса компонентов нефти по механизму дистилляции. CO_2 и аммиак снижают набухание глинистых минералов породы-коллектора и тем самым способствуют сохранению начальной проницаемости пласта. Эту же роль выполняет аммиачная буферная система, образующаяся при растворении аммиака в водном растворе солей аммония. Кроме того, благодаря своей щелочности, рН 9–10, и присутствию ПАВ, она способствует интенсификации противоточной пропитки и дополнительному вытеснению нефти, уменьшению межфазного натяжения и деструктированию, разжижению высоковязких слоев или пленок на границах нефть–вода–порода, ухудшающих фильтрацию жидкостей в пласте и снижающих полноту извлечения нефти [12, 17].

На основе проведенных исследований были созданы нефтевытесняющие композиции на основе ПАВ, содержащие карбамид и соль аммония, генерирующие в пласте при паротепловом воздействии CO_2 и щелочную буферную систему (композиции НИНКА®), которые способствуют снижению вязкости нефти и дополнительному ее вытеснению. На вискозиметре высокого давления ВВД была измерена вязкость нефти Усинского месторождения, термостатированной при 100°C в течение 48 ч при соотношениях нефть:вода и нефть:композиция НИНКА® 4:1 и 2:1 (рис. 1). Вязкость термообработанной нефти измерялась в температурном интервале от 50 до 100°C. Вискозиметр высокого давления ВВД позволяет оценить влияние растворенного в нефти CO_2 , выделяющегося при гидролизе карбамида в композиции НИНКА®, на вязкость нефти в условиях, приближенным к пластовым. После термостатирования нефти с композицией НИНКА® при последующем охлаждении и нагревании системы в интервале 50–100°C наблюдается уменьшение вязкости нефти в 2.5–3.8 раз (см. рис. 1), особенно сильное при более низких температурах. Это позволяет прогнозировать увеличение цикла добычи нефти после применения композиции НИНКА® при

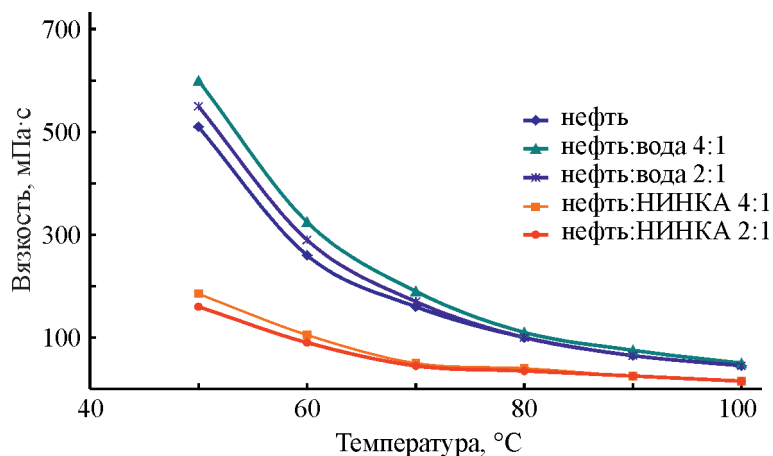


Рис. 1. Снижение вязкости нефти Усинского месторождения после термостатирования с композицией НИНКА® (вискозиметр высокого давления, термостатирование 48 ч при 100°C).

пароциклической обработке добывающих скважин Усинского месторождения.

Изучение влияния на вязкость нефтей композиций НИНКА® показало, что после автоклавирования совместно с композициями при температуре 150–200°C и последующем охлаждении до 20–80°C вязкость нефтей Ярегского и Усинского месторождений в зависимости от концентрации композиции и времени автоклавирования понижается минимально на 10–30%, максимально в 4–6.2 раза (рис. 2, рис. 3). Так, при температурах 20–30°C вязкость нефти снижается в 1.8–2.4 раза, при температурах 40–80°C вязкость снижается в 4–5.6 раза. Чем выше исходная концентрация композиции НИНКА®, тем больше величина снижения вязкости, рис. 2, 3.

При небольших концентрациях композиции в системе «нефть Ярегского месторождения–компо-

зиция» после термостатирования при 150°C в течение 24 ч это снижение практически линейно (см. рис. 3). Для различных температур автоклавирования, время, при котором достигается максимальное снижение вязкости, составляет, не менее: для 100°C — 48 ч, для 150°C — 24 ч, для 200°C — 6 ч, для 250°C — 3 ч. Аналогичные закономерности наблюдались при исследовании влияния композиций на высоковязкие нефти месторождений Ляохэ и Фуларти, КНР (например, рис. 4).

Снижение вязкости нефтей обусловлено растворением в них углекислого газа, выделяющегося в результате гидролиза карбамида, а также деструктурирующим влиянием аммиака и щелочной буферной системы на ассоциаты смол и асфальтенов на межфазной границе нефть–водная фаза. Величина

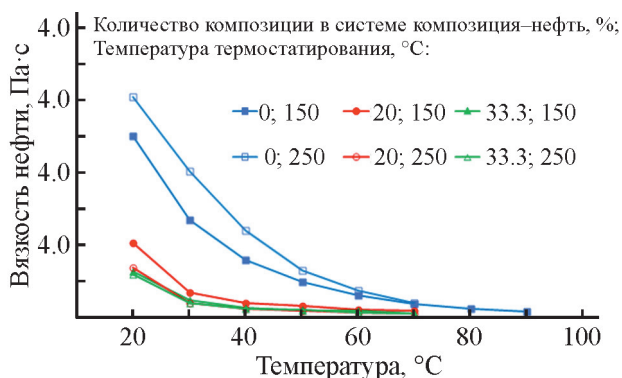


Рис. 2. Температурная зависимость вязкости нефти Усинского месторождения после термостатирования при 150 и 250°C в течение 24 и 3 ч, соответственно, с нефтewытесняющей композицией НИНКА® при различных концентрациях композиции (0, 20 и 33.3 мас. %) в системе «нефть–композиция» (измерения методом вибрационной вискозиметрии).

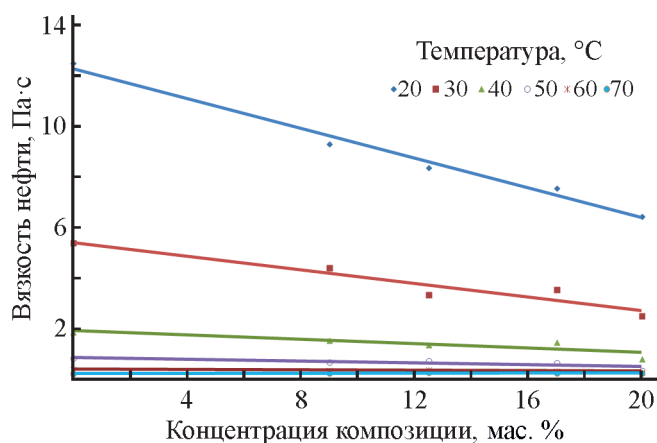


Рис. 3. Зависимость вязкости нефти Ярегского месторождения после термостатирования при 150°C в течение 24 ч от концентрации (в мас. %) нефтewытесняющей композиции НИНКА® в системе «нефть–композиция» (измерения при различных температурах методом вибрационной вискозиметрии).

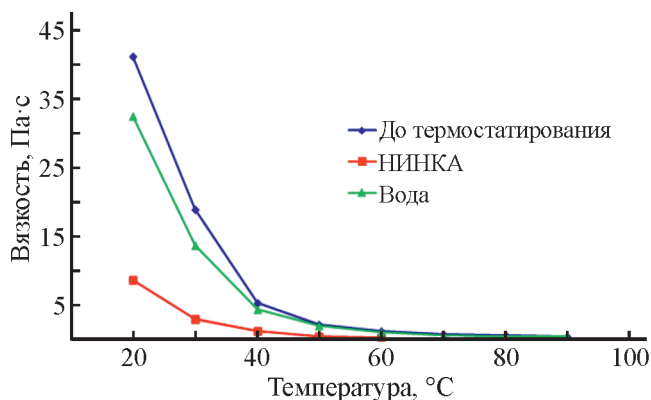


Рис. 4. Снижение вязкости нефти месторождения Ляохэ после термостатирования с композицией НИНКА® в соотношении 2:1 (вискозиметр «Реокинетика», термостатирование 6 ч при 200°C).

снижения вязкости тем больше, чем больше исходная концентрации композиции и время термостатирования.

Проведенные исследования позволили оптимизировать состав композиций для увеличения эффективности паротеплового и пароциклического воздействия на залежи высоковязких нефтей. При вытеснении нефти композицией НИНКА® за счет снижения вязкости и улучшения смачивающей способности подвижность фильтруемой жидкости увеличивается в 1.5–6 раз, прирост коэффициента нефтевытеснения составляет 10–20%, значительно уменьшается остаточная нефтенасыщенность, что приводит к стабилизации либо снижению обводненности продукции добывающих скважин и увеличению добычи нефти.

На пермо-карбоновой залежи Усинского месторождения и на месторождении Ляохэ, залежь Гаошен (КНР) в 2003–2007 гг. нами были проведены промысловые испытания композиций НИНКА® [12, 19] (рис. 5, 6). Установлено, что их применение при стационарной закачке пара приводит к снижению обводненности на 10–20% и увеличению дебитов по нефти в среднем на 40%. При пароциклическом воздействии наблюдается увеличение добычи нефти в 1.5–3 раза, уменьшение вязкости нефти в 2–3 раза. В настоящее время технологии с применением композиций НИНКА® используются в промышленном масштабе. В качестве примера на рис. 5 приведены результаты опытно-промышленных испытаний композиции НИНКА® при пароциклическом воздействии на месторождении Ляохэ. После закачки 30 т композиции и 2.5 тыс. т пара наблюдалось снижение вязкости добываемой нефти в 3 раза, уменьшение температуры застывания с +6–+10°C до (–4)–(–16)°C; по сравнению с циклом закачки пара на 5 месяцев увеличилась продолжительность периода добычи нефти. В скважине 3-2 за период с октября 2003 г. по март 2005 г. включительно добыча нефти составила 874 т, в 2.3 раза выше, чем в предыдущем цикле, где закачивался только пар (375 т).

Следующим шагом в развитии указанных работ явилось создание нефтевытесняющей композиции на основе ПАВ и аммиачной буферной системы с регулируемой вязкостью и щелочностью — загущенной композиции НИНКА-3, которая увеличивает и коэффициент нефтевытеснения, и коэффициент охвата пласта при заводнении и паротепловом воздействии. Для получения композиции НИНКА-3 в состав композиции НИНКА® на основе ПАВ, соли

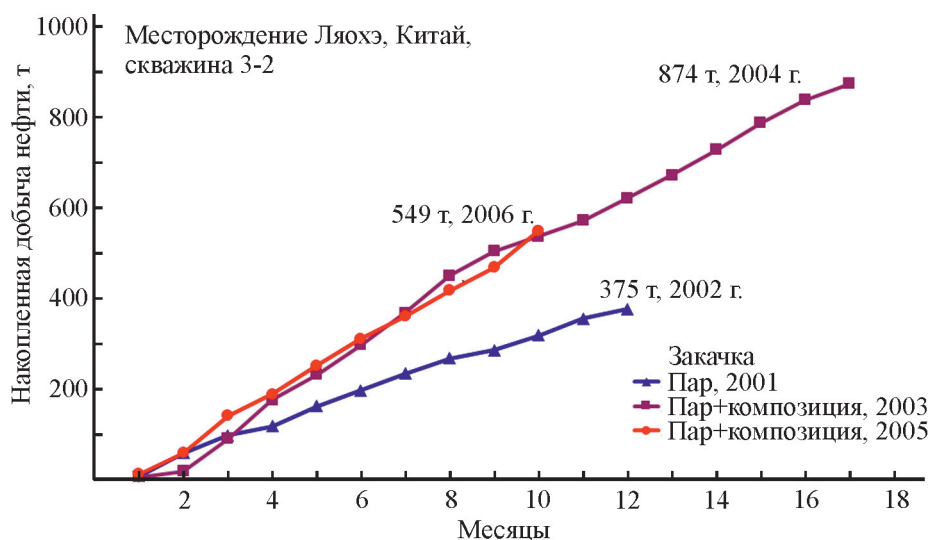


Рис. 5. Динамика накопленной добычи нефти скважины 3-2 в цикле закачки пара (2001 г.) и последующих циклах закачки пара с композицией НИНКА® (2003, 2005 гг.).

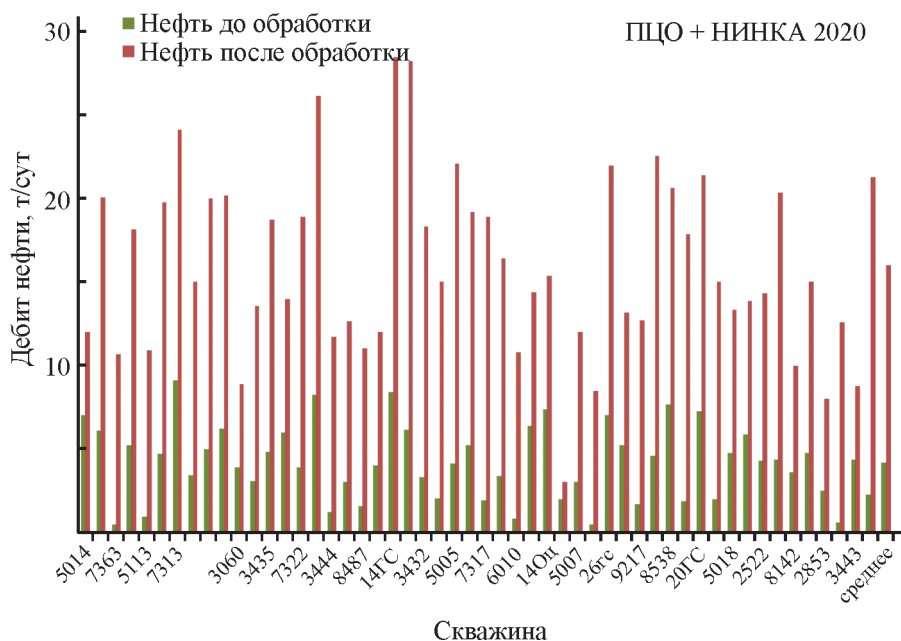


Рис. 6. Увеличение дебита нефти после закачки композиций НИНКА® при пароциклической обработке скважин на пермо-карбонной залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения в 2020 г.

аммония и карбамида дополнительно вводят соль алюминия, изменением концентрации которой можно регулировать вязкость композиции: в результате химической эволюции непосредственно в пласте она загущается и становится одновременно и нефтевытесняющей композицией, и потокоотклоняющей, то есть способной регулировать, перераспределять фильтрационные потоки флюидов в нефтяном пласте [12, 19]. Как и в композиции НИНКА®, в пласте при тепловом воздействии карбамид гидролизуется, образуя CO_2 и NH_3 , который с солью аммония дает щелочную аммиачную буферную систему, оптимальную для целей нефтевытеснения. Повышение рН вызывает гидролиз соли алюминия с образованием золя гидроксида алюминия, при этом вязкость композиции увеличивается на 1–2 порядка, но система остается подвижной. Это приводит к увеличению охвата пласта тепловым воздействием, подключению низкопроницаемых пропластков, снижению вязкости нефти и ее доотмыву. В результате происходит увеличение и коэффициента охвата пласта, и коэффициента вытеснения нефти, а, следовательно, прирост КИН и интенсификация добычи нефти.

Исследования кинетики образования золя и реологических свойств растворов и золь, полученных при 90, 150 и 200°C, показали, что после термостатирования растворов золеобразующей нефтевытесняющей композиции НИНКА-3 с регулируемой вязкостью и щелочностью, в зависимости от концентрации соли алюминия, рН растворов композиции

повышается до 7.7–10.1 ед. рН, вязкость растворов композиции увеличивается в 6–78 раз, образуется золь, до термостатирования композиция является ньютоновской жидкостью, после образования золя — вязкопластичной жидкостью.

Исследования изменения реологических свойств высоковязкой нефти Усинского месторождения после термостатирования при 150°C с растворами композиции НИНКА-3 показали, что вязкость нефти по сравнению с исходной нефтью снижается в 2–3 раза (рис. 7). При этом растворы композиции оказывают деэмульгирующее действие, количество воды в нефти снижается в 10–220 раз.

В 2014–2015 гг. успешно проведены промышленные испытания композиции, выполнена закачка загущенной композиции НИНКА-3 в 7 паронагнетательных скважин на участке паротеплового воздействия пермо-карбонной залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения, республика Коми, рис. 8. Объем закачки составлял 80–110 м³ на скважину, отслеживание эффекта проводили по 75-ти добывающим скважинам участка. После закачки происходит устойчивое снижение обводненности продукции и повышение добычи нефти. Суммарный эффект по участку — более 70 тыс. т дополнительно добытой нефти.

Химически эволюционирующие системы на основе ПАВ, координирующих растворителей и комплексообразующих соединений. Для увеличения нефтеотдачи и интенсификации разработки месторождений вы-

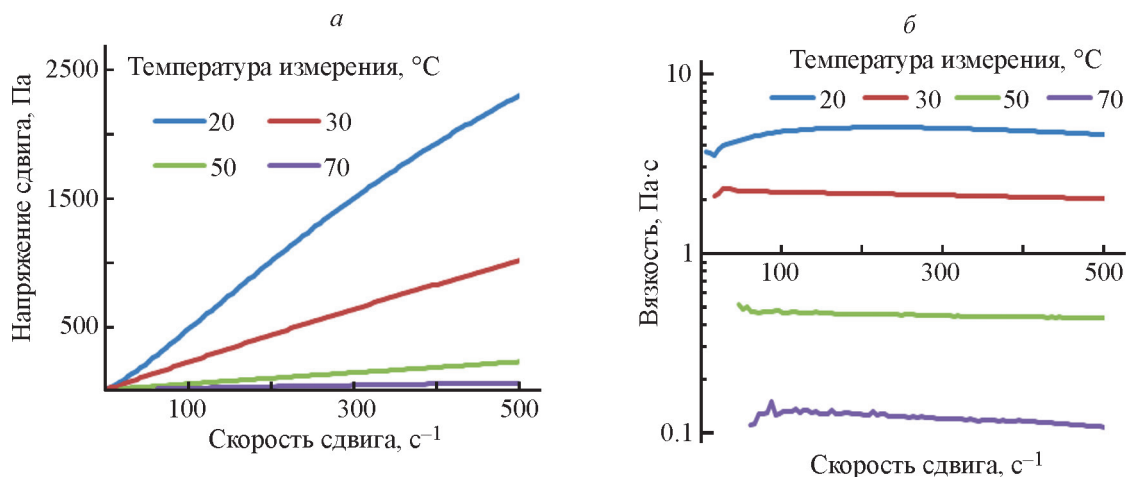


Рис. 7. Кривые течения (а) и зависимости вязкости нефти пермо-карбоневой залежи Усинского месторождения от скорости сдвига (б) после термостатирования при 150°С в течение 24 ч с раствором золеобразующей нефтевытесняющей композиции НИНКА-3, измеренные при различных температурах.

соковязких нефтей созданы кислотные нефтевытесняющие композиции нового типа на основе ПАВ, координирующих растворителей и комплексных соединений, в частности, координационных соединений многоосновных неорганических кислот с

многоатомными спиртами (полиолами), химически эволюционирующих непосредственно в пласте с приобретением коллоидно-химических свойств, оптимальных для целей нефтевытеснения. В результате экспериментальных исследований кислот-

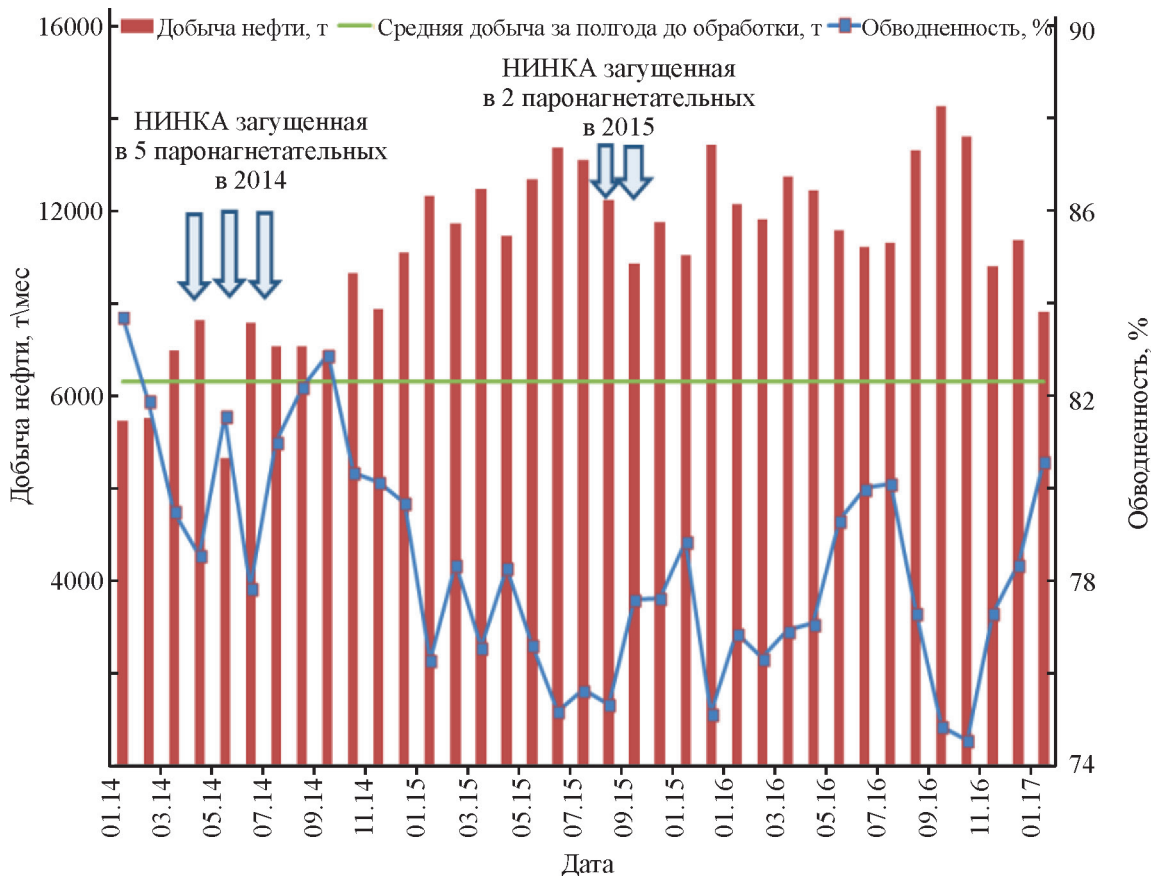


Рис. 8. Увеличение дебитов по нефти и снижение обводненности после закачки композиции НИНКА-3 в паронагнетательные скважины пермо-карбоневой залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения.

но-основных равновесий в системах с донорно-акцепторными взаимодействиями — многоосновной неорганической кислоты и полиола, влияния на них электролитов, неэлектролитов и ПАВ, были выбраны оптимальные составы и области концентраций компонентов кислотных композиций [12, 22].

Система «борная кислота–полиол–электролиты–вода» представляет интерес в качестве основы нового типа нефтewытесняющих жидкостей, эффективных при низких пластовых температурах, при которых традиционные нефтewытесняющие жидкости малоэффективны. Физико-химические свойства этой системы обусловлены донорно-акцепторным взаимодействием полиолов с борной кислотой, в котором анионы кислоты выступают в качестве четырехдендантного лиганда, являющегося кислотой Льюиса. В результате в этой системе в зависимости от pH и природы присутствующих электролитов образуются различные координационные комплексы полиола и анионов борной кислоты. При увеличении концентрации акваионов металла в растворе такое структурообразование приводит к значительному возрастанию вязкости. Способ регулирования вязкости и плотности добавками солей указанных металлов может быть полезным для регулирования физико-химических и реологических свойств композиций. Указанные координационные комплексы при взаимодействии с водорастворимыми неионогенными ПАВ образуют эффективные нефтewытесняющие жидкости с высокой смачивающей и моющей способностью [12, 22].

Борная кислота является слабой кислотой, ее $pK = 9.2$, но с глицерином она образует достаточно сильную глицеринборную кислоту, у которой pK в зависимости от концентрации глицерина находится в интервале 5.7–6.5. Глицеринборная кислота и ее соли лучше растворимы в воде, чем соли борной кислоты, что обусловлено большей гидрофильностью их молекул и насыщенностью координационных связей бора. Поэтому глицеринборная кислота и ее соли хорошо совместимы с минерализованными пластовыми водами. Молекулы комплексной кислоты способны взаимодействовать с акваионами металлов за счет своих гидроксильных спиртовых групп с образованием растворимого внешнесферного

циклического комплекса (рис. 9). В результате исследования влияния электролитов на кислотно-основные равновесия растворов в системе «вода–глицерин–борная кислота» установлено, что наиболее сильное влияние на кислотное равновесие оказывают хлориды алюминия $AlCl_3$, железа $FeCl_3$, $FeCl_2$ и магния $MgCl_2$. Так, при увеличении концентрации $AlCl_3$ в растворе до 20 мас. % значения pH снижаются до минус 0.54 ед. pH, значения вязкости растворов увеличиваются до 17.5 Па·с.

На основе проведенных исследований в ИХН СО РАН создана кислотная нефтewытесняющая композиция пролонгированного действия на основе ПАВ, аддукта борной кислоты и глицерина (композиция ГБК), реализующая концепцию химически эволюционирующих систем. Композиция совместима с минерализованными пластовыми водами, имеет низкую температуру замерзания $(-20)–(-60)^\circ C$, низкое межфазное натяжение на границе с нефтью (ниже 0.001 мН/м на границе с нефтью Усинского месторождения). Плотность композиции можно регулировать от 1100 до 1300 кг/м³, вязкость — от десятков до сотен мПа·с.

Композиция применима для повышения нефтеотдачи и интенсификации добычи нефти за счет увеличения проницаемости пород коллектора и продуктивности добывающих скважин, в широком интервале температур, от 10 до 200 °C, наиболее эффективна в карбонатных коллекторах, в частности, пермо-карбонтовой залежи Усинского месторождения. Композиция обладает замедленной реакцией с карбонатными породами. Совместимость с минерализованными пластовыми водами, снижение набухаемости глин, высокая нефтewытесняющая способность приводит к доотмыву остаточной нефти как из высоко проницаемых, так и низко проницаемых зон пласта.

В результате взаимодействия композиции с карбонатным коллектором и гидролизом карбамида, входящего в состав композиции, выделяется CO_2 , который растворяется в нефти и снижает ее вязкость, что способствует увеличению степени извлечения нефти. При этом pH композиции повышается с 2.8–3.1 до 8.8–10.0 ед. pH и она хими-

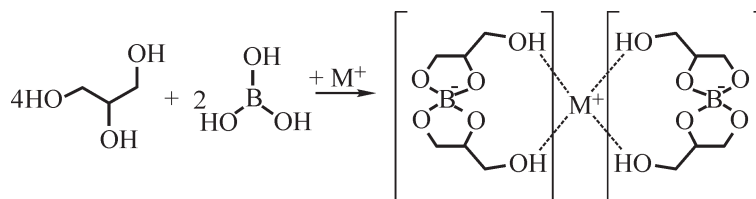


Рис. 9. Схема взаимодействия глицеринборной кислоты с катионом металла в растворе с образованием растворимого внешнесферного циклического комплекса.

чески эволюционирует, превращаясь в щелочную нефтewытесняющую композицию, обеспечивающую эффективное нефтewытеснение и пролонгированное воздействие на пласт. На рис. 10 представлено изменение рН композиции ГБК после термостатирования при различных температурах. После термостатирования нефти пермо-карбоневой залежи Усинского месторождения с композицией ГБК в соотношении 2:1 при температуре 150°C ее вязкость снижается в 1.7–2.7 раза, рис. 11 (измерения проведены при 20°C методом ротационной вискозиметрии).

Кроме того, методом ПМР установлено, что нефтewытесняющие кислотные композиции ГБК имеют деэмульгирующие свойства. Из ПМР-спектров следует, что в результате термообработки нефти с композициями ГБК при различных температурах содержание связанной воды в нефтяной фазе системы «нефть–композиция» снижается, причем, чем выше температура термообработки, тем меньше воды остается в нефтяной фазе.

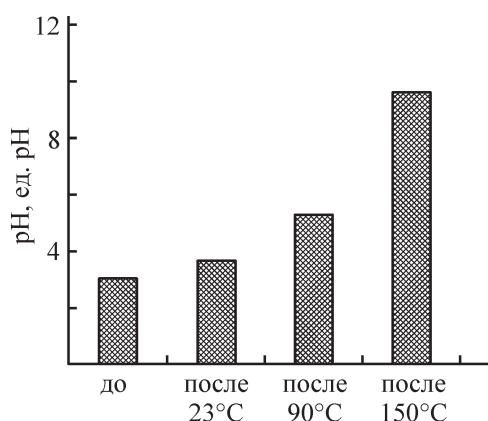


Рис. 10. Изменение рН композиции ГБК после термостатирования при различных температурах.

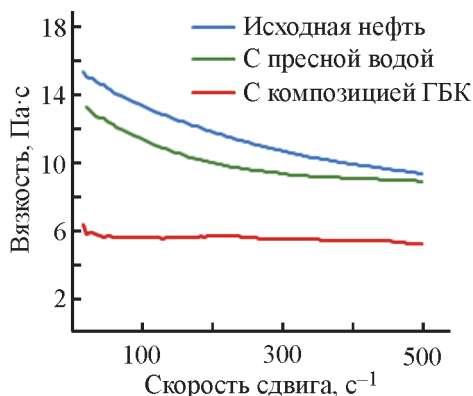


Рис. 11. Изменение вязкости нефти Усинского месторождения после термостатирования при 150°C с композицией ГБК в соотношении 2:1 (измерения при 20°C методом ротационной вискозиметрии).

Композиции ГБК на основе ПАВ, координирующих растворителей и комплексных соединений показали высокую эффективность в промышленных условиях (рис. 12) и рекомендованы для промышленного внедрения. После закачки кислотной композиции ГБК на основе ПАВ, аддукта неорганической кислоты и полиола наблюдается увеличение дебитов по нефти на 5.5–14.8 т/сут, увеличение дебитов по жидкости на 15–25 м³/сут. Средний дебит по нефти для одной скважины до обработки составлял 80 т/мес., по результатам 19 месяцев после обработки — 185 т/мес., то есть прирост дебита по нефти составил в среднем 104 т/мес. на скважину. Дополнительно добытая нефть за период наблюдения 19 месяцев составила ~20 000 т по 10 скважинам, ~2 000 тонн на скважину. Композиции были рекомендованы к промышленному применению.

Следует отметить высокую технологичность данных композиций, их эффективность для разработки месторождений высоковязких нефтей в Арктической зоне, так как они имеют низкую температуру замерзания (–20)–(–60)°С, экологически безопасны, для их приготовления и закачки используется стандартное нефтепромысловое оборудование.

В развитие указанных работ в результате экспериментальных исследований для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей в области температур 20–210°C создана многофункциональная композиция (МФК) с регулируемой вязкостью и высокой нефтewытесняющей способностью на основе ПАВ, солей алюминия и аммония, аддукта многоосновной неорганической кислоты, карбамида и полиола. В качестве многоосновной кислоты использовали борную кислоту, в качестве полиола — глицерин. Высокая буферная емкость композиции в широком диапазоне рН (2.5–10 ед.), обеспечивается комплексом буферных систем: в кислой области рН (2.5–4.0 ед.), системой «полиолборная кислота и ее соль», в щелочной области рН — аммиачно-боратной буферной системой.

МФК имеет низкое межфазное натяжение и низкую температуру замерзания (–20)–(–50)°С, пролонгированную реакцию с карбонатными породами, совместима с минерализованными пластовыми водами, предотвращает образование нерастворимых продуктов реакции, увеличивает проницаемость пластов-коллекторов. Композиция является и нефтewытесняющей, и потокоотклоняющей, обеспечивает увеличение коэффициента извлечения нефти (КИН) как за счет прироста коэффициента вытеснения, так и охвата пласта заводнением или паротепловым воздействием. Композиция применима для увеличения нефтеотдачи месторождений высоковязких нефтей в Арктической зоне. В качестве базовых определе-

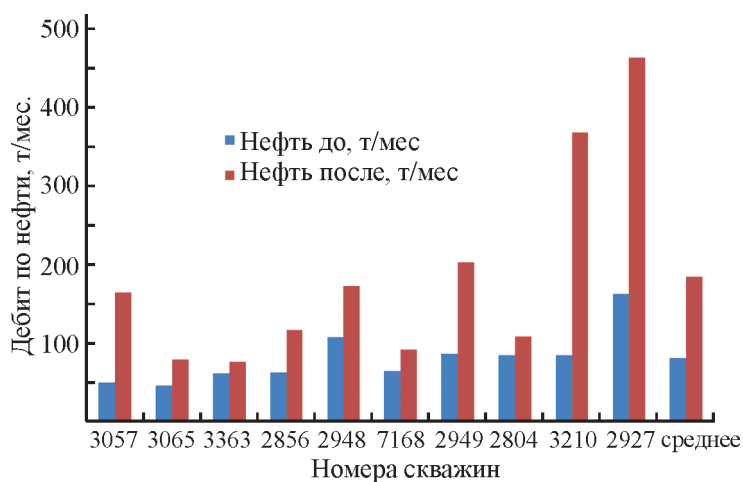


Рис. 12. Результаты опытно-промышленных работ с применением кислотной композиции ГБК пролонгированного действия на низкопродуктивных добывающих скважинах пермо-карбонной залежи Усинского месторождения: увеличение средних месячных дебитов по нефти за период наблюдения 19 мес. по отдельным скважинам после обработки композицией ГБК.

ны три состава МФК: МФК-1, МФК-2 и МФК-3. МФК-2 содержит повышенное количество полиола (50 мас. %) и рекомендуется для низких пластовых температур, МФК-3 — повышенное количество карбамида (30 мас. %) и рекомендуется для высоких температур, МФК-1 — наиболее универсальная, содержит среднее количество полиола и карбамида (по 20 мас. %).

При температурах 20–70°C МФК является кислотной композицией, аналогичной композиции ГБК, но более эффективной, так как имеет более низкое значение pH за счет влияния соли Al. Высокая буферная емкость в кислой области pH (рис. 13) и регулируемая вязкость обеспечиваются наличием комплексов полиола и соли Al с ионами многоосновной кислоты, в частности, борат-ионами.

В области температур 70°C и выше, где вязкость полиола снижается, регулируемая вязкость композиции и высокая буферная емкость в щелочной области pH обеспечиваются по другому механизму. Карбамид, входящий в состав композиции, при тепловом воздействии гидролизует с образованием CO₂, который растворяется в нефти и снижает ее вязкость, и аммиака NH₃, который с полиолборной кислотой и солью аммония дает щелочную боратно-аммиачную буферную систему (рис. 13), оптимальную для целей нефтевытеснения. При этом обеспечивается максимальное нефтевытеснение и минимальная адсорбция ПАВ на породе пласта.

Повышение pH вызывает также гидролиз соли алюминия с образованием золя гидроксида Al, как и в композиции загущенная НИНКА-3, при этом

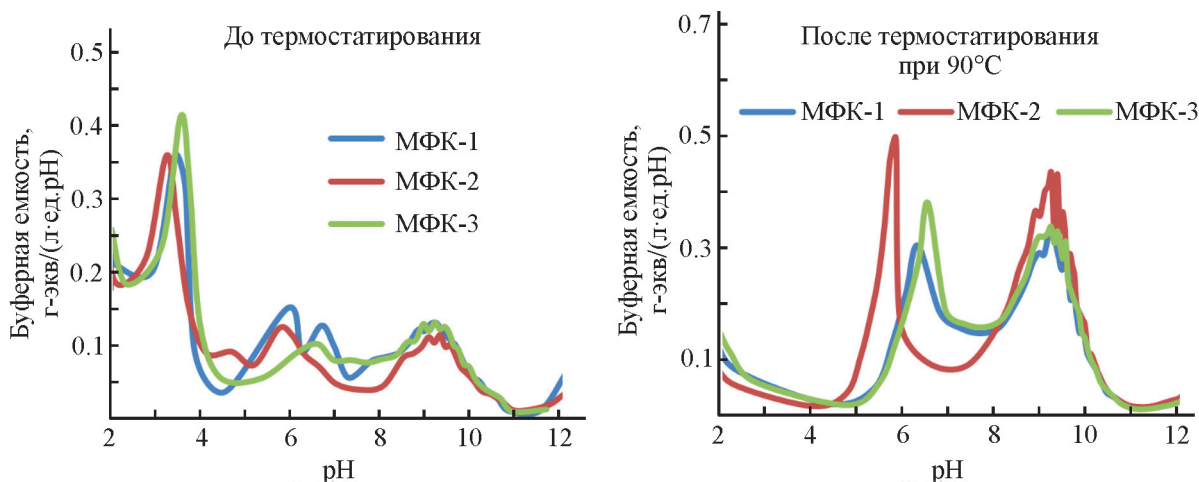


Рис. 13. Зависимость от pH буферной емкости композиций МФК до и после термостатирования при температуре 90°C в течение 24 ч.

вязкость МФК увеличится на 1–2 порядка, но композиция остается подвижной. Величина вязкости композиции регулируется концентрацией соли Al. Увеличение вязкости МФК приводит к увеличению охвата пласта тепловым воздействием, подключению низкопроницаемых пропластков, снижению вязкости нефти и ее доотмыву.

Исследование реологических свойств МФК до и после термостатирования при температурах 90 и 150°C, проведенное при температуре 20°C и различных скоростях сдвига от 1 до 1200 с⁻¹ методом ротационной вискозиметрии с помощью ротационного вискозиметра Реометра НААКЕ Viscotester iQ, показало (рис. 14), что до термостатирования композиции являются ньютоновскими жидкостями, после образования золя при температуре 90–150°C становятся или псевдопластическими, или вязко-пластическими жидкостями [20], с увеличением вязкости с 3–50 до 130–350 мПа·с.

Экспериментально установлено, что после термостатирования нефти при 90–250°C с композицией

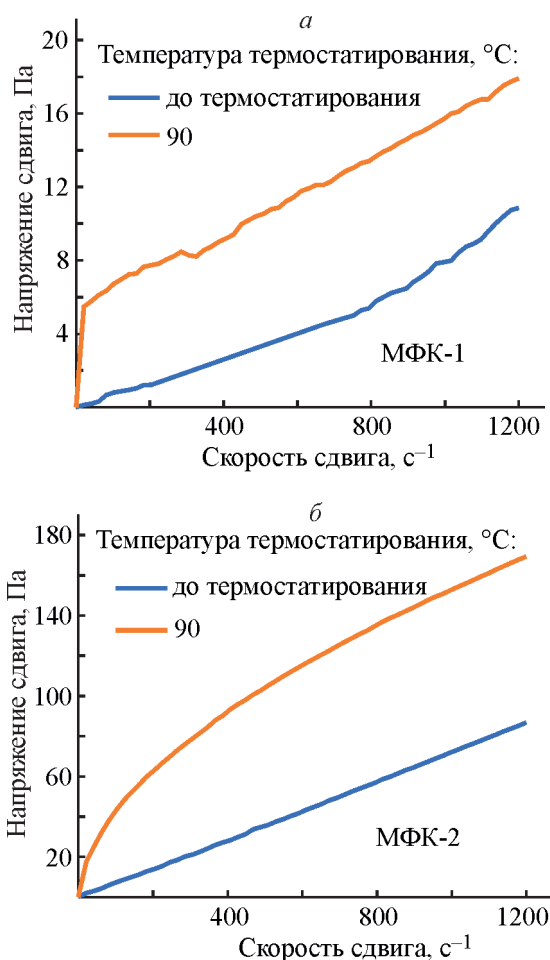


Рис. 14. Кривые течения МФК-1 (а) и МФК-2 (б) до и после термостатирования при температуре 90°C.

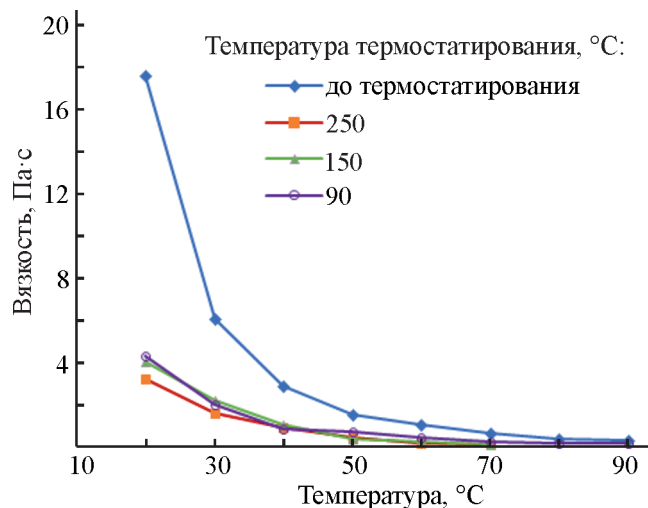


Рис. 15. Температурная зависимость вязкости нефти Усинского месторождения до и после термостатирования при 90–250°C с водой и МФК-1 в соотношении 2:1, измеренная методом вибрационной вискозиметрии.

ее температура застывания снижается на 11–16°C икратно, в 2–5 раз, уменьшается вязкость нефти (рис. 15).

Серия экспериментов по изучению фильтрационных характеристик моделей неоднородного пласта и оценке нефтевытесняющей способности МФК для условий пермо-карбоновой залежи Усинского месторождения при 20–210°C показала, что наблюдается выравнивание фильтрационных потоков и прирост коэффициента нефтевытеснения (5.4–43.4%), который зависит от соотношения проницаемостей моделей и величины оторочки композиции.

С января 2020 г. успешно проводятся опытно-промышленные испытания новой технологии увеличения нефтеотдачи с применением многофункциональной композиции на основе ПАВ, солей алюминия и аммония, аддукта многоосновной неорганической кислоты, карбамида и полиола МФК-1 (210°C) в комбинации с закачкой горячей воды на опытном участке пермо-карбоновой залежи Усинского месторождения (8 нагнетательных скважин, 113 добывающих скважин). В состав композиции входят доступные на рынке РФ и экологически безопасные продукты промышленного производства.

Закключение

Для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей в Арктической зоне, с учетом ее экстремальных природно-климатических условий и высокой чувствительности экологических систем

к внешним воздействиям, в ИХН СО РАН созданы физико-химические и комплексные технологии с применением «smart» композиций на основе ПАВ, координирующих растворителей и комплексных соединений, химически эволюционирующих непосредственно в пласте с приобретением коллоидно-химических свойств, оптимальных для целей нефтевытеснения.

Технологии с применением нефтевытесняющих композиций на основе ПАВ и аммиачной буферной системы НИНКА® и загущенная НИНКА-З, а также кислотная композиция на основе ПАВ, координирующих растворителей и комплексных соединений ГБК успешно прошли опытно-промышленные испытания и используются в промышленном масштабе для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей при естественном режиме разработки и при паротепловом воздействии.

Создана новая многофункциональная нефтевытесняющая композиция МФК на основе ПАВ, солей алюминия и аммония, аддукта многоосновной неорганической кислоты, карбамида и полиола с регулируемой вязкостью, высокой буферной емкостью в широком диапазоне pH = 2.5–10 и высокой нефтевытесняющей способностью в области температур 20–210°C. На участке пермо-карбонной залежи Усинского месторождения успешно проходят опытно-промышленные испытания технологии увеличения нефтеотдачи с применением МФК в комбинации с закачкой горячей воды (210°C).

Технологии реализуются с использованием стандартного нефтепромыслового оборудования, для приготовления композиций используются экологически безопасные продукты промышленного производства. Промышленное применение созданных технологий имеет важное значение для освоения Арктики, так как позволит продлить рентабельную эксплуатацию нефтяных месторождений и вовлечь в разработку месторождения с трудно извлекаемыми запасами углеводородного сырья, в том числе залежи высоковязких нефтей.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Алтунина Любовь Константиновна, зав.лаб., д.тех.н., профессор,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9502-1864>

Кувшинов Владимир Александрович, в.науч.сотр., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1718-9853>

Кувшинов Иван Владимирович, в. программист,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8315-8537>

Стасьева Любовь Анатольевна, н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1010-2778>

Список литературы

1. Основы государственной политики Российской Федерации в Арктике на период до 2035 г. Утверждены Указом президента Российской Федерации № 164 от 5 марта 2020 г., 16 с.
2. Стратегия развития Арктической зоны РФ и обеспечения национальной безопасности на период до 2035 г. Утверждена Указом президента РФ № 645 от 26 октября 2020 г., 40 с.
3. *Zolotukhin A. V., Gudmestad O. T., Yarlshbyu E. T.* Resources of oil and gas, development of offshore deposits. WIT press, Southampton, Great Britain, 2011. 279 p.
4. *Тарасюк В. М.* Высоковязкие нефти и природные битумы // Журн. Экологический вестник России. 2014. № 6. С. 2227.
5. *Яценко И. Г.* Пространственное распределение парафинистых нефтей и особенности их физико-химических свойств // Журн. Вестник ЦКР Роснедра. 2011. № 1. С. 40–47.
6. *Xiaohu Donga, Huiqing Liua, Zhangxin Chena, Kelii Wua, Ning Lua, Qichen Zhanga.* Enhanced oil recovery techniques for heavy oil and oilsands reservoirs after steam injection (review) // J. Applied Energy. 2019. N 239. P. 1190–1211.
7. *Wang Y., Hou J., Song Z., Yuan D., Zhang J., Zhao T.* A Case Study on Simulation of In-Situ CO₂ Huff-n'-Puff Process // SPE Reservoir Evaluation & Engineering 2018. V. 21. N 01. P. 109–121. SPE-176327-PA. <https://doi.org/10.2118/176327-PA>
8. Hascakir B. Introduction to thermal Enhanced Oil Recovery (EOR) special issue // J. of Petroleum Science and Engineering. 2017. V. 154. P. 438–441.
9. *Ruzin L. M., Morozyuk O. A., Durkin S. M.* Features and innovative ways of highly viscous oil field development // Oil Industry. 2013. N 8. P. 51–53.
10. *Romero-Zeron L.* Chemical Enhanced Oil Recovery (сEOR) — A Practical Overview. InTech. 2016. 200 p.
11. *Sheng J. J.* Modern Chemical Enhanced Oil Recovery. Gulf Publishing. 2011. 617 p.
12. *Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Стасьева Л. А., Кувшинов И. В.* Тенденции и перспективы развития физико-химических методов увеличения нефтеотдачи месторождений тяжелой нефти (обзор) // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. № 3. С. 261–277.

13. Филиппова О. Е., Хохлов А. Р. «Умные» полимеры для нефтедобычи // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 4. С. 279–283 [*Philippova O. E., Khokhlov A. R. Smart polymers for oil production // Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. N 4. P. 266–270.* <https://doi.org/10.1134/S0965544110040031>].
14. Rock A., Hincapie R. E., Tahir M., Langanke N., Ganzer L.. On the Role of Polymer Viscoelasticity in Enhanced Oil Recovery: Extensive Laboratory Data and Review // *Polymers*. 2020. V. 12. N 10. P. 2276–2318. <https://doi.org/10.3390/polym12102276>
15. Ding H., Geng J., Lu Y., Zhao Y., Bai B. Impacts of crosslinker concentration on nanogel properties and enhanced oil recovery capability // *Fuel*. 2020. V. 267. I. 17098. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117098>
16. Jouenne S., Levache S. J.. Universal viscosifying behavior of acrylamide-based polymers used in enhanced oil recovery // *J. Rheol.* 2020. V.64. P. 1295–1313. <https://doi.org/10.1122/8.0000063>
17. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений (обзор) // *Успехи химии*. 2007. Т. 76. № 10. С. 1034–1052.
18. Altunina L., Kuvshinov V., Kuvshinov I., Stasyeva L. Enhanced oil recovery from high-viscosity oil deposits by chemically evolving systems // *The 20th European Symposium on Improved Oil Recovery*. Paris, France. April 8–11, 2019. EarthDoc website –<http://earthdoc.eage.org/publication/publicationdetails/?publication=96143> <https://doi.org/10.3997/2214-4609.201900175>
19. Kuvshinov I. V., Altunina L. K., Kuvshinov V. A. Combined well treatment with various chemical compositions and thermal methods // *J. of Siberian Federal University. Chemistry*. 2019. V. 12. N 4. P. 473–482. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0143>
20. Малкин А. Я., Хаджиев С. Н. О реологии нефти (обзор) // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 4. С. 303–314.
21. Богословский А. В., Алтунина Л. К. Способ измерения реологических свойств контактирующих жидкостей // Патент РФ № 1229647 // Б.И. 1985. № 17.
22. Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Stasyeva L. A., Kuvshinov I. V. Enhanced oil recovery from high-viscosity oil deposits by acid systems based on surfactants, coordinating solvents and complex compounds // *Georesursy*. 2019. V. 21. N 4. P. 103–113. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.4.103-113>