НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 909–925

УДК: 661.185+622.678.7+547(075.8)

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО НА ОСНОВЕ N-АЛКИЛИРОВАННОГО ГЛИЦИНА: ЭФФЕКТИВНАЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ БИОРАЗЛАГАЕМАЯ ПЕНООБРАЗУЮЩАЯ ДОБАВКА ДЛЯ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОЛЛОИДНОГО ГАЗОВОГО АФРОНА

© 2021 г. Wenxi Zhu[1], Xiuhua Zheng[1,*]

[1] *School of Engineering and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing, 100083 China*
[*]*E-mail: xiuhuazh@cugb.edu.cn*

Поступила в редакцию 15 января 2021 г.
После доработки 10 сентября 2021 г.
Принята к публикации 3 ноября 2021 г.

Бурение с использованием бурового раствора на основе коллоидного газового афрона (CGA) является одним из наиболее перспективных методов бурения с отрицательным дифференциальным давлением, обладающим превосходными функциями, обеспечивающими закупоривание скважины и защиту пласта. Из-за ограничения, обусловленного низкой термостойкостью промышленных пенообразующих добавок, используемых на нефтяных месторождениях, исследования высокотемпературных буровых растворов CGA по-прежнему остаются первоочередной проблемой. В данном исследовании с использованием одностадийного метода была синтезирована биоразлагаемая пенообразующая добавка AGS-12 на основе глицина. В ходе исследования изучали поверхностную активность, пенообразование (25–150°C) добавки AGS-12 и высокотемпературные характеристики бурового раствора CGA на ее основе (120–150°C). Полученные результаты являются основанием для потенциального применения AGS-12 в качестве экологически чистой пенообразующей добавки в высокотемпературных буровых растворах CGA: 1. Продукт AGS-12 со степенью преобразования 87% был успешно синтезирован одностадийным методом, который можно проверить с помощью методов FT-IR и ^{1}H-NMR. Термогравиметрический анализ (TGA) показал, что добавка AGS-12 имела хорошую термическую стойкость в пределах 315°C. Кроме того, AGS-12 легко поддается биологическому разложению и полностью соответствует нормам сброса загрязняющих веществ нефтехимической промышленности первого уровня; 2. AGS-12 может снижать поверхностное натяжение воды, используемой для приготовления растворов, с 72.38 до 28.44 мН/м. Анализ основных параметров поверхностной активности показывает более высокую поверхностную активность добавки AGS-12 по сравнению с различными аминокислотными поверхностно-активными веществами; 3. Анализ с использованием гомогенизатора Уоринга показал, что пена, образованная добавкой 3% AGS-12; всегда имеет более высокий период полураспада и хорошее качество пены и более низкую интенсивность обезвоживания, чем у доступных на рынке пенообразователей, предназначенных для использования в пределах температурного диапазона до 150°C; 4. При температурах 120/140/150°C в буровом растворе CGA были успешно образованы афроны диаметром 10–150 мкм благодаря использованию добавки AGS-12 в качестве пенообразователя. Анализ реологических и фильтрационных свойств показал, что буровой раствор CGA на основе добавки AGS-12 представляет собой высокоэффективный буровой раствор с сильным истончением при сдвиге, высокой вязкостью и низкой фильтрационной проницаемостью.

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество на основе глицина, пенообразующие свойства, высокотемпературная стойкость, буровой раствор с коллоидным газовым афроном (CGA)

DOI: 10.31857/S0028242121060162

В последнее время технология бурового раствора на основе коллоидного газового афрона (CGA) широко используется при бурении нефтеносных пластов с естественной трещиноватостью, истощенных залежей нефти и газа и других областей с низким давлением благодаря ее способности устранять повреждение пласта, опасные утечки, дифференциальный прихват и прочие проблемы, связанные с бурением [1–3]. Афроны, генерируемые поверхностно-активными веществами (ПАВ) и полимерами, представляют собой микропузырьки с размером частиц ~100 мкм, которые состоят из газового ядра, двух пленок ПАВ и вязкой водяной пленки. Уникальная структура позволяет афронам оставаться стабильными в течение длительного времени, а их прочность на сжатие в 10 раз выше, чем у обычных пузырьков [2, 4]. Тип и концентрация пенообразователей оказывают значительное влияние на устойчивость афронов, распределение пузырьков по размерам, реологию и способность регулировать фильтрацию буровых растворов CGA, особенно при высоких температурах [5, 6].

Высокая устойчивость афронов в процессе длительной и внутрискважинной циркуляции при высоких температурах – залог успешного применения буровых растворов CGA. По мере увеличения глубины бурения и температуры пласта большое внимание привлекли исследования стойкости бурового раствора к высоким температурам (≥150°C). Пенообразующая добавка является ключевым средством для генерации афронов. ПАВ, которые могут снижать поверхностное натяжение жидкости и образовывать межфазные пленки с достаточной прочностью и ударной вязкостью, используются в качестве пенообразующих добавок в буровых растворах CGA. Анионные ПАВ являются наиболее широко используемыми пенообразователями в буровых растворах CGA благодаря их высокой пенообразующей способности, умеренной цене и большому количеству источников [7, 8]. Однако плохая термическая стойкость является их недостатком. Например, было обнаружено, что первоначальное термическое разложение додецилсульфата натрия (SDS) происходило при температуре ниже 400 K (126.8°C), а при температуре 450 K (176.9°C) наблюдалась даже потеря массы на 30–40%. Серная кислота, полученная при термическом разложении SDS, вызывает незначительное загрязнение пластового флюида [9], поэтому в подавляющем большинстве отчетов о буровых растворах CGA на основе SDS их температурный предел составляет 120°C [10, 11]. Катионные ПАВ, такие как бромид гексадецилтриметиламмония (HTAB) и бромид цетилтриметиламмония (CTAB), а также неионогенное ПАВ X-100 тоже использовались в качестве вспенивающих добавок для приготовления буровых растворов CGA при температуре до 100°C [6, 7, 12]. Эти ПАВ не смогли обеспечить более высокую устойчивость пены и термостойкость, чем SDS. Более того, натуральные ПАВ, такие как Olea Europaea, а также полученные из корней *Seidlitzia Rosmarinus*, листьев хны, корней *Glycyrrhiza glabra* и листьев *Matricaria recutita*, были использованы для создания афронов, удовлетворяющих требованиям по защите окружающей среды [13–15]. В целом, большинство коммерчески доступных ПАВ, применяемых для производства буровых растворов CGA, не выходят за пределы существующих ограничений по высокой температуре. Исследования природных ПАВ по-прежнему находятся на начальной стадии и большинство из них проводится при комнатной температуре. Поэтому разработка новых экологически чистых ПАВ с высокой термостойкостью довольно актуальна.

Последние исследования показали, что цвиттер-ионное ПАВ (CAPB) генерирует более устойчивые афроны, чем анионное (SDS) и неионное (X-100) ПАВ [16]. Цвиттер-ионные ПАВ включают анионную и катионную группы в одной и той же гидрофильной части. Благодаря этому особому молекулярному строению они обладают высокой поверхностной активностью в широком диапазоне pH и температур за счет уменьшения электростатического отталкивания на поверхности мицелл, снижения критической концентрации мицелл и температуры Краффта [17–19]. Следовательно, применение цвиттер-ионного ПАВ в высокотемпературном буровом растворе CGA заслуживает изучения. Аминокислотное ПАВ, как разновидность цвиттер-ионного ПАВ, обладает высокой поверхностной активностью, низким раздражающим действием, биоразлагаемостью и бактериостатическим действием, что находит применение в производстве медицинских препаратов, косметических средств, продуктов питания и т. д. [20–26].

Несмотря на потенциальные преимущества аминокислотных ПАВ для буровых растворов

CGA, на сегодняшний день крайне мало известно об их пенообразующей способности и устойчивости пены, а также о том, как они будут действовать при высоких температурах. Поскольку амидная группа катионного фрагмента аминокислотных ПАВ подвержена гидролизу при высокой температуре (≥120°C), было выбрано ПАВ на основе алкильной аминокислоты, так как оно не содержит этой группы [27, 28].

В этом исследовании одностадийным методом было синтезировано ПАВ AGS-12 на основе N-алкилированного глицина, химическая структура которого была определена методами FT-IR и ^{1}H NMR. Были всесторонне изучены термическое разложение, биоразлагаемость, поверхностная активность и пенообразование AGS-12 (при температурах 25/120/140/150°C) с целью определения возможности его использования в качестве высокотемпературной и экологически чистой вспенивающей добавки для производства буровых растворов CGA. Наконец, был приготовлен буровой раствор CGA на основе AGS-12 и исследованы его устойчивость, реология и водоотдача при высоких температурах (120–150°C).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Хлорацетат натрия и додециламин аналитической чистоты были приобретены у компании Aladdin (Шанхай, Китай). Гидроксид натрия (NaOH), карбонат натрия (Na_2CO_3) и безводный этанол коммерческого качества были приобретены у компаний Beijing Chemical Works и Beijing Yili Fine Chemicals Co., Ltd. Усилитель клейкости/стабилизатор пены EST, использованный в этом исследовании, представлял собой модифицированный крахмал. Подробные описания можно найти в наших предыдущих исследованиях [29]. CAB-35 был приобретен у компании Qingdao Yousuo Chemical Technologies, Inc. (Циндао, Китай). Бентонит для приготовления основного бурового раствора был получен от компании Weifang Boda Bentonite Co., LTD.

Синтез AGS-12. Добавку AGS-12 получали одностадийным способом в соответствии с уравнением (1). Додециламин (0.1 моль), растворенный в безводном этаноле (20 г), и NaOH (0.2 моль), растворенный в деионизированной воде (25 мл), смешивали при 80°C в течение 30 мин с помощью мешалки при нагреве под действием магнитного поля (модель HJ-4A, Китай). Затем хлорацетат натрия (0.2 моль) растворяли в деионизированной воде (50 мл) и медленно добавляли по каплям в раствор перемешиваемой смеси. Поскольку реакция является эндотермической, температуру нагрева повысили до ~90–95°C, чтобы гарантированно обеспечить стабильное поддержание температуры системы во время реакции в пределах ~85–90°C. После добавления по каплям раствора хлорацетата натрия реакцию продолжали в течение 2 ч; в результате был получен продукт светло-голубого цвета, который очищали и фильтровали безводным этанолом, сушили при 60°C в течение 48 ч, а затем измельчали с получением конечного белого порошкообразного AGS-12. Пробу, использованную для анализа методом ^{1}H-NMR, перекристаллизовывали 3 раза. Средняя масса продуктов, приготовленных 5 раз, составил 36.85 г, а степень превращения продукта достигала 87%.

Характеристика AGS-12. Химическую структуру AGS-12 охарактеризовывали с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (FT-IR) и ядерного магнитного резонанса ядра атома водорода ^{1}H-NMR. Спектральный анализ AGS-12 методом FT-IR был проведен с использованием анализатора Bruker VERTEX70 (Германия). Спектры ^{1}H-NMR анализировали на спектрометре

JNM-ECA600 (Япония) с использованием $CDCl_3$ в качестве растворителя. Для исследования термической стойкости AGS-12 в атмосфере азота при скорости нагрева 10°C/мин в диапазоне температур 30–600°C был использован дифференциальный термогравиметрический анализатор (модель TA Q5000, США).

Поверхностное натяжение. Измерения поверхностного натяжения свежеприготовленного раствора ПАВ проводили методом пластин Вильгельми с использованием автоматического измерителя поверхностного натяжения (модель DCAT21, Германия). Контрольный раствор для анализа готовили из 100 мл дистиллированной воды и 0.1 г AGS-12. Перед измерением раствора ПАВ было измерено поверхностное натяжение дистиллированной воды при 25°C, которое составило 72.38 мН/м.

Вспенивание и устойчивость пены. Пенообразующие свойства AGS-12 оценивали с использованием гомогенизатора Уоринга. Пенообразователь получали при комнатной температуре из 100 мл воды, 0.5% EST и 0.5–6% AGS-12 путем перемешивания при 10000 об/мин в течение 5 мин с использованием высокоскоростного гомогенизатора (модель WT-2000C, Китай). Регистрировали общий объем (V) пенообразователя. Из-за разницы плотностей между жидкой и газовой фазами под пеной под действием силы тяжести осаждалась жидкость. Время полураспада ($T_{1/2}$), которое является основной шкалой для количественной оценки устойчивости пены, определяли как время, необходимое для слива из пены 50 мл жидкости [10]. Чем больше период полураспада, тем устойчивее пена. Раствор для анализа пенообразования при высокой температуре был приготовлен с использованием 3.5% AGS-12 и 2% стабилизатора пены EST. После 16 ч выдержки в роликовой печи (hot rolling) (модель XGRL-4, Китай) раствор вынимали и перемешивали при 10000 об/мин в течение 5 мин, после чего измеряли объем, период полураспада и интенсивность обезвоживания пены. Качество пены (F_Q) определяли как произведение периода полураспада на объем пены. Кроме того, в качестве контрольной группы в тех же условиях, что и экспериментальная группа, был приготовлен пенообразователь, содержащий 1% CAB.

Применение CGA в буровых растворах. Базовый буровой раствор, приготовленный в этой работе, состоял из 3% бентонита и 0.2% Na_2CO_3. В 200 мл основного бурового раствора добавляли 2% стабилизатора пены EST и перемешивали при 8000 об/мин в течение 20 мин. Затем добавляли 3% AGS-12 и перемешивали при 10000 об/мин в течение 5 мин для получения бурового раствора CGA. Эксперименты по старению бурового раствора CGA проводили в роликовой печи (модель XGRL-4, Китай) путем выдержки при заданных температурах (120/140/150°C) в течение 16 ч. Для визуализации микропузырьков и изучения диаметра микропузырьков на основе метода, описанного Чжу и др. [11], использовали поляризационный микроскоп (модель OLYMPUS BX51) с камерой CCD, подключенной к компьютеру. Анализ свойств бурового раствора проводили в соответствии со спецификациями Американского института нефти (API) и китайским стандартом GB/T 16783.1-2014. Для исследования реологических свойств буровых растворов CGA использовали шестискоростной вискозиметр (модель ZNN-D6) и вискозиметр Брукфильда DV-2. Регистрировали реологические параметры, включая вязкость при низкой скорости сдвига (LSRV) при 0.3 об/мин, скорость сдвига и напряжение сдвига. Исследование фильтрационных свойств бурового раствора проводили с использованием фильтровальной установки (модель SD-6) при давлении 100 psi (0.69 МПа), при этом регистрировали объем потери жидкости за 30 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика AGS-12. *FT-IR*. На рис. 1 показан ИК-спектр с Фурье-преобразованием для добавки AGS-12. Пик поглощения, наблюдаемый при 2915 см$^{-1}$, был отнесен к валентным колебаниям связи C–H радикала $–CH_3$. Пик поглощения при 2850 см$^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связи C–H насыщенной углеводородной цепи ($–CH_2$). В отличие от карбоновой кислоты (–COOH), сопряжение и вибрационное связывание карбоксилата происходило после того, как ионы металла заменили водород, что привело к исчезновению характерного пика карбоновой кислоты при ~1700 см$^{-1}$ ($\nu_{C=O}$). Два пика карбоксилата появляются при ~1400 и 1550–1650 см$^{-1}$ [30]. Поэтому пики поглощения при 1589 и 1436 см$^{-1}$ были приписаны асимметричному и симметричному валентному колебанию карбоксилата ($–COO^–$). Пик валентного

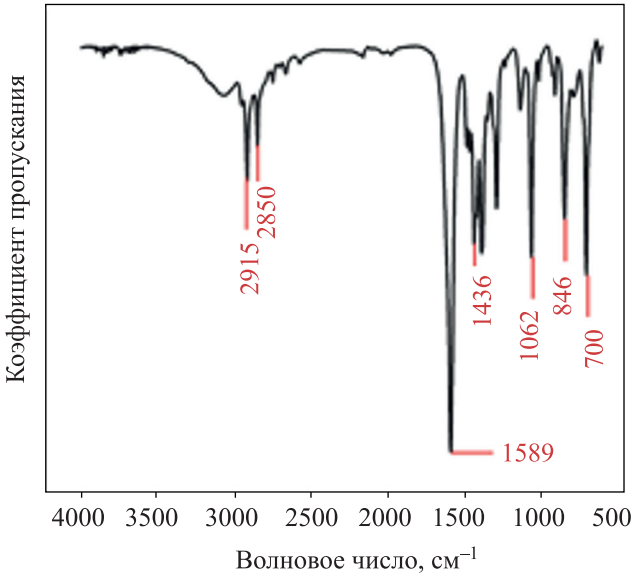

Рис. 1. ИК-спектр с Фурье-преобразованием для AGS-12.

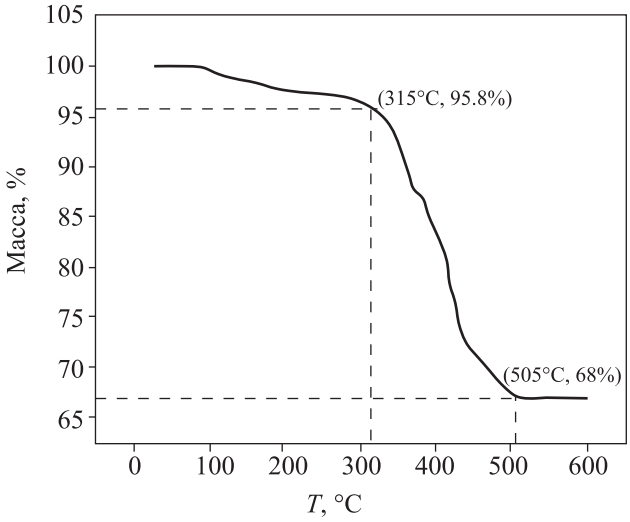

Рис. 2. Кривая TGA для AGS-12.

колебания связи C–N третичного амина появляется при 1062 см$^{-1}$. Волновые числа 846 и 700 см$^{-1}$ были характеристическими пиками радикалов $(–CH_2–)_n$ ($n < 4$) и $(–CH_2–)_n$ ($n > 4$), соответственно, что доказывает наличие в продуктах как короткоцепочечных, так и длинноцепочечных алканов.

Термогравиметрический анализ. TGA-тест используется для анализа термостойкости и термического разложения добавки AGS-12. Процент потери массы при повышении температуры показан на рис. 2. График TGA показал, что начальные тепловые потери происходили в диапазоне от 30 до 315°C, при этом наблюдалась потеря массы около 5%, а степень удержания пробы при 315°C была выше 95.8%. Потеря массы на этом этапе в основном была вызвана испарением свободной воды и связанной воды в продукте, что показало, что ПАВ AGS-12 термически стабильно даже при более высоких температурах. Основная потеря AGS-12 произошла в диапазоне 315–505°C из-за термического разложения длинноцепочечных алканов, при этом максимальная скорость разложения была достигнута при температуре 385°C. В диапазоне температур выше 505°C потеря массы почти не происходила, а степень удержания пробы при 600°C составила 67.4%. Измерение TGA показало, что ПАВ AGS-12 может применяться в различных областях, где требуется высокотемпературная стойкость.

Биоразлагаемость. Химическая потребность в кислороде (ХПК) и пятидневная биохимическая потребность в кислороде ($БПК_5$) являются важными показателями при измерении сложности биоразложения органических веществ. Значение биоразлагаемости Y было определено как ($БПК_5$/ХПК)×100. Согласно китайскому стандарту GB 8978-1996 «Нормы интегрированного сброса сточных вод», если $Y \geq 25.0$, выбросы бурового раствора легко разлагаются; если $25 > Y \geq 5$, выбросы разлагаются постепенно; если $Y < 5$ – выбросы трудно разлагаются. Результаты анализа показывают, что значение $БПК_5$ для AGS-12 составляет 50.2 мг/л, а значение ХПК составляет 146 мг/л. Таким образом, значение Y составляет 34.38, что указывает на то, что AGS-12 легко поддается биологическому разложению и полностью соответствует нормам сброса вторичных загрязнителей первого уровня нефтехимической промышленности.

Основные параметры ПАВ. Поверхностная активность – фундаментальное свойство ПАВ. Вещество, которое может образовывать достаточно прочную пленку на границе раздела жидкости, снижая при этом поверхностное натяжение жид-

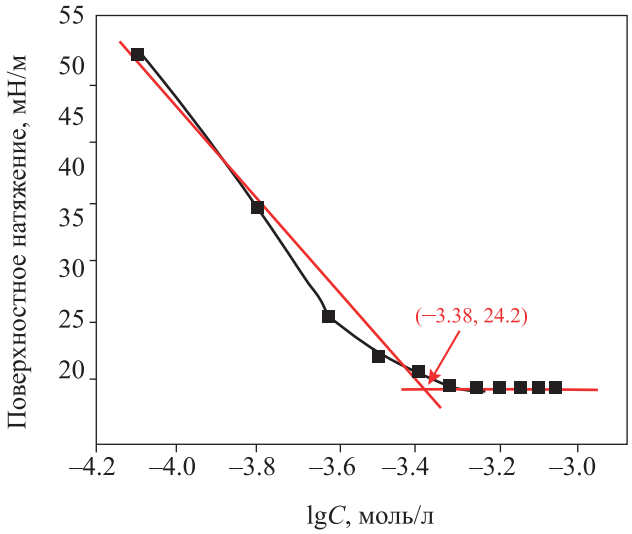

Рис. 3. Графики зависимости поверхностного натяжения ПАВ AGS-12 в водных растворах от логарифма мольной концентрации при комнатной температуре.

костей, обладает функцией вспенивания. Способность AGS-12 снижать поверхностное натяжение изучалась путем измерения и анализа основных параметров ПАВ.

Критическую концентрацию мицелл (CMC) ПАВ AGS-12 исследовали методом поверхностного натяжения, как показано на рис. 3. Область быстрого уменьшения поверхностного натяжения раствора по мере увеличения концентрации ПАВ называется предмицеллярной областью. Когда концентрация ПАВ достигает определенного значения, поверхностное натяжение начинает медленно уменьшаться или остается неизменным, эта область называется постмицеллярной областью. Между предмицеллярной и постмицеллярной областями существует явный экстремум, который принимается за критическую концентрацию мицелл (CMC) [31]. Соответствующее значение поверхностного натяжения при критической концентрации мицелл обозначено как γ_{CMC}. Чем ниже значения γ_{CMC} и CMC, тем выше поверхностная активность ПАВ. Из рис. 3 видно, что точка экстремума мицеллярной области AGS-12 находится при lg*C* = –3.38 моль/л, что соответствует поверхностному натяжению 24.20 мН/м. По мере увеличения концентрации AGS-12 поверхностное натяжение растворителя значительно снижалось с 72.38 до 24.20 мН/м.

В табл. 1 для сравнения показаны основные параметры поверхностной активности AGS-12 и некоторых новых синтетических ПАВ, указанных в справочных материалах. Из нее следует, что способность AGS-12 снижать поверхностное натяжение дистиллированной воды не ниже, чем у ПАВ контрольной группы.

Эффективность снижения поверхностного натяжения (pC_{20}) определяется как отрицательный логарифм концентрации ПВА, которая снижает поверхностное натяжение растворителя на 20 мН/м [20]. Чем больше значение pC_{20}, тем выше эффективность ПВА в снижении поверхностного натяжения. pC_{20} у AGS-12 составляет 4.10, что намного выше, чем у других описанных ПАВ – N-ацилфенилаланина натрия (1.6), N-додециласпарагиновой кислоты (3.34) и N-лаурил-β-аминопропионата (0.64) [20, 32, 33]. Формула адсорбции Гиббса (2) и формула (3) используются для расчета насыщенной адсорбционной способности (Γ_{max}) и минимальной площади поверхности (A_{min}) молекул ПАВ на границе раздела газ–жидкость, соответственно [34]. Из табл. 1 видно также, что AGS-12 имеет относительно более высокое значение Γ_{max} (0.23 нмоль/см^2) и более низкое значение A_{min} (0.72 нм^2), что указывает на то, что молекулы этого ПАВ расположены более близко на границе раздела газ–жидкость. Плотное расположение ПАВ способствует образованию жидкой пленки с более высокой эластичностью, что создает пузырьки с более высокой устойчивостью [16]. Согласно формуле (4) стандартная свободная энергия Гиббса (ΔG_{mic}) рассчитывается как отрицательное значение, которое

Таблица 1. Параметры поверхностной активности AGS-12 и других новых синтетических поверхностно-активных веществ, приведенных в справочных материалах

Проба	CMC, ммоль/л	γ_{CMC}, мН/м	pC_{20}	Γ_{max}, нмоль/см^2	A_{min}, нм^2	ΔG_{mic}, кДж/моль
AGS-12	0.414	24.20	4.10	0.23	0.72	–28.91
MTS [35]	3.320	41.04	–	0.15	1.08	–24.11
NDAA [20]	1.255	32.92	3.34	0.19	0.88	–33.10

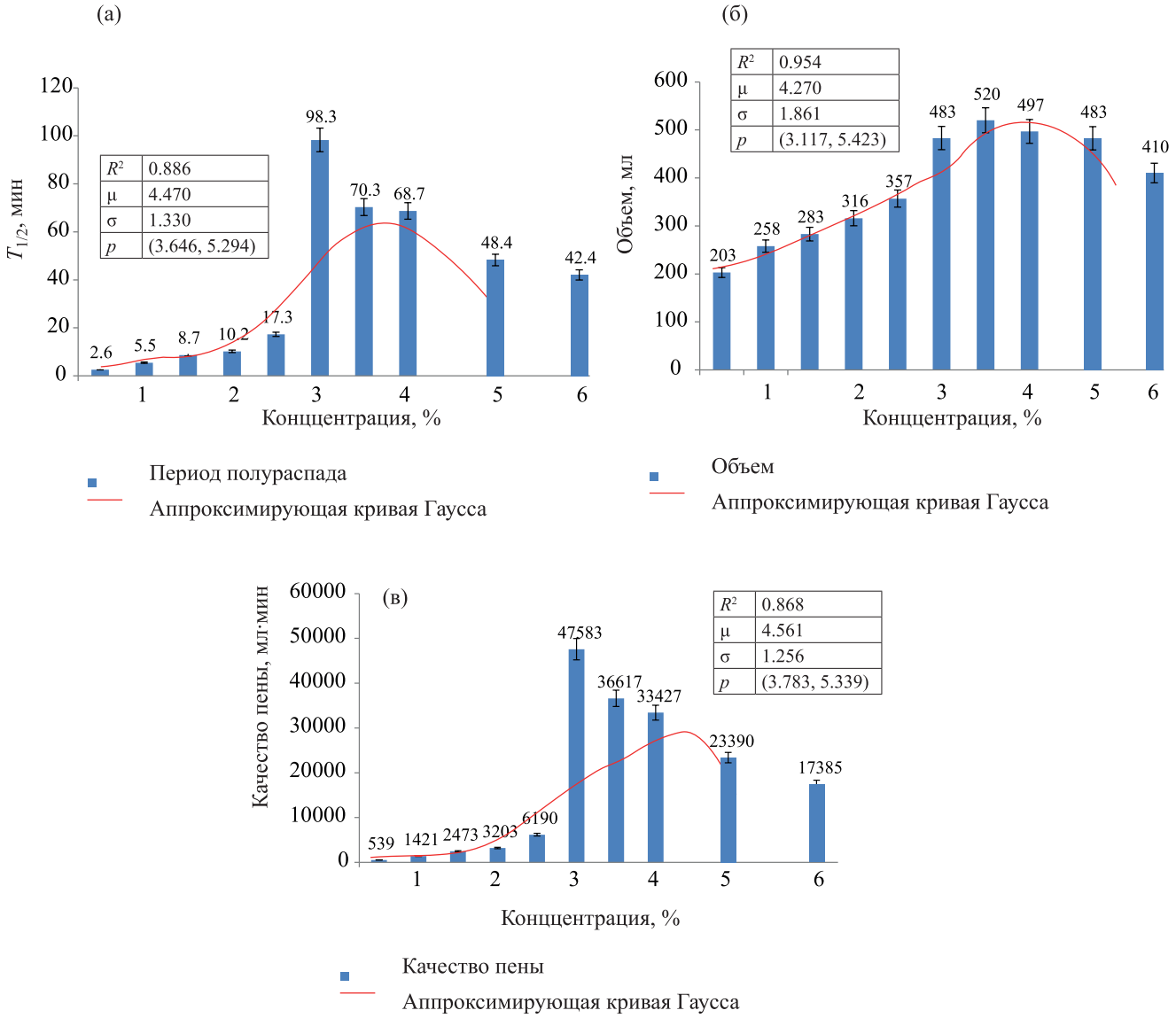

Рис. 4. Пенообразующие свойства растворов AGS-12 в зависимости от концентрации ПАВ: (а) – период полураспада; (б) – объем пены; (в) – качество пены.

указывает на то, что процесс мицеллообразования в растворе является самопроизвольным.

$$\Gamma_{\max} = -\frac{1}{2.303nRT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial \ln C}\right)_T, \quad (2)$$

$$A_{\min} = \frac{1}{N_A \Gamma_{\max}}, \quad (3)$$

$$\Delta G_{\text{mic}} = RT \ln\left(\frac{\text{CMC}}{55.5}\right), \quad (4)$$

где n представляет количество частиц на границе раздела, для цвиттер-ионных ПАВ n равно 2; R – молярная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/(моль·K); T – термодинамическая температура, равная 298.15 K; $(\partial\gamma/\partial \lg C)_T$ – наклон изотермы поверхностного натяжения, когда концентрация близка к CMC; N_A – постоянная Авогадро, равная 6.02×1023 моль$^{-1}$.

Влияние концентрации ПАВ на пенообразующие свойства AGS-12 при комнатной температуре было проанализировано с использованием гомогенизатора Уоринга. На рис. 4 показано изме-

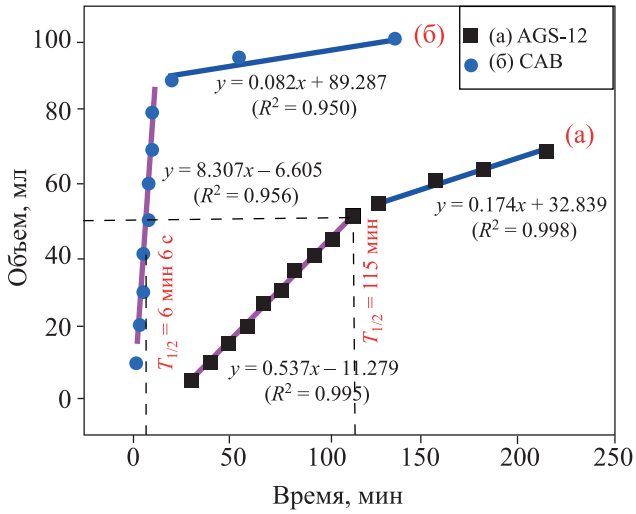

Рис. 5. Кривые интенсивности обезвоживания AGS-12 и CAB при комнатной температуре.

нение показателей пенообразования в зависимости от концентрации AGS-12, включая объем пены (V), период полураспада ($T_{1/2}$) и качество пены (F_Q) AGS-12. Каждая группа была протестирована по 3 раза.

Из рис. 4а можно видеть, что период полураспада AGS-12 с увеличением концентрации сначала увеличивался, а затем уменьшался. При низкой концентрации ПАВ его свободная концентрация истощается из-за его адсорбции на частицах, поэтому молекулы ПАВ не могут обеспечить устойчивость пены. С увеличением концентрации AGS-12 на поверхности раствора объединяется большее число молекул ПАВ и увеличивается адсорбционная способность, что способствует образованию более плотной вязкоупругой поверхностной пленки и повышению устойчивости пены [9, 36]. Период полураспада пенного раствора AGS-12 достиг максимального значения 98.3 мин при концентрации 3%, что намного выше, чем у CAB (6.27 мин), SDS (186 с), LAS (180 с), AOS (245 с) и других доступных на рынке ПАВ, предназначенных для нефтяных промыслов [37]. Была доказана превосходная устойчивость пены у пенообразователя AGS-12. При непрерывном увеличении концентрации AGS-12 от 3.5 до 5% содержание жидкости в пене уменьшалось, хрупкость поверхностной пленки увеличивалась, а устойчивость пены снижалась. Данные, представленные на рис. 4а, аппроксимируются уравнением Гаусса. Точность приближения (R^2) составляет 0.886, математическое ожидание (μ) и дисперсия (σ) составляют 4.47 и 1.33 соответственно. Следовательно, 95%-ный доверительный интервал концентрации AGS-12 составляет 3.646~5.294%.

Из рис. 4б видно, что с повышением концентрации AGS-12 объем пены сначала увеличивался, а затем уменьшался. Пенообразователь, содержащий 3.5% AGS-12, имеет наибольший объем пены – 520 мл. При концентрации выше 3.5% пенообразование AGS-12 постепенно снижалось. Как показали предыдущие исследования, более высокая концентрация ПАВ затрудняет процесс вспенивания, поскольку повышенная вязкость препятствует образованию пузырьков [38]; 95%-ный доверительный интервал концентрации AGS-12 на рис. 4б составляет 3.117–5.423%. Учитывая всестороннюю пенообразующую способность и устойчивость пены, качество пены (F_Q) пенообразователя с различными концентрациями AGS-12 показано на рис. 4в. Видно, что AGS-12 имеет низкое значение F_Q при концентрации ниже 2.5%. При концентрации 3% AGS-12 значение F_Q быстро увеличивалось до 47583 мл·мин, что было намного выше, чем у SDS (2790 мл·мин), CAB (3173 мл·мин) и AOS (4083 мл·мин) [37]. Затем с увеличением AGS-12 значение F_Q постепенно уменьшалось. 95%-ный доверительный интервал концентрации AGS-12 на рис. 4в составляет 3.783–5.339%. Таким образом, рекомендуемая концентрация AGS-12 для его использования в качестве пенообразователя составляет 3–5.5%, а в этом исследовании она была оптимизирована до 3%.

На рис. 5 показано изменение объема обезвоживания пены AGS-12 при концентрации 3% во времени. Интенсивность обезвоживания коммерческого цвиттер-ионного поверхностно-активного вещества CAB также тестировали в качестве контрольной группы. В целом интенсивность обезвоживания AGS-12 намного ниже, чем у контрольной группы. Объем обезвоживания AGS-12 линейно зависит от времени. Весь процесс обезвоживания можно разделить на два этапа. Перед осаждением 50 мл жидкости (период полураспада) интенсивность обезвоживания AGS-12 составляла 0.537 мл/мин, в то время как у CAB она составляла 8.307 мл/мин. После осаждения 50 мл содержание

Таблица 2. Пенообразование AGS-12 и CAB после выдержки при 120/140/150°C в течение 16 ч

Параметры	Температура, проба					
	120°C		140°C		150°C	
	AGS-12	CAB	AGS-12	CAB	AGS-12	CAB
$T_{1/2}$, мин.	140	48	61	19	35	12
V, мл	195	300	200	325	210	365
F_Q, мл·мин	27300	14400	12200	6175	7350	4380
Интенсивность обезвоживания, мл/мин	0.344	1.186	0.920	2.969	2.508	4.267

воды в оставшейся пене в процессе обезвоживания уменьшалось. Разность плотности пены и окружающего газа уменьшилась, а интенсивность обезвоживания AGS-12 снизилась до 0.174 мл/мин.

Высокотемпературные вспенивающие свойства AGS-12. Растворы для оценки характеристик высокотемпературного пенообразования были приготовлены из 100 мл воды, 3% AGS-12 и 2% EST после нагревания при заданных температурах (120/140/150°C) в течение 16 ч. Пену, приготовленную с 1% CAB, использовали в качестве контрольной группы. Показатели пенообразования и кривые интенсивности обезвоживания AGS-12 и CAB при различных температурах показаны в табл. 2 и на рис. 6.

После выдержки при 120/140/150°C период полураспада AGS-12 увеличился на 192, 221 и 192%, соответственно, по сравнению с CAB, а качество пены увеличилось на 89.6, 97.6 и 67.8%, соответственно. Объем пены у AGS-12 был ниже, чем у CAB. Это произошло из-за более высокой кажущейся вязкости и более низкой текучести системы AGS-12, что также помогло замедлить интенсивность обезвоживания пены. Кривая интенсивности обезвоживания была аппроксимирована линейной аппроксимацией, при этом точность приближения (R^2) составляла от 0.964 до 0.998, что указывает на то, что наклон кривой может точно описывать интенсивность обезвоживания. Как показано в табл. 2, интенсивность обезвоживания AGS-12 снизилась на 71, 69 и 48.5% при 120/140/150°C по сравнению с CAB.

В заключение, по сравнению с коммерческим ПАВ, AGS-12 всегда имеет более высокий период полураспада, лучшее качество пены и более низкую интенсивность обезвоживания после высокотемпературного старения, что показало хорошую устойчивость пены AGS-12 и доказало целесообразность использования этой добавки в качестве высокотемпературного пенообразователя.

Высокотемпературные характеристики бурового раствора CGA на основе AGS-12. *Приготовление бурового раствора CGA на основе AGS-12 и наблюдение афронов.* Согласно стандарту API, выдержка в печи при указанной температуре в течение 16 ч может имитировать длительную высокотемпературную среду, с которой сталкивается буровой раствор в процессе циркуляции в стволе скважины. Для изучения возможности применения AGS-12 в качестве высокотемпературной вспенивающей добавки в буровых растворах CGA были исследованы реологические и фильтрационные свойства буровых растворов CGA на основе 3% AGS-12 после выдержки при 120/140/150°C в течение 16 ч. В процессе исследования наблюдались морфология и распределение афронов по размерам в буровых растворах CGA.

После выдержки при 120/140/150°C и образования афронов плотность бурового раствора снизилась с 1.03 г/см^3 до 0.72, 0.89 и 0.84 г/см^3, соответственно. Газовые пустоты в буровом растворе на основе AGS-12 при температуре 120/140/150°C составили 25, 30 и 21.7%, соответственно. На рис. 7 представлены микрофотографии афронов в буровых растворах CGA на основе AGS-12 после старения при различных температурах. Видно, что афроны в буровых растворах CGA независимы друг от друга. Снаружи газового ядра имеется толстая многослойная пленка, что хорошо согласуется со структурой афронов, выявленной в преды-

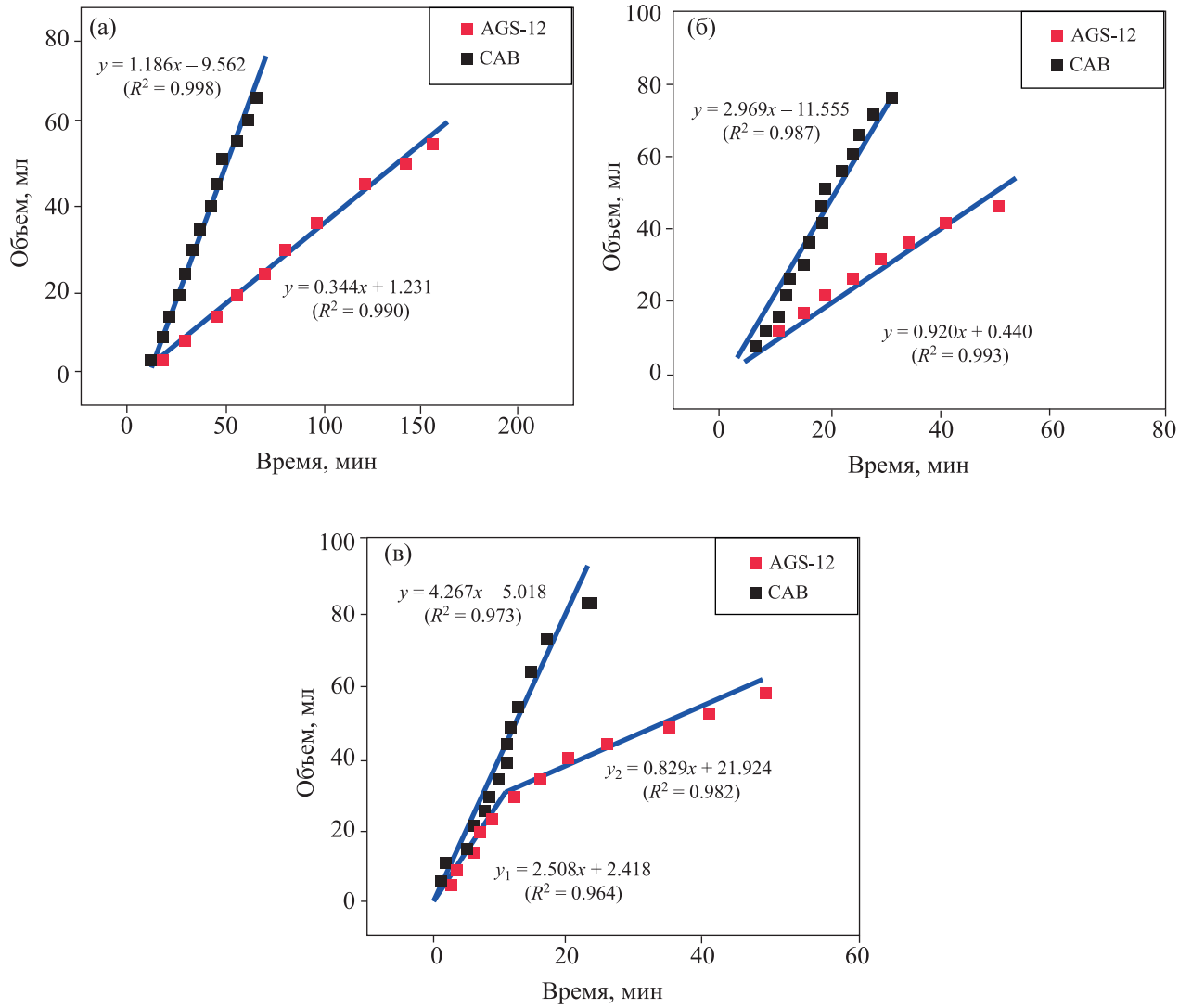

Рис. 6. Кривые интенсивности обезвоживания AGS-12 и CAB при высоких температурах, °C: (а) – 120; (б) – 140; (в) – 150.

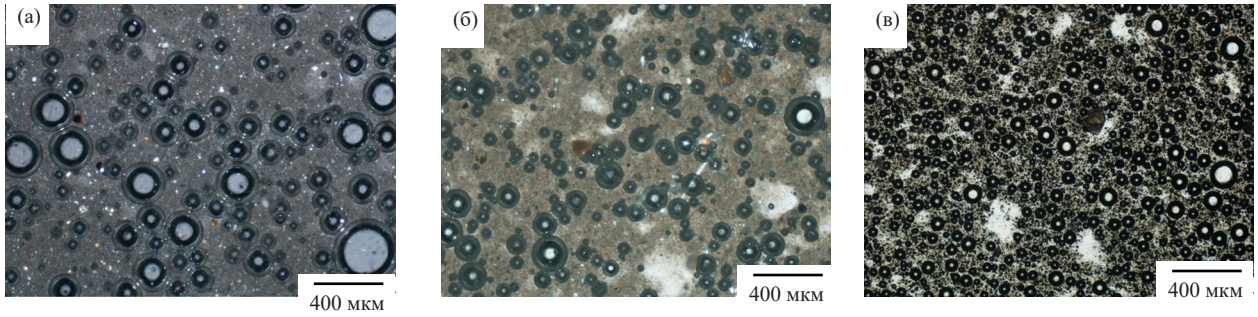

Рис. 7. Визуализация афронов в буровых растворах CGA, приготовленных с использованием AGS-12, при высоких температурах, °C: (а) – 120; (б) – 140; (в) – 150.

Таблица 3. Гранулометрический состав микропузырьков

Температура, °C	10–50 мкм, %	50–100 мкм, %	100–150 мкм, %	>150 мкм, %	Средний диаметр, мкм
120	6	27.1	32.3	34.6	135.6
140	3.2	45.5	32.7	18.6	109.7
150	12.4	60.3	18.8	8.5	87.7

дущих работах [7, 39]. Все данные подтверждают успешное приготовление бурового раствора CGA с использованием AGS-12 в качестве пенообразователя после высокотемпературного старения. Для измерения гранулометрического состава афронов использовалось программное обеспечение Nano Measurer. Микрофотографии показаны на рис. 7, а результаты измерения представлены в табл. 3. При увеличении температуры старения от 120 до 150°C средний диаметр афронов уменьшился со 135.6 до 87.7 мкм, а содержание афронов с размерами в диапазоне 10–150 мкм увеличилось с 65.4 до 91.5%. Это показало, что по мере увеличения температуры старения образовывалось больше мелких пузырьков, что соответствовало более высокой устойчивости афронов. Это может быть связано с тем, что с увеличением температуры старения вязкость бурового раствора снижается, и буровой раствор перемешивается более полно, что способствует образованию мелких пузырьков.

Кроме того, наблюдались микроскопические изображения афронов с течением времени при 150°C (рис. 8). Долговременная устойчивость афронов имеет большое значение для циркуляции бурового раствора в стволе скважины. В течение 4 ч наблюдения афроны оставались независимыми друг от друга. Толщина жидкой пленки немного уменьшилась, однако явного слияния пузырьков, границ Плато (Plateau borders) или схлопывания пузырьков не наблюдалось, что указывает на превосходную высокотемпературную устойчивость афронов, генерируемых AGS-12.

Реологические свойства. Реология и потеря жидкости являются основными свойствами буро-

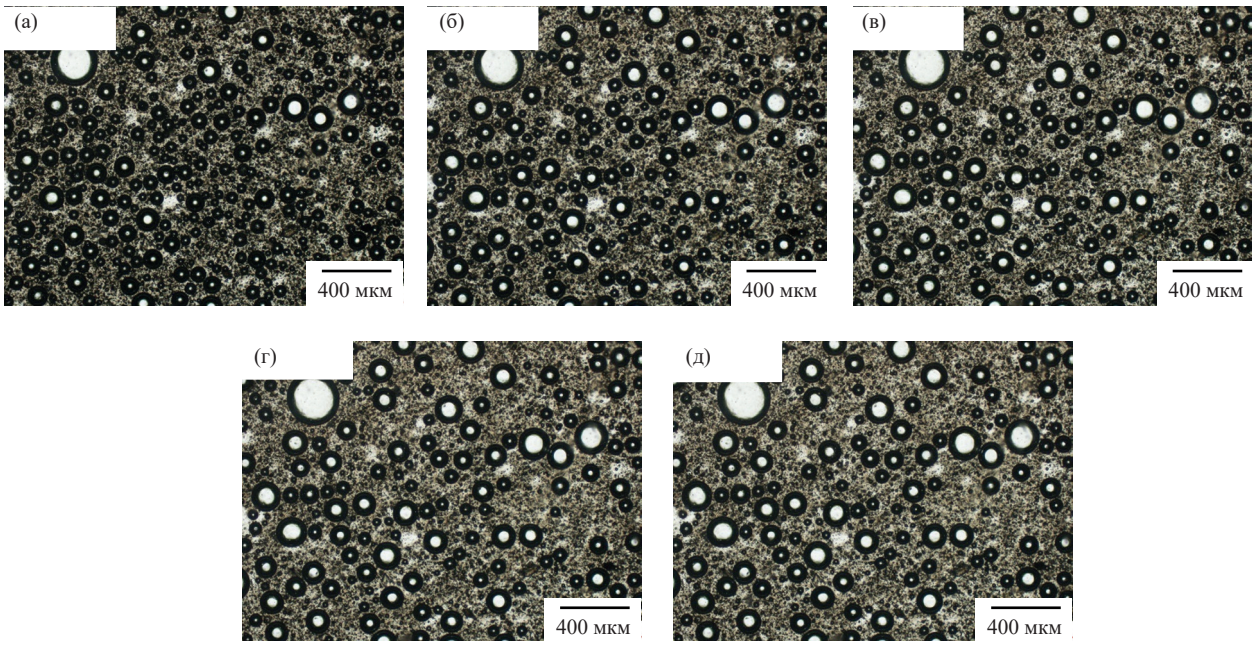

Рис. 8. Микрофотографии афронов в буровых растворах CGA, выдерживаемых при 150°C, меняются во времени: (а) – $t = 0$; (б) – $t = 1$ ч; (в) – $t = 2$ ч; (г) – $t = 3$ ч; (д) – $t = 4$ ч.

Таблица 4. Реологические параметры и водоотдача бурового раствора CGA при различных температурах старения

Температура, °C	LSRV, $\times 10^3$ сП	$A \cdot V$, мПа·с	Модель Гершеля–Балкли				Модель степенного закона		
			τ_0	n	K	R^2	n	K	R^2
120	234	112.5	5	0.27	16.9	0.99876	0.26	20	0.99857
140	136	103	20	0.36	6.7	0.99926	0.23	20	0.99191
150	116	108	12	0.35	8.6	0.99877	0.27	16	0.99612

вых растворов, которые имеют решающее значение для решения проблем, связанных с бурением, таких как перенос шлама, повышение скорости бурения и обеспечение безопасности в стволе скважины. Реологические свойства буровых растворов обычно описываются реологическими кривыми и реологическими параметрами, включая кажущуюся вязкость (AV), вязкость при низком сдвиге (LSRV) и индекс текучести (n), как показано в табл. 4 и на рис. 9. После высокотемпературного старения значение AV бурового раствора CGA на основе AGS-12 составляло более 100 мПа·с и меньше зависело от температуры. Высокое значение AV способствует замедлению обезвоживания пены и повышению устойчивости афронов.

Вязкость при низкой скорости сдвига (LSRV) относится к вязкости жидкости, измеренной вискозиметром Брукфильда при 0.3 об/мин (0.1 $с^{-1}$). Чрезвычайно высокое значение LSRV является основным преимуществом буровых растворов CGA, благоприятно для переноса шлама и эффективной блокировке пор в пласте ствола скважины, предотвращая проникновение жидкости в пласт и повреждение пласта при низкой скорости сдвига. Как сообщалось ранее, LSRV системы бурового раствора CGA на основе SDS достигала 300 000 сП при комнатной температуре [11]. Однако при температуре 120 и 150°C она значительно снизилась и составила всего 15797 и 13997 сП, соответственно [11]. Как показано в табл. 4, LSRV бурового раствора CGA на основе AGS-12 достигает 234000 сП после выдержки при 120°C. Высокая температура в некоторой степени снизила LSRV, но она все еще может достигать 116000 сП при 150°C. Другими словами, после высокотемпературного старения значение LSRV бурового раствора CGA на основе AGS-12 оказался почти в 8–15 раз выше, чем у бурового раствора CGA на основе SDS. Улучшение значения LSRV при высоких температурах делает AGS-12 более подходящей добавкой для глубокого бурения пластов, чем SDS.

Графики зависимости вязкости от скорости вращения для бурового раствора CGA на основе AGS-12 при различных температурах старения показаны на рис. 9а. Было замечено, что при увеличении скорости вращения с 0.3 до 10 об/мин вязкость бурового раствора быстро снижалась, а затем при дальнейшем увеличении скорости вращения с 10 до 100 об/мин стабилизировалась, что указывает на то, что буровые растворы CGA на основе AGS-12 при различных температурах демонстрируют типичное разжижение при сдвиге. Разжижение при сдвиге – необходимое свойство высококачественных буровых растворов. Буровой раствор должен иметь низкую вязкость при высокой скорости для удобства перемешивания и закачки в забой. В процессе циркуляции бурового раствора к поверхности скорость сдвига в затрубном пространстве мала. В это время буровой раствор с высокой вязкостью способствует переносу шлама и очистке ствола скважины. В этом также заключается причина того, почему высокое значение LSRV выгодно для переноса шлама.

Большое количество исследований показало, что модель Гершеля–Балкли и модель степенного закона (Power-law model) подходят для описания реологических свойств жидкостей CGA, при этом индекс текучести (n) в реологических моделях использовался для качественного исследования прочности при сдвиговом разжижении. Для буровых растворов CGA, приготовленных с использованием различных типов ПАВ и стабилизаторов пены, существуют определенные различия в точности аппроксимации двух моделей. Для аппроксимации кривых зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига были применены модели степенного закона и Гершеля–Балкли (рис. 9, табл. 4). Резуль-

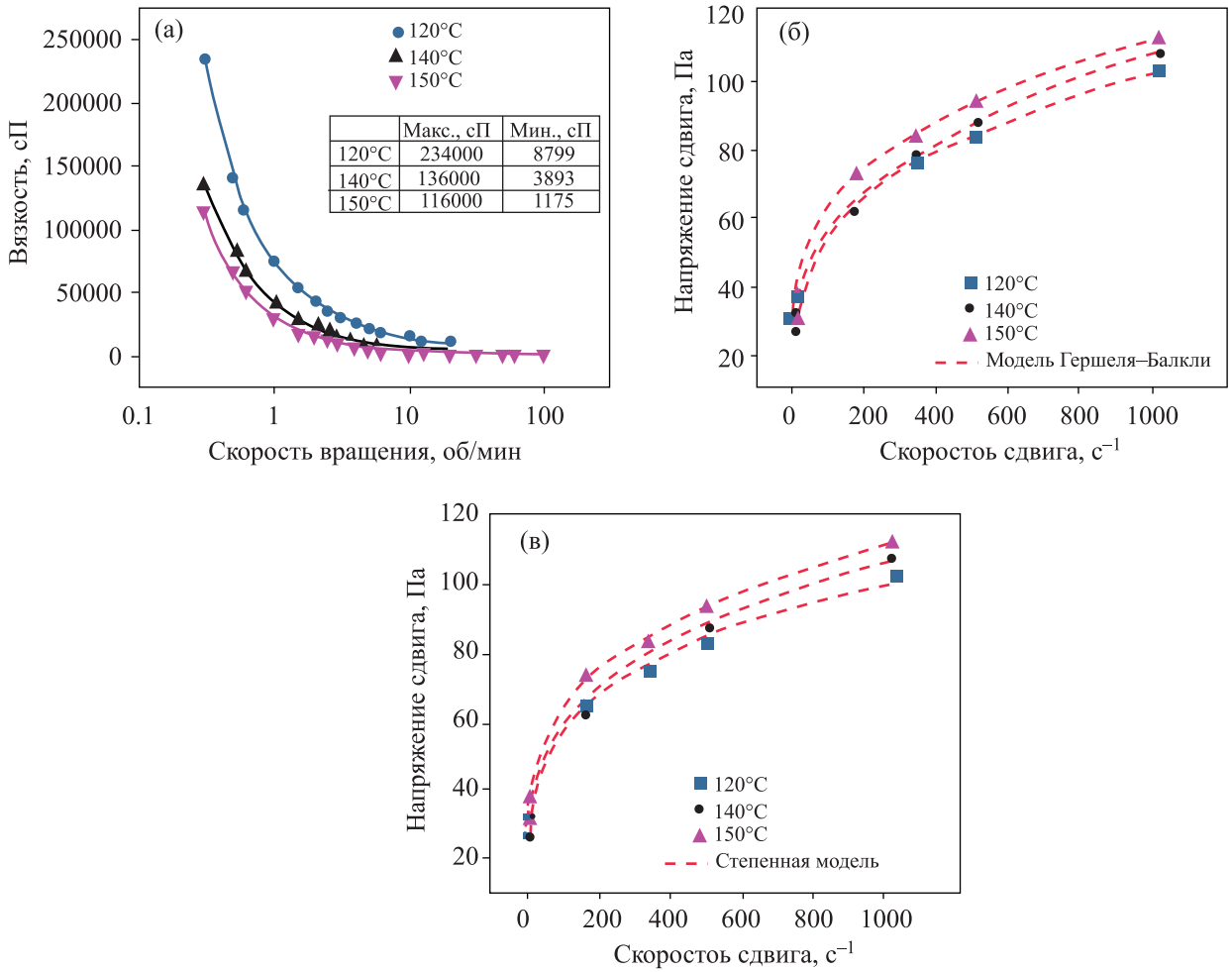

Рис. 9. Реологические кривые бурового раствора CGA на основе AGS-12 при различных температурах старения: (а) – кривые зависимости вязкости от скорости вращения; (б) – напряжение сдвига в зависимости от скорости сдвига с использованием модели Гершеля–Балкли; (в) – напряжение сдвига в зависимости от скорости сдвига с использованием модели степенного закона.

таты показывают, что точность приближения (R^2) модели Гершеля–Балкли находится между 0.99876 и 0.99926, что ближе к 1, чем у модели степенного закона (0.99191–0.99857). Это указывает на то, что модель Гершеля–Балкли лучше подходит для кривых зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига для бурового раствора CGA с высокотемпературной выдержкой, приготовленного с использованием ПАВ AGS-12, а полученные реологические параметры имеют более высокую достоверность. После высокотемпературного старения буровой раствор CGA на основе AGS-12 сохраняет приемлемое значение n ($n < 0.7$) и более высокое значение K. Стоит отметить, что по сравнению с реологическими параметрами бурового раствора CGA на основе SDS при 150°C значение n уменьшилось на 33%, а значение K увеличилось в 7.4 раза. Как правило, для обеспечения хорошего сдвигового разжижения бурового раствора требуется более низкое значение n, а увеличение значения K также благоприятно сказывается на переносе выбуренной породы [40]. Следовательно, буровой раствор CGA, полученный с использованием AGS-12, показал превосходные реологические свойства после высокотемпературного старения.

Фильтрационные свойства. Процесс проникновения бурового раствора в поры ствола скважины под действием перепада давления называется поте-

	120°C	140°C	150°C
Эмпирическое уравнение	$y = 0.179x + 1.28$	$y = 0.187x + 1.52$	$y = 0.174x + 2.08$
R^2	0.99577	0.99258	0.99161

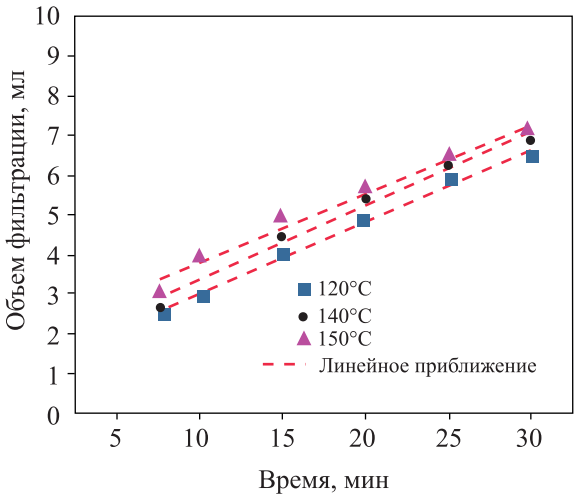

Рис. 10. Кривые зависимости фильтрации от времени и уравнение аппроксимации бурового раствора CGA на основе AGS-12 при различных температурах.

рей жидкости или фильтрацией. Широко известно, что чрезмерная потеря бурового раствора ведет к повреждению пласта и сложным внутрискважинным проблемам. Поддержание низкого объема потерь жидкости является важным показателем буровых растворов, который, согласно стандарту API, должен составлять менее 15 мл в течение 30 мин.

Результаты показывают, что буровой раствор CGA на основе AGS-12 может поддерживать очень низкий объем фильтрации (6.5–7.1 мл) и тонкую глинистую корку (<0.5 мм толщиной) в пределах 150°C, что свидетельствует о хорошей способности бурового раствора контролировать фильтрацию. По сравнению с потерями жидкости (~10 мл) у бурового раствора на водной основе, содержащего полимеры, указанные в работе Ма и др. [40, 41], буровой раствор CGA на основе AGS-12 дает более высокое преимущество при контроле фильтрации. Это связано с тем, что у обычных буровых растворов на водной основе глинистая корка, которая регулирует потерю жидкости, содержит только твердые частицы. В буровом растворе CGA афроны с высокой устойчивостью накапливаются вместе с твердыми частицами в передней части шлама, при этом фильтрационная проницаемость глинистой корки бурового раствора снижается. Качество глинистой корки во многом определяется объемом фильтрации. Таким образом, было зарегистрировано количество воды, прошедшей через глинистую корку в течение 30 мин, см. рис. 10. Точки на рисунках аппроксимированы прямыми линиями, а наклон аппроксимирующей линии характеризует скорость фильтрации глинистой корки (q, мл/мин). После высокотемпературного старения буровой раствор CGA на основе AGS-12 всегда поддерживает низкую скорость фильтрации, которая составила 0.179, 0.187 и 0.174 мл/мин при 120, 140 и 150°C, соответственно. Эта скорость фильтрации также ниже, чем у полимерного бурового раствора на водной основе (0.321–0.514 мл/мин), что подтверждает образование более плотной глинистой корки.

Таким образом, исходя из насущной потребности в высокотемпературных и экологически чистых вспенивающих добавках для процесса бурения нефтяных скважин, было приготовлено ПАВ на основе N-алкилированного глицина AGS-12 с хорошей термической стойкостью и легкой биоразлагаемостью. AGS-12 имеет высокую поверхностную активность, высокое значение насыщенной адсорбционной способности и низкое значение минимальной площади поверхности, что позволяет легко создавать более устойчивые пены. И при комнатной температуре, и после высокотемпературного старения добавка AGS-12 показала гораздо более высокое качество пены, чем коммерческие пенообразователи, что доказало возможность использования AGS-12 в качестве высокотемпературного пенообразователя. Учитывая качество пены, рекомендуемая концентрация AGS-12 составляет 3–5.5%, а предпочтительная концентрация – 3%.

Кроме того, был успешно приготовлен буровой раствор CGA, имеющий термостойкость 150°C, с использованием AGS-12 в качестве пенообразователя. Микропузырьки, генерируемые AGS-12, обладают превосходной высокотемпературной и долговременной стабильностью. Буровой раствор CGA на основе AGS-12 – это высокоэффективный буровой раствор с разжижением при сдвиге, высокой вязкостью жидкости и превосходными фильтрационными свойствами, который полностью соответствует стандартам API. Модель Гершеля–

Балкли является оптимальной моделью для точного прогнозирования его реологических свойств при высоких температурах. Все результаты подтверждают возможность применения ПАВ AGS-12 и бурового раствора CGA на основе AGS-12 при бурении глубоких скважин и бурении при низком давлении.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Wenxi Zhu, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0668-308X

Xiuhua Zheng, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3034-0407

БЛАГОДАРНОСТИ

Данная работа была проведена при поддержке Национального фонда естественных наук Китая (грант № 41872184) «Свойства бурового раствора на основе коллоидного газового афрона и его механизм защиты от потерь бурового раствора и защиты пластов при разработке высокотемпературных геотермальных резервуаров».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pasdar M., Kamari E., Kazemzadeh E., Ghazanfari M.H., Soleymani M.* Investigating fluid invasion control by Colloidal Gas Aphron (CGA) based fluids in micromodel systems // J. Natural Gas Sci. Eng. 2019. V. 66. P. 1–10. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.03.020
2. *Growcock F.B., Belkin A., Fosdick M., Irving M., O'Connor B., Brookey T.* Recent advances in aphron drilling fluid technology // SPE Drill. & Compl. 2007. V. 22. № 02. P. 74–80. https://doi.org/10.2118/97982-PA
3. *Shivhare S., Kuru E.* A study of the pore-blocking ability and formation damage characteristics of oil-based colloidal gas aphron drilling fluids // J. Petrol. Sci. Eng. 2014. V. 122. P. 257–265. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.07.018
4. *Pasdar M., Kazemzadeh E., Kamari E., Ghazanfari M.H., Soleymani M.* Insight into selection of appropriate formulation for colloidal gas aphron (CGA)-based drilling fluids // Petrol. Sci. 2020. V. 17. № 3. P. 759–767. https://doi.org/10.1007/s12182-020-00435-z
5. *Saxena A., Pathak A.K., Ojha K.* Synergistic Effects of Ionic Characteristics of Surfactants on Aqueous Foam Stability, Gel Strength, and Rheology in the Presence of Neutral Polymer // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. № 49. P. 19184–19191. https://doi.org/10.1021/ie502598s
6. *Khamehchi E., Tabibzadeh S., Alizadeh A.* Rheological properties of Aphron based drilling fluids // *Pet. Explor. Dev.* 2016. V. 43. № 6. P. 1076–1081. https://doi.org/10.1016/s1876-3804(16)30125-2
7. *Molaei A., Waters K. E.* Aphron applications – A review of recent and current research // Adv. Colloid Interface Sci. 2015. V. 216. P. 36–54. https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.12.001
8. *Tabzar A., Arabloo M., Ghazanfari M.H.* Rheology, stability and filtration characteristics of Colloidal Gas Aphron fluids: Role of surfactant and polymer type // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2015. V. 26. P. 895–906. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.07.014
9. *Saxena N., Pal N., Ojha K., Dey S., Mandal A.* Synthesis, characterization, physical and thermodynamic properties of a novel anionic surfactant derived from Sapindus laurifolius // RSC Adv. 2018. V. 8. № 43. P. 24485–24499. https://doi.org/10.1039/c8ra03888k
10. *Lv Q., Li Z., Li B., Li S., Sun Q.* Study of nanoparticle-surfactant-stabilized foam as a fracturing fluid // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. № 38. P. 9468–9477. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02197
11. *Zhu W., Zheng X., Li G.* Micro-bubbles size, rheological and filtration characteristics of Colloidal Gas Aphron (CGA) drilling fluids for high temperature well: Role of attapulgite // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2020. V. 186. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106683
12. *Bjorndalen N., Kuru E.* Physico-chemical characterization of aphron-based drilling fluids // J. Can. Pet. Technol. 2008. V. 47. № 11. P. 15–21. https://doi.org/10.2118/08-11-15-cs
13. *Tabzar A., Ghazanfari M.H.* Pore-scale analysis of filtration loss control by Colloidal Gas Aphron Nano-Fluids (CGANF) in heterogeneous porous media // Exp. Therm. Fluid Sci. 2016. V. 77. P. 327–336. https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2016.05.006
14. *Ahmadi M.A., Galedarzadeh M., Shadizadeh S.R.* Colloidal gas aphron drilling fluid properties generated by natural surfactants: Experimental investigation // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2015. V. 27. P. 1109–1117. https://doi.org/10.1016/10.1016/j.jngse.2015.09.056
15. *Ahmadi M.A., Galedarzadeh M., Shadizadeh S.R.* Spotlight on the use of new natural surfactants in colloidal gas aphron (CGA) fluids: A mechanistic study // European Physical J. Plus. 2017. V. 132. P. 519. https://doi.org/10.1140/epjp/i2017-11792-1

16. *Keshavarzi B., Javadi A., Bahramian A., Miller R.* Formation and stability of colloidal gas aphron based drilling fluid considering dynamic surface properties // J. Petrol. Sci. Eng. 2019. V. 174. P. 468–475. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.11.057
17. *Danov K.D., Kralchevska S.D., Kralchevsky P.A., Ananthapadmanabhan K.P., Lips A.* Mixed solutions of anionic and Zwitterionic surfactant (Betaine): Surface-tension isotherms, adsorption, and relaxation kinetics // Langmuir. 2004. V. 20. № 13. P. 5445–5453. https://doi.org/10.1021/la049576i
18. *Hussain S.M.S., Kamal M.S., Fogang L.T.* Synthesis and physicochemical investigation of betaine type polyoxyethylene zwitterionic surfactants containing different ionic headgroups // J. Mol. Struct. 2019. V. 1178. P. 83–88. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.09.094
19. *Zhong Q.-L., Cao X.-L., Zhu Y.-W., Ma B.-D., Xu Z.-C., Zhang L., Ma G.-Y., Zhang L.* Studies on interfacial tensions of betaine and anionic-nonionic surfactant mixed solutions // J. Mol. Liq. 2020. V. 311. https://doi.org/10.1016/10.1016/j.molliq.2020.113262
20. *Shi Y., Wang J.* Synthesis and properties of n-dodecyl aspartic acid and its sodium salt // J. Surfactants Deterg. 2014. V. 17. № 6. P. 1133–1140. https://doi.org/10.1007/s11743-014-1617-y
21. *Pinazo A., Manresa M.A., Marques A.M., Bustelo M., Espuny M.J., Perez L.* Amino acid-based surfactants: New antimicrobial agents // Adv. Colloid Interface Sci. 2016. V. 228. P. 17–39. https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.11.007
22. *Joondan N., Jhaumeer-Laulloo S., Caumul P., Akerman M.* Synthesis, physicochemical, and biological activities of novel N-acyl tyrosine monomeric and Gemini surfactants in single and SDS/CTAB-mixed micellar system // J. Phys. Org. Chem. 2017. V. 30. № 10. e3675. https://doi.org/10.1002/poc.3675
23. *Fujii M., Inoue M., Fukami T.* Novel amino acid-based surfactant for silicone emulsification and its application in hair care products: a promising alternative to quaternary ammonium cationic // Int. J. Cosmetic Sci. 2017. V. 39. № 5. P. 556–563. https://doi.org/10.1111/ics.12414
24. *Csaki K.F.* Synthetic surfactant food additives can cause intestinal barrier dysfunction // Med. Hypotheses. 2011. V. 76. № 5. P. 676–681. https://doi.org/10.1016/j.mehy.2011.01.030
25. *Tan H., Xiao H.* Synthesis and antimicrobial characterization of novel L-lysine gemini surfactants pended with reactive groups // Tetrahedron Lett. 2008. V. 49. № 11. P. 1759–1761. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.01.079
26. *Xue C., Zhao H., Wang Q., Zhang K., Li Y.* Interfacial molecular array behaviors of mixed surfactant systems based on sodium laurylglutamate and the effect on the foam properties // J. Dispers. Sci. Technol. 2018. V. 39. № 10. P. 1427–1434. https://doi.org/10.1080/0193269.2017.1409634
27. *Zhao J., Dai C., Ding Q., Du M., Feng H., Wei Z., Chen A., Zhao M.* The structure effect on the surface and interfacial properties of zwitterionic sulfobetaine surfactants for enhanced oil recovery // RSC Adv. 2015. V. 5. № 18. P. 13993–14001. https://doi.org/10.1039/c4ra16235h
28. *Da C., Alzobaidi S., Jian G., Zhang L., Biswal S.L., Hirasaki G.J., Johnston K.P.* Carbon dioxide/water foams stabilized with a zwitterionic surfactant at temperatures up to 150 degrees C in high salinity brine // J. Petrol. Sci. Eng. 2018. V. 166. P. 880–890. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.071
29. *Zhu W., Zheng X.* The Development of a Modified Starch through Inverse Phase Emulsion Copolymerization and its Performance as a Filter Loss Reducer // Drilling Fluid & Completion Fluid. 2021. P. 27–34. https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-5620.2021.01.005
30. *Ruihua H., Chongxin G., Dongyan H.* Study on IR characteristics of carboxylic acid and their salts // J. of Anshan Teachers College. 2001. V. 3. № 1. P. 95–98. https://doi.org/10.3969/j.issn.1008-2441.2001.01.027
31. *Sulakhe S.P., Bhagwat S.S.* Synthesis and properties of a cationic surfactant based on amidoamine and glycerol // J. Surfactants Deterg. 2013. V. 16. № 4. P. 487–494. https://doi.org/10.1007/s11743-013-1436-6
32. *Jiang-Tao M., Wan-Xu W., Feng-Shou W., Wei Z.* Synthesis and properties of sodium N-acylphenylalanine surfactants // Applied Chemical Industry. 2020. V. 49. № 3. P. 592–596. https://doi.org/10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20200110.001
33. *Pei L., Xiao-Juan L., Lei W., Jie W., Shao-Yun M., Lin M.* Synthesis and application of a pH-responsive amino acid acidizing foaming agent // Fine Chemicals. 2019. V. 36. № 3. P. 442–448. https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20180504
34. *Dai S., Gong Y., Wang F., Hu P.* Synthesis and interface activity of a series of carboxylic quaternary ammonium surfactants in hydraulic fracturing // Geofluids. 2019. V. 2019. Article ID 4258643. https://doi.org/10.1155/2019/4258643
35. *Lijie S., Kaixin Y., Chunrui L., Yuzhao W., Changyao L., Baocai X.* Foam properties and ionic specific effects of myristoyl amino acid surfactants // Fine Chemicals. 2020. https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20200579
36. *Verma A., Chauhan G., Ojha K.* Synergistic effects of polymer and bentonite clay on rheology and thermal stability of foam fluid developed for hydraulic fracturing //

Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2017. V. 12. № 6. P. 872–883. https://doi.org/10.1002/apj.2125

37. *Huijing T., Dan Z., Denan C., Yachen L., Xiuhua Z.* Research on performance of foam agents for foamed cement used in high-temperature geothermal wells // Geology and Exploration. 2015. V. 51. № 6. P. 1181–1186. https://doi.org/10.13712/j.cnki.dzykt.2015.06.020
38. *Hirasaki G.J., Lawson J.B.* Mechanisms of foam flow in porous media apparent viscosity in smooth capillaries // Soc. Pet. Eng. J. 1985. V. 25. № 2. P. 176–190. https://doi.org/10.2118/12129-pa
39. *Sebba F*. Foams and biliquid foams-aphrons. New York: Wiley, 1987.
40. *Ma J., Xia B., Yu P., An Y.* Comparison of an emulsion- and solution-prepared acrylamide/amps copolymer for a fluid loss agent in drilling fluid // ACS Omega. 2020. V. 5. № 22. P. 12892–12904. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00665
41. *An Y., Jiang G., Qi Y., Ge Q., Zhang L.* Nano-fluid loss agent based on an acrylamide based copolymer “grafted” on a modified silica surface // RSC Adv. 2016. V. 6. № 21. P. 17246–17255. https://doi.org/10.1039/c5ra24686e