


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ  
Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ В ГЭК  
Заведующий кафедрой  
канд. техн. наук, доцент  
 Г. Н. Шигабаева  
15 июня 2022 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА  
магистерская диссертация

ВЛИЯНИЕ АЛКИЛФОСФАТОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ФИЗИКО-  
ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ  
ДОБЫЧИ НЕФТИ

04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнил работу  
студент 2 курса  
очной формы обучения



Сибиа Мохамд

Научный руководитель  
к.х.н., доцент



Томчук  
Наталия  
Николаевна

Рецензент  
к.х.н., инженер  
Отдела планирования методов ПНП  
по объектам Сургутского свода,  
Управление ТРМ Филиала  
ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг»  
«КогалымНИПИнефть» в г. Тюмени



Соляникова  
Наталя  
Александровна

Тюмень  
2022 г.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....</b>	<b>6</b>
1.1 Поверхностно-активные вещества.....	6
1.1.1 Классификация ПАВ .....	6
1.1.2 Свойства ПАВ .....	8
1.1.2.1 Критическая концентрация мицеллообразования .....	8
1.1.2.2 Гидрофильно-липофильный баланс ПАВ .....	9
1.1.2.3 Растворимость ПАВ.....	10
1.1.3 Методы анализа поверхностно-активных веществ. ....	11
1.1.4 Применение ПАВ.....	12
1.2 Получение сложных эфиров фосфорной кислоты и их производных.....	13
1.2.1 Фосфатирующие агенты.....	13
1.2.2 Методы синтеза фосфорных эфиров .....	14
1.3 Эмульсии.....	17
1.3.1 Обратные эмульсии .....	17
1.3.1.1 Физико-химические факторы получения эмульсии.....	17
1.3.1.2 Основные физико-химические свойства обратных эмульсий .....	18
1.3.2 Прямые эмульсии.....	20
1.4 Применение эмульсий в процессах добычи нефти.....	21
1.4.1 Буровые растворы .....	21
1.4.1.1 Типы буровых растворов .....	21
1.4.1.2 Функции эмульгаторов в буровых растворах .....	25
1.4.2 Композиции нефтевытесняющего действия .....	25
<b>ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....</b>	<b>29</b>
<b>ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....</b>	<b>30</b>
ВЫВОДЫ.....	31
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>32</b>

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

В настоящей работе применяют следующие сокращения и обозначения:

ПАВ – поверхностно-активные вещества

М/В – масло в воде

В/М – вода в масле

ГЭР – гидрофобно-эмульсионные растворы

ИБР – известково-битумные растворы

МЭ - микроэмульсия

ВФ – водная фаза

ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс

АФ – алкилфосфат

РУО – растворы на углеводородной основе

Тпл – температура плавления

УВФ – углеводородная фаза

ФК – фосфорная кислота

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ДВ – дистиллированная вода

ХК – хлорид кальция

## ВВЕДЕНИЕ

Область химии фосфорорганических эфиров представляет все больший интерес и важность в химической промышленности. Алкилфосфаты являются универсальными анионными поверхностно-активными веществами с полезным сочетанием многофункциональных свойств. По сравнению с другими анионными поверхностно-активными веществами эфиры фосфорной кислоты обладают особыми преимуществами, включая стабильность в широком диапазоне рН, хорошую растворимость и антикоррозионные свойства, смачивающих агентов, антистатиков, антипиренов, гидравлических жидкостей, красок и покрытий, пластификаторов и гидротропов в чистящих составах. Алкилфосфаты широко используются в качестве гидравлических жидкостей из-за высоких эксплуатационных характеристик. Алкилфосфаты обладают мягкими и не раздражающими свойствами.

Калиевые и кальциевые соли алкилфосфата обладают поверхностно-активными свойствами и могут использоваться в качестве эмульгаторов для образования эмульсий. Калиевые соли образуют прямые эмульсии при использовании в качестве эмульгаторов, в отличие от кальциевых солей, которые образуют обратимые эмульсии при использовании в качестве эмульгаторов.

На сегодняшний день многие нефтяные компании сталкиваются с дефицитом, т. к. рынок нефтепромысловой химии в основном представлен импортными реагентами. Поэтому разработка и производство отечественных реагентов для процессов добычи нефти, которые оптимизируют процесс и разработки нефтяных месторождений в целом, является весьма актуальной задачей.

**Цель работы:** синтез и исследование поверхностно-активных свойств алкилфосфатов  $C_9-C_{17}$ , их калиевых и кальциевых солей.

• **Задачи:**

1. Синтез и идентификация сложных эфиров фосфорной кислоты и алкиловых спиртов ряда  $C_9-C_{17}$ ;
2. Установление компонентного состава продуктов синтеза;

3. Получение калиевых и кальциевых солей алкилфосфатов;
4. Исследование поверхностно-активных свойств алкилфосфатов, калиевых и кальциевых солей алкилфосфатов;
5. Определение эмульгирующей способности смеси моно- и диалкилфосфатов и индивидуальных моноэфиров;
6. Оценка использования алкилфосфатов и их производных в процессах нефтедобычи.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Поверхностно-активные вещества

Поверхностно-активные агенты представляют собой амфифильные молекулы, которые имеют тенденцию располагаться на границах раздела и снижают межфазное натяжение между двумя фазами.

Их амфифильность обусловлена наличием гидрофильной головной группы на одном конце молекулы и гидрофобной хвостовой группы (обычно длинноцепочечного углеводорода) на другом конце.

Эти типы молекул могут действовать как детергенты, смачивающие агенты, стабилизаторы пены, диспергаторы или эмульгаторы в зависимости от относительной гидрофильности головной и хвостовой групп.

Существует множество свойств конкретного поверхностно-активного вещества, которые могут сделать его подходящим для определенного применения (Tharwat, Tadros, 2013).

Гидрофобные и гидрофильные свойства молекулы в целом зависят не только от состава, но и от величины цепи. Гидрофильные свойства молекул зависят также от полярности групп, представляющих гидрофильную часть.

#### 1.1.1 Классификация ПАВ

- Ионогенные ПАВ

К ионогенным относятся диссоциирующие в воде ПАВ. Анионактивные ПАВ диссоциируют в воде, образуя отрицательно заряженные поверхностно-активные ионы. Характерными и наиболее распространенными представителями этой группы ПАВ являются мыла. Наиболее широко применяются мыла карбоновых кислот, у которых число атомов углерода в цепи составляет от 10 до 22. Особое место в этой группе занимают натровые мыла жирных кислот: пальмитат натрия  $C_{15}H_{31}COONa$ , стеарат натрия  $C_{17}H_{35}COO Na$ , олеат натрия  $C_{17}H_{33}COO Na$ . Они коллоидно-растворимы в воде и используются для образования эмульсий типа М/В.

Мыла поливалентных металлов (кальция, магния, алюминия) коллоидно-растворимы и в углеводородных средах и используются для образования и

стабилизации эмульсий типа В/М. Мыла белковых веществ, с точки зрения структуры их молекул, обладают асимметричностью расположения неполярных олеофильных групп по отношению к полярным гидрофильным группам, что является причиной их ярко выраженной поверхностной активности. Натриевые мыла эффективны в эмульсиях с повышенным значением рН.

Катионактивные ПАВ, диссоциируя в воде, образуют положительно заряженные поверхностно-активные ионы. Адсорбция этих ПАВ протекает активнее, чем анионных, что представляет большой практический интерес, так как позволяет использовать их в эмульсиях В/М для гидрофобизации твердой фазы. К этой группе относятся соли аминов, алкилгидразинов, гидразинов и другие общей формулы  $RNR'R''HX$ , (где X - анион), четвертичные аммониевые основания и их соли  $[RN(RR''')]^+X^-$  четвертичные основания гетероциклических соединений их соли  $[[NC_5H_5]^+X^-$ , четвертичные окиси аминов  $RN(CH_3)_2O$ , четвертичные фосфониевые, арсониевые и сульфониевые основания и др.

#### Неионогенные ПАВ

Неионогенные ПАВ не способны к диссоциации. Дифильные молекулы этих ПАВ состоят из длинной углеводородной цепочки с несколькими полярными, но неионогенными группами на конце.

Свойства неионогенных ПАВ не зависят от жесткости и рН воды. При получении этих ПАВ сравнительно легко можно регулировать соотношение между гидрофильной и гидрофобной частями молекулы, что позволяет целенаправленно создавать эмульгаторы эмульсий первого и второго рода. К неионогенным ПАВ относятся оксиэтилированные ПАВ класса  $C_nH_{2n+1}(OCH_2CH_2)_mOH$ ; эфиры, полученные при взаимодействии многоатомных спиртов с высшими жирными кислотами, например глицерилмоностеарат. (Lissant, 1974).

- Амфолитные ПАВ

К амфолитным относятся ПАВ, образующие в водном растворе в зависимости от конкретных условий (рН, растворитель и т. д.) анионактивные или катионактивные вещества. К этой группе могут быть отнесены

карбокситетаны  $(R'R''R''')$   $N^+ RCOO^-$ , сульфобетонный  $(R'R''R''')$   $N RSO_3^-$ , аминокарбоновые кислоты и их соли  $H_2NR_1COOH$   $RR_1NR_2(CONHR_3)_nCOOH$ , фосфобетайны  $RPO_3^- (CH_2)_n N^+(R')_3$ .

- Высокомолекулярные ПАВ

Высокомолекулярные ПАВ выделяются в отдельную группу, так как по механизму действия и адсорбционной способности они принципиально отличаются от классических дифильных ПАВ. Для них характерна линейная структура цепи. Сшитые полимеры к группе ПАВ не относятся, так как их поверхностно-активные свойства выражены очень слабо. К этой группе относятся широко известные в бурении анионные ПАВ – карбоксиметилцеллюлоза, сульфит-спиртовая барда, катионоактивный эмукрил, неионогенные-полиэтиленгликоль, полиэтилен, полисилоксаны и др. Из них в самостоятельную группу целесообразно выделять ПАВ естественного происхождения, например фосфолипиды и стиролы, содержащиеся во многих жирах и маслах. К фосфолипидам относится лецитин (Токунов, 1983).

### 1.1.2 Свойства ПАВ

#### 1.1.2.1 Критическая концентрация мицеллообразования

Из-за своей амфифильной природы молекулы поверхностно-активных веществ имеют тенденцию агрегироваться на границах раздела, но они также могут существовать в виде отдельных молекул в растворе. Гидрофильная часть поверхностно-активного вещества легко растворяется окружающими молекулами воды за счет диполь-дипольных или ион-дипольных взаимодействий. Солюбилизация соответствующих алкильных цепей вызывает уменьшение энтропии из-за образования клеткообразной структуры молекул воды вокруг алкильной цепи, что приводит к неблагоприятному изменению свободной энергии.

Большой энтропийный выигрыш при адсорбции молекулы поверхностно-активного вещества на поверхности является причиной гидрофобного эффекта. Гидрофобный эффект заключается в исключении гидрофобных групп из воды из-за высокой энергии сцепления воды, что приводит к очевидному притяжению



гидрофобных групп в воде. Молекулы поверхностно-активного вещества будут адсорбироваться на границе раздела воздух-вода и вдоль стенок сосуда до тех пор, пока оба не будут насыщены. За пределами определенной концентрации поверхностно-активного вещества энтропийное уменьшение, связанное с организацией молекул поверхностно-активного вещества в агрегатные структуры в растворе, меньше, чем энтропийное уменьшение, связанное с реорганизацией молекул воды вокруг алкильных цепей, что приводит к мицеллизации.

Концентрация, при которой это происходит, называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), которая представляет собой концентрацию поверхностно-активного вещества, выше которой мицеллы присутствуют в растворе (Candace, 2011).

Методы определения ККМ:

- Расчет поверхностного натяжения растворов ПАВ из изотерм;
- Титрование растворов ПАВ потенциометрическим методом;
- По точке Крафта растворов ПАВ.

#### 1.1.2.2 Гидрофильно-липофильный баланс ПАВ

Система HLB разработана как метод количественной оценки способности поверхностно-активного вещества образовывать различные типы эмульсий (Lagaly, 1997).

Это показатель относительной гидрофильности головной и хвостовой групп поверхностно-активного вещества и измеряется по шкале от 0 до 20 (Таблица 1.1).

Таблица 1.1

Гидрофильно-липофильный баланс ПАВ

Диапазон чисел ГЛБ	Смешение с водой	Применение
1-4	Диспергирование не происходит	Эмульгаторы для систем в/м
3-6	Слабое диспергирование	Смачивающие агенты
6-8	Молочная дисперсия после встряхивания	Эмульгаторы для систем м/в

8-10	Устойчивая молочная дисперсия	Моющие составы
10-13	Опалесцирующая или прозрачная система	Солубизаторы
13-20	Прозрачный раствор	Диспергаторы

Высокие значения ГЛБ указывают на гидрофильные поверхностно-активные вещества, эти молекулы действуют как детергенты и используются при образовании эмульсий «масло в воде». Липофильные поверхностно-активные вещества находятся в нижней части шкалы и используются в качестве антипенных агентов и для получения эмульсий «вода в масле».

Чем больше ГЛБ, тем сильнее баланс сдвинут в сторону гидрофильных свойств, и тем лучше данное вещество растворяется в воде (Heusch, 1992). Метод Гриффина – расчетный способ определения ГЛБ. Для расчета ГЛБ неионогенных ПАВ используется следующая формула (1.1):

$$H = 20 \frac{M_h}{M} \quad (1.1)$$

где  $M_h$  – молекулярная масса гидрофильной части молекулы,

$M$  – молекулярная масса всей молекулы.

### 1.1.2.3 Растворимость ПАВ

Правило Банкрофта гласит, что фаза (масло или вода), в которой поверхностно-активное вещество более растворимо, будет непрерывной фазой эмульсии, которая образуется из этих двух фаз. Это можно объяснить, приняв во внимание следующее: поверхностно-активные вещества, которые легче смачиваются определенной фазой, будут преимущественно ориентироваться на границе раздела, где они максимизируют свой контакт с этой фазой.

Также важно, поверхностно-активное вещество не должно быть слишком растворимым ни в одной из фаз, чтобы оно не разделялось на поверхности раздела в достаточно высоких концентрациях для обеспечения коллоидной стабильности.

### 1.1.3 Методы анализа поверхностно-активных веществ.

1. Важным является анализ ПАВ еще на стадии производства, в особенности если в составе могут содержаться различные компоненты, негативно воздействующие и на потребителя, и на объекты окружающей среды (Мубаракова, 2018).

С целью контроля поверхностно-активных веществ важно иметь эффективные аналитические инструменты для мониторинга различных семейств поверхностно-активных веществ.

Хроматографические методы наилучшим образом подходят для идентификации и определения ПАВ. Согласно литературным данным, многие методы уже были использованы для этих амфифильных молекул, включают

1. газовую хроматографию (ГХ),
2. капиллярный электрофорез (КЭ),
3. тонкослойную хроматографию (ТСХ),
4. жидкостную хроматографию (ЖХ),
5. масс-спектрометрию (МС) (Dufour, 2020).

В таблице 1.2 представлены предпочтительные методы анализа поверхностно-активных веществ в соответствии с их природой

Таблица 1.2

#### Преимущества и недостатки доступных методов анализа ПАВ

Аналитические методы	Анионные	Катионные	Неионогенные
ГХ	-	-	++
КЭ	++	++	-
МС	++	++	+
ЖХ	++	++	++
ТСХ	+	+	++

(-) – разделение и обнаружение невозможно

(+) – разделение возможно, но обнаружение затруднено

(++) – возможно разделение и обнаружение

#### 1.1.4 Применение ПАВ

Поверхностно-активные вещества широко применяются в различных промышленных отраслях и в повседневной жизни.

- Моющее средство является эффективным чистящим средством, поскольку оно состоит из одного или нескольких поверхностно-активных веществ с другими химическими веществами.

- Сельское хозяйство. Поверхностное натяжение распыляемого раствора гербицидов, пестицидов и фунгицидов также снижается за счет использования поверхностно-активных веществ, что обеспечивает более тесный контакт между поверхностями растений и распыляемой каплей.

- Пищевая промышленность. В производстве пищевых продуктов поверхностно-активные вещества используются для солюбилизации масла, эмульгирования жидкости, извлечения холестерина. Неионогенные поверхностно-активные вещества имеют наиболее распространенный тип поверхностно-активных веществ, используемых в пищевой промышленности в качестве пищевых эмульгаторов (Гельфман, 2004).

- Поверхностно-активные вещества в нефтехимии применяют для обработки призабойных зон пласта для различных целей: увеличение скорости освоения скважин; увеличение производительности скважин; увеличение эффективности солянокислотных обработок; снижение отрицательного влияния воды и других промывочных жидкостей на продуктивный пласт при проведении в скважинах ремонтных работ; селективная изоляция притоков пластовых вод.

- Поверхностно-активные вещества в бурении применяют для следующих целей: уменьшения вредного влияния фильтратов промывочных жидкостей на проницаемость призабойной зоны продуктивных пластов; понижения прочности горных пород при бурении; гидрофобизации глинистых пород, слагающих стенки скважин; повышения смазочных свойств промывочных жидкостей; повышения термостойкости промывочных жидкостей; эмульгирования нефти в глинистых растворах; аэрирования промывочных жидкостей; дегазации

промывочных жидкостей; предупреждения подземных взрывов при использовании воздуха для вскрытия продуктивных пластов (Рязанов, 2005).

## 1.2 Получение сложных эфиров фосфорной кислоты и их производных

Алкилфосфаты являются сложными эфирами фосфорной кислоты и спиртов, этоксилатов спиртов, этоксилатов алкилфенолов и эфиров этоксилированных аминов (Ланге, 2004).

Эти соединения образуются при взаимодействии гидроксилсодержащих соединений с фосфорилирующими агентами образуются эфирфосфаты – производные ортофосфорной кислоты (Николаев, 2007).

### 1.2.1 Фосфатирующие агенты

Фосфатирующие агенты для синтеза эфиров фосфорной кислоты представлены в таблице 1.3 (Arora, 2018).

Таблица 1.3

Фосфатирующие агенты для синтеза эфиров фосфорной кислоты

№ п/п	Фосфатирующие агенты	Молекулярная формула	Структурная формула
1	Фосфорный ангидрид	$P_2O_5$	
2	Полифосфорные кислоты	$(H)_{n+2}P_n(O)_{3n+1}$	
3	Фосфор хлорокись	$POCl_3$	
4	Ортофосфорная кислота	$H_3PO_4$	
5	Дифосфорная кислота	$H_4P_2O_7$	

Алкилфосфаты являются универсальными анионными поверхностно-активными веществами. с полезным сочетанием многофункциональных свойств. По сравнению с другими анионными поверхностно-активными веществами эфиры фосфорной кислоты обладают особыми преимуществами, включая

стабильность в широком диапазоне pH, хорошую растворимость и антикоррозионные свойства.

Алкилфосфаты подходят для использования в качестве эмульгаторов, смачивающих агентов, антистатиков, ингибиторов коррозии, смазочных материалов, антипиренов, гидравлических жидкостей, красок и покрытий, эмульгаторов, пластификаторов и гидротропов в чистящих составах (Williamson, 2004).

Свойства сложных эфиров фосфорной кислоты зависят от нескольких факторов, таких как тип спиртов, используемых в качестве сырья, фосфатирующие агенты, степень этоксилирования спиртов, процесс синтеза и соотношение моно/диэфир (Aroga, 2018).

### 1.2.2 Методы синтеза фосфорных эфиров

- Применение фосфорного ангидрида в синтезе органических фосфатов

Добавление ангидрида фосфора к спирту может привести к энергичной, потенциально неконтролируемой и опасной реакции. С первичными спиртами предпочтительно реагирует фосфорный ангидрид. Вторичные спирты склонны к нежелательным побочным реакциям, таким как дегидратация.

При использовании фосфорного ангидрида в качестве фосфатирующего агента реакция дает эквимольные количества ди- и моноэфиров без фосфорной кислоты (Tadashi, 1972).

Реакция между спиртом и фосфорным ангидридом показана на схеме 1.1.

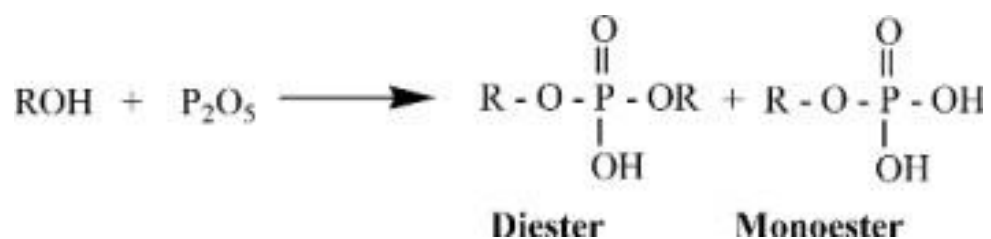


Схема 1.1

• Применение полифосфорных кислот в синтезе органических фосфатов В ряде литературных источников имеется информация, что длинноцепочечные алкиловые эфиры фосфорной кислоты могут быть получены из различных полифосфорных кислот (схема 1.2) (Пурдела, 1972).

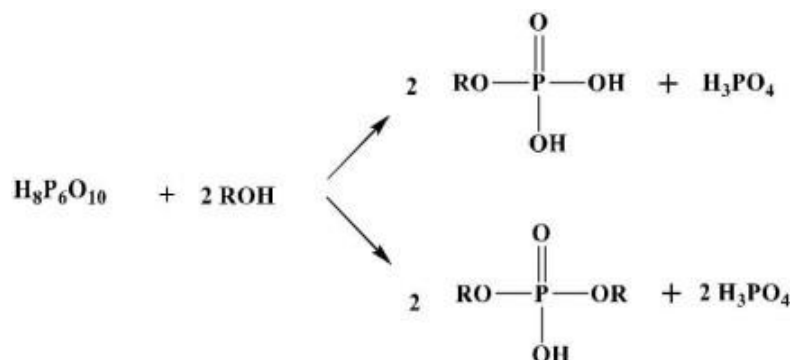


Схема 1.2

Линейная полимерная структура полифосфорной кислоты делает ее менее реакционноспособной, чем тетраэдрический ангидрид фосфорной кислоты с более высокой энергией. Он легче растворяется, обычно требуя нагревания для ускорения реакции. Поэтому применение его в промышленности ограничено (Boenig, 1982).

• Применение оксихлорида фосфора в синтезе органических фосфатов  
Реакция оксихлорида фосфора со спиртом дает фосфорный эфир, обогащенный триэфиром. Оксихлорид фосфора – единственный фосфатирующий агент, который дает высокое содержание триэфиров (схема 1.3) (Slade, 1997).

Он производит три моль HCl, что делает его очень коррозионным. Он также производит нежелательный алкилхлорид, поэтому трудно увеличить содержание моноэфира фосфорной кислоты в продукте реакции (Kurosaki, 1982).

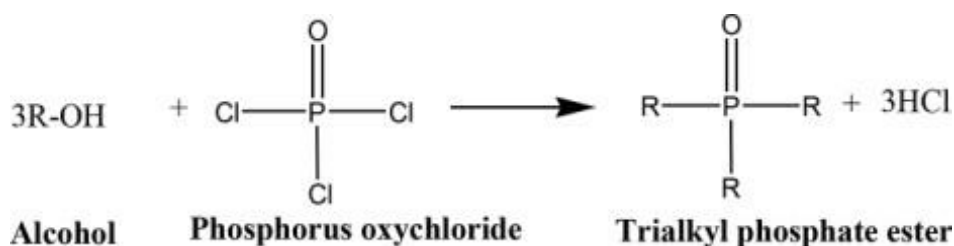


Схема 1.3

- Применение фосфорных кислот в синтезе органических фосфатов

Синтез сложных эфиров фосфорной кислоты с различными жирными спиртами — это взаимодействие фосфорной кислоты со спиртами (схема 1.4).

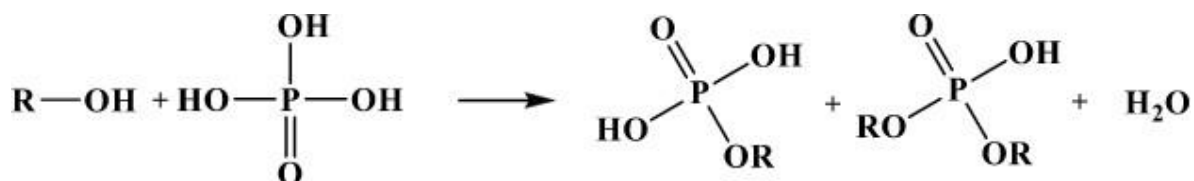


Схема 1.4

- Применение пиррофосфорной кислоты в синтезе органических фосфатов

Пиррофосфорная кислота и фосфорный ангидрид ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) обычно представляют собой два разных типа коммерчески используемых фосфатирующих агентов. Выбор фосфатирующего реагента влияет на соотношение компонентов и функциональные свойства конечный продукт (схема 1.5) (Reierson, 2006).

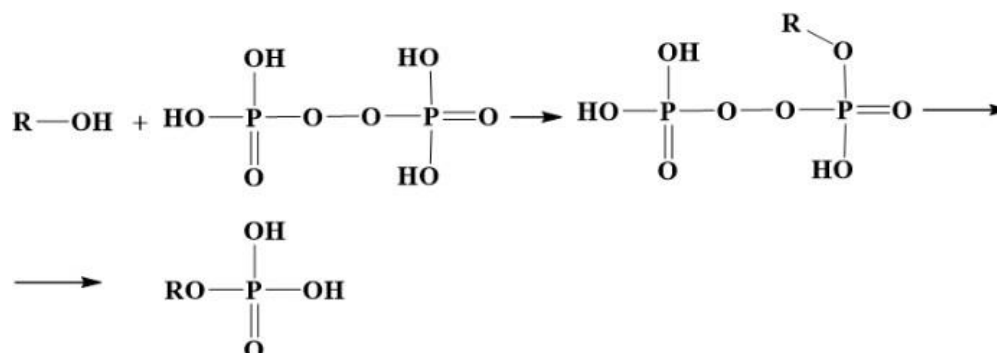


Схема 1.5



### 1.3 Эмульсии

Эмульсии – класс дисперсных систем, состоящих из двух несмешивающихся жидкостей. Капли жидкости (дисперсная фаза) диспергированы в жидкой среде (сплошная фаза). Можно выделить несколько классов: масло в воде (М/В), вода в масле (В/М) и масло в масле (М/М). Примером последнего класса может служить эмульсия, состоящая из полярного масла (например, пропиленгликоля), диспергированного в неполярном масле (парафиновом масле), и наоборот. Для диспергирования двух несмешивающихся жидкостей необходим третий компонент – эмульгатор (Гельфман, 2004).

#### 1.3.1 Обратные эмульсии

Обратными (инвертными) называют такие эмульсии, в которых дисперсионная среда представлена неполярной или малополярной жидкостью, например, углеводородом, а дисперсной фазой является полярная жидкость, чаще всего вода.

В настоящее время существуют два основных направления использования обратных эмульсий: приготовление буровых растворов на углеводородной основе и создание эмульсионных взрывчатых веществ (Яновский, 2013).

Применение буровых растворов на углеводородной основе позволяет обеспечить успешную проводку скважин в сложных геологических условиях, а именно при высоких температурах и неустойчивых породах и при первичном вскрытии продуктивных пластов с целью сохранения их естественной проницаемости и пористости (Фролов, 1988).

Как известно, гидрофобные эмульсии в термодинамическом смысле агрегативно не устойчивы. При разработке рецептур гидрофобных эмульсий вопрос их стабилизации является главным. В состав гидрофобных эмульсий должен входить один или группа компонентов, предназначенных для обеспечения агрегативной устойчивости системы (Шерман, 1972).

##### 1.3.1.1 Физико-химические факторы получения эмульсии

На образование эмульсий влияют следующие физико-химические факторы:

1. Выбор эмульгатора. Основные требования к эмульгаторам. Они должны: уменьшать поверхностное натяжение; быстро адсорбироваться на каплях, создавая тонкий слой, препятствующий коагуляции и коалесценции; иметь специфическую молекулярную структуру с полярными и неполярными группами; хорошо растворяться в дисперсной среде; придавать эмульсии определенный электрокинетический потенциал; влиять на вязкость эмульсии; обладать эмульгирующими свойствами даже при малых количествах; быть дешевыми; быть безопасными и нетоксичными (Lissant, 1974).

2. Способ введения эмульгатора. Существуют четыре способа введения эмульгатора в эмульсию: растворение в воде, растворение в масле, образование мыла, прерывистое введение.

3. Время перемешивания. Продолжительное перемешивание сверх оптимального времени мало улучшает качество эмульсий. При образовании эмульсий протекают два процесса, такие как диспергирование и коалесценция. При длительном перемешивании процессы диспергирования и коалесценции могут прийти к равновесному состоянию. Именно условия равновесия определяют концентрацию эмульгатора, размер капель и другое.

4. Интенсивность перемешивания. Существует некоторая оптимальная интенсивность механического воздействия на эмульсии, выше которой происходит не диспергирование, а коалесценция.

5. Температура. Изменение температуры оказывает на эмульсии следующее влияние: изменяет поверхностное натяжение, вязкость, способность к адсорбции у эмульгатора. Значительное повышение или понижение температуры ведет к коагуляции частиц – ухудшению качества эмульсии (Шерман, 1972).

#### 1.3.1.2 Основные физико-химические свойства обратных эмульсий

Основные физико-химические свойства нефтяных эмульсий, следующие:

➤ Дисперсность эмульсии – это степень раздробленности дисперсной фазы в дисперсионной среде. Дисперсность, определяющая свойства эмульсии, характеризуется тремя величинами:

1) диаметром капелек  $d$ ;

2) обратной величиной диаметра капельки  $D = 1/d$ , называемой обычно дисперсностью;

3) удельной межфазной поверхностью, т. е. отношением суммарной поверхности капель к общему их объему.

Все эти величины между собой взаимосвязаны и выражаются общей формулой:

$$S_{y\partial} = 6/d = 3/r \quad (1.2)$$

Основными параметрами, определяющими степень дисперсности эмульсии или размер капелек воды в нефти, являются скорость потока, величина поверхностного натяжения на границе раздела фаз, а также частота и амплитуда пульсаций (масштаб пульсаций). Исключительно быстро растет степень дисперсности эмульсии после штуцера, который устанавливают обычно перед сепаратором.

➤ Вязкость эмульсии зависит от вязкости самой нефти, температуры, при которой получается эмульсия, количества воды, содержащейся в нефти, степени дисперсности, присутствия механических примесей. Вязкость нефтяных эмульсий не обладает аддитивным свойством, т. е. вязкость эмульсии не равна сумме вязкости нефти и воды ( $\mu_{\text{э}} \neq \mu_{\text{н}} + \mu_{\text{в}}$ ).

С увеличением обводненности до определенного значения вязкость эмульсии возрастает и достигает максимума при критической обводненности, характерной для данного месторождения. При дальнейшем увеличении обводненности вязкость эмульсии резко уменьшается. Критическое значение коэффициента обводнения называется точкой инверсии, при которой происходит обращение фаз, т. е. эмульсия типа «вода в нефти» превращается в эмульсию, типа «нефть в воде». Значение точки инверсии для разных месторождений колеблется от 0,5 до 0,95.

➤ Плотность эмульсии можно рассчитать, если известны плотность нефти и воды, и их содержание в эмульсии, по следующей формуле:

$$P_{\text{э}} = P_{\text{н}}(1 - W) + P_{\text{в}}, \quad (1.3)$$

где  $P_{\text{н}}$  – плотность нефти, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_v$  – плотность воды, кг/м<sup>3</sup>;

$W$  – содержание воды в объемных долях.

➤ Электрические свойства эмульсий.

Экспериментально установлено, что в нефтяных эмульсиях, помещенных в электрическом поле, капельки воды располагаются вдоль его силовых линий, что приводит к резкому увеличению электропроводимости этих эмульсий. Это явление объясняется тем, что капельки воды имеют приблизительно в 40 раз большую диэлектрическую проницаемость, чем капельки нефти ( $\epsilon = 2$ ).

➤ Устойчивость нефтяных эмульсий и их старение. Самым важным показателем для нефтяных эмульсий является их устойчивость (стабильность), т. е. способность в течение определенного времени не разрушаться и не разделяться на нефть и воду. На устойчивость нефтяных эмульсий большое влияние оказывают дисперсность системы; физико-химические свойства эмульгаторов, образующих на поверхности раздела фаз адсорбционные защитные оболочки; температура смешивающихся жидкостей.

Устойчивость эмульсии определяется временем ее существования и выражается формулой:

$$\tau = H/v \quad (1.4)$$

где  $H$  – высота столба эмульсии, см;

$v$  – средняя линейная скорость расслоения эмульсии, см/с (Каштанов, 1985).

### 1.3.2 Прямые эмульсии

Эмульсии прямого типа м/в обладают совершенно другими свойствами, чем эмульсии в/м. если в эмульсиях в/м эмульгаторами, стабилизирующими эмульсию, являются гидрофобные вещества – асфальтены, смолы и другие, то эмульсию м/в стабилизируют гидрофильные вещества - различные мыла, водорастворимые ПАВ и др. поэтому способы разрушения эмульсий в/м совершенно не пригодны для разрушения эмульсий м/в, а деэмульгаторы эмульсии в/м в большинстве случаев являются эмульгаторами эмульсий м/в (Зимон, 2001).

## **1.4 Применение эмульсий в процессах добычи нефти**

### **1.4.1 Буровые растворы**

Буровой раствор – сложная многокомпонентная дисперсная система (суспензия, эмульсия или аэрированная жидкость), в значительной мере определяющая стоимость, технико-экономические показатели и качество строительства скважин. Однако главное – то, что его свойства и режимы течения являются основными управляющими факторами в процессе бурения скважин. Современный роторный и турбинный способ бурения предполагают циркуляцию бурового раствора в скважине – течение от насосов по колонне бурильных труб к забойному двигателю и долоту, а затем обратно от забоя по кольцевому пространству к очистным устройствам и вновь к насосам. На заборе буровой раствор обогащается обломками выбуренной породы, от которой освобождается в очистных устройствах. По технологической необходимости или организационным причинам циркуляция может прерываться, в результате чего раствор остается в покое (Жуховицкий, 1976).

Увеличением глубины скважины повышаются температура и давление, скважина вскрывает горизонты с различными по химической природе флюидами (газ, нефть, пластовая вода), минералогический состав пород также разнообразен, поэтому бурение все больше становится физико-химическим процессом. Этот процесс протекает в среде бурового и цементного растворов, пакерных, буферных и других специальных жидкостей (Рябченко, 1990).

#### **1.4.1.1 Типы буровых растворов**

Существует несколько типов буровых растворов, которые используются при вращательном бурении (Паус, 1973):

##### **➤ Аэрированные и газообразные буровые растворы**

Сжатый воздух или газ можно использовать вместо бурового раствора для циркуляции выбуренной породы из ствола скважины. Пневматические жидкости делятся на три категории: только воздух или газ, аэрированная жидкость или пена. Пневматические буровые работы требуют специального оборудования для обеспечения безопасного управления шламом и пластовыми флюидами, которые

возвращаются на поверхность, а также резервуаров, компрессоров, трубопроводов и клапанов, связанных с газом, используемым для бурения или аэрации бурового раствора или пены. За исключением бурения углеводородных пластов под высоким давлением или нагруженных флюидами пластов, которые требуют флюида высокой плотности для предотвращения проблем с управлением скважиной, использование пневматических флюидов дает несколько преимуществ:

- повышенная скорость бурения ввиду низкого гидростатического давления;
- лучшее сохранение коллекторских свойств продуктивного пласта по сравнению с глинистыми растворами;
- повышенная гидравлическая энерговооруженность турбобура даже при уменьшенной подаче насосов;
- снижение затрат на ликвидацию поглощений. Недостатками аэрированных растворов являются:
  - усложнение технологической схемы буровой и увеличение энергозатрат в связи с установкой компрессоров;
  - необходимость обвязки и герметизации устья скважины;
  - трудность регулирования свойств;
  - повышение коррозионного износа вследствие окислительного действия кислорода воздуха, особенно в минерализованных растворах, которое устраняется добавкой извести;
  - низкое качество образцов керна;
  - снижение гидромониторного эффекта в долотах со стандартными насадками, диаметр которых необходимо уменьшать (Рязанов, 2005).

➤ Буровые растворы на углеводородной основе

Буровые растворы на углеводородной основе (РУО) были разработаны и внедрены в 1960-х годах для решения проблем бурения. В их состав входят дизельное топливо, минеральное масло или малотоксичные линейные олефины

и парафины. Многие типы жидкостей использовались при бурении нефтяных и газовых скважин (Бруй, 2019).

В отечественной и зарубежной практике все более широкое распространение при бурении и особенно при заканчивании скважин получают растворы на углеводородной основе. Рост объемов применения РУО объясняется постоянно возрастающими требованиями к качеству вскрытия продуктивных пластов - наиболее ответственному этапу в цикле строительства скважины. Эта проблема приобретает особую актуальность на поздних стадиях разработки месторождений, при вводе в эксплуатацию малодебитных горизонтов. Особую сложность представляет вскрытие глубокозалегающих горизонтов, так как с глубиной снижаются естественные коллекторские свойства горных пород. Применение в этих условиях буровых растворов на водной основе ведет к ухудшению проницаемости призабойной зоны продуктивного пласта и необходимости большого объема работ по ее очистке и вызову притока нефти в скважину. В ряде случаев это может привести к полному нарушению гидродинамической связи в системе пласт – скважина.

Одна из основных причин ухудшения проницаемости призабойной зоны – проникновение в коллектор фильтрата бурового раствора, имеющего водную основу. Устранение этой причины – одно из основных условий качественного вскрытия. В этих условиях некачественное вскрытие, снижающее естественные коллекторские свойства, приводит в конечном счете к практически полной изоляции пласта от скважины. Показателен в этом отношении анализ качества вскрытия продуктивных пластов, проведенный по действующему фонду скважин Речицкой и Осташковичской площадей, которым установлено, что водная фаза бурового раствора оказывает отрицательное влияние на коллекторские свойства пласта, а устранить это можно при использовании в качестве промывочных жидкостей РУО, фильтрат которых, имея одну природу с насыщающим пласт флюидом, обеспечивает сохранение естественных коллекторских свойств пласта (Троицкий, 2010).

➤ Буровые растворы на водной основе

Буровые растворы на водной основе составляют 80% от общего объема выполняемых буровых работ из-за их экологической природы, и они очень рентабельны по сравнению с синтетическими буровыми растворами или буровыми растворами на нефтяной основе. Этими жидкостями могут быть пресная вода, морская вода, рассол, насыщенный рассол или формиатный рассол. Многие типы растворов на водной основе используются при горизонтальном бурении и бурении с большим отходом от вертикали. Возможность использовать водной раствор и тип его использования зависят от рабочих параметров скважины, которую предстоит пробурить. Растворы на водной основе в отличие от других типов промывочных жидкостей участвуют в следующих процессах: растворение солей, взаимодействие с течением нефти и газа пористой среде, разрушение и диспергирование глины, коррозия стали. Вода наиболее распространенный и важный компонент бурового раствора (Уляшева, 2008).

Преимущества выбора (РУО):

Превосходную стабильность ствола скважины, особенно в сланцевых пластах; образование более тонкой фильтровальной корки, чем фильтровальная корка, полученная с буровым раствором на водной основе; отличная смазка бурильной колонны и скважинного инструмента; проникновение в соляные пласты без слущивания или расширения ямы. Особенно выгодным свойством (РУО) являются их превосходные смазывающие качества. Эти смазывающие свойства позволяют бурение скважин со значительным вертикальным отклонением, что типично для операций морского или глубоководного бурения, или, когда желательна горизонтальная скважина. В таких сильно отклоненных скважинах крутящий момент и сопротивление бурильной колонны представляют собой серьезную проблему, поскольку бурильная труба прилегает к нижней стороне ствола скважины, и риск прихвата трубы высок при использовании растворов на водной основе. Напротив, Буровые растворы на углеводородной основе (РУО) образуют тонкую гладкую фильтровальную корку, которая помогает предотвратить прилипание труб (Шишков, 2001).



Недостатки:

Широкое применение РУО сдерживают: высокая стоимость и дефицитность основных компонентов; пожароопасность; трудность очистки от шлама; трудность проведения электрометрических работ; экологическая вредность.

Буровые растворы (РУО) включают гидрофобно-эмульсионные (ГЭР) и известково-битумные (ИБР) растворы (Тихонов, 1983).

#### 1.4.1.2 Функции эмульгаторов в буровых растворах

Буровые растворы обычно состоят из сырой нефти, воды, тонко взвешенных твердых частиц и эмульгаторов, чтобы придать требуемую плотность и вязкость. Функция эмульгаторов в буровых растворах на углеводородной основе заключается в придании маслу слабой прочности геля и в эмульгировании воды в масле. Их присутствие также приводит к эмульгированию дополнительной воды, которая собирается во время буровых работ и способствует образованию стабильной эмульсии (Городнов, 1985). Наиболее часто используемые эмульгаторы в растворах на основе углеводов являются эфиры жирных кислот и многоатомных спиртов или эфироспиртов.

Стабилизаторы обратных эмульсий должны снижать межфазное натяжение до нескольких или даже десяти миллионов на метр при сохранении растворимости в углеводородной среде без заметного диспергирования в дистиллированной воде (Минаева, 2013).

#### 1.4.2 Композиции нефтевытесняющего действия

Для осуществления химического заводнения нужны поверхностно-активные вещества, способные образовывать микроэмульсию с пластовым флюидом. Микроэмульсии состоят из сложных многосоставных, на макроскопическом уровне гомогенные, термодинамически устойчивые и высокодинамичные системы с малым размером капель (10–200 нм). Они образованы отдельными доменами воды и масла, которые разделены слоем поверхностно-активным веществом, которое может уменьшать поверхностно-активное натяжение на границе раздела двух фаз, за счет чего стабилизируя МЭ.

Под масло принимаю органическую жидкость, малорастворимую в воде. В роли ПАВ применяют соединения, одновременно содержащие полярную гидрофильную «голову», направленную в воду, и углеводородный гидрофобный радикал, повернутый в сторону масла.

Уменьшение поверхностного натяжения на линии контакта нефти с пластовой водой и поверхностью гонной поры и усовершенствование смачиваемости пластовой водой поверхностей горной породы приводит к наибольшей степени вытеснения нефти из горной породы. Для решения данных задач применяют ПАВ, который добавляют в закачиваемую пластовую воду.

Различные параметры, такие как активность поверхности ПАВ, пространственная конфигурация пор, доля остаточной нефти, уровень расположения нефти в области заполненной водой и другие влияют на степень вытеснения нефти из пластов используя ПАВ (Желтов, 1998).

Очень часто возникает сорбция ПАВ на поверхности горной породы и углеродных веществ, а также техники, проявляющая весомое воздействие на технологию добычи нефти из пластов, потому что для действенного вытеснения нужно закачивать огромные количества водных растворов ПАВ. Продуктивность довытеснения остаточной нефти с применением этого метода варьируется от 15 до 40%.

Для снижения вязкости добываемых нефтей и водонефтяных эмульсий используют и разрабатывают многофункциональные реагенты, а именно, композиционные материалы на основе синтетических ПАВ с добавлением активных добавок, так как они обладают различными полезными свойствами (эмульгирующими и деэмульгирующими) (Шерстнев, 1988).

Минусом такого способа является увеличенная адсорбция используемых химических реагентов на породе, низкая способность к биоразложению неионогенных ПАВ и увеличенная способность к загрязнению окружающей среды. При применении вышеуказанного метода эффективность доизвлечения остаточной нефти не превышает 20% (Михайлов, 1992). Анализируя результативность используемых ПАВ, обсуждают, прежде всего, эффективное

уменьшение межфазного натяжения, о гидрофилизации породы и преобразовании реологических параметров (Сладовская, 2010).

Информации, затрагивающей изменения структурно-группового состава под влиянием ПАВ, в литературных источниках почти не освещается. В статье (Шерстюк, 2011).

проиллюстрировано, что влияние композиций на основе ПАВ вместе с паротепловым влиянием на пласт способствует к повышению содержания нафтеновых углеводородов, гетероорганических соединений. Изучения влияния добавок ПАВ на преобразования состава нефти подразумевает отдельный случай и не рекомендуют механизмов воздействия разных химических реагентов на физико-химические свойства (оптические свойства, агрегативную устойчивость) и состав нефтей.

1. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) увеличивают результативность доотмыва нефти от горных пород специальным флюидом, более того уменьшается межфазное натяжение приблизительно в 105 раз на линии разделения вытесняющего флюида с нефтяной фазой преобразованию смачиваемости поверхности пористой области коллектора (Фомкин, 2015).

Капиллярные силы, образованные сообщающимися порами, обуславливают влияние межфазного натяжения на нефтедобычу. Капилляры в порах образуют некую сеть, выступающую в роли диаметра, за счёт чего такая сеть формирует межзерновое пространство в коллекторе. В отдельных капиллярах межфазное натяжение, диаметр капилляра и краевой угол вызывают капиллярный эффект. В порах же на капиллярную силу оказывают влияние уровень насыщения среды, смачивающая и несмачивающая фаза.

Породы, обладающие малой проницаемостью и образованные мелкими зёрнами, описываются большим давлением капилляров, которое иногда описывается, как возможность горной породы вбирать в себя смачивающую фазу или замещать несмачивающую.

Существуют так называемые «капиллярные ловушки» — это мелкие сосуды в горных породах, в которых расположена тяжело извлекаемая нефть. Данную нефть почти невозможно вытеснить водой без добавления в нее поверхностно-активных веществ (Хлебников, 2005).

Влияние ПАВ обуславливается уменьшением угла смачивания, за счёт чего увеличивается намокаемость воды и снижается радиус кривизны капли нефти, более того капля нефти разрушается в области присутствия ПАВ.

И как итог ПАВ способно легко вытеснить нефть из «капиллярной ловушки», за счет этого нефть просто вымывается водой.

Нужно отметить, что использование раствора ПАВ с малой концентрацией в высокопроницаемых промытых зонах способно не приводить к возрастанию коэффициента охвата, а снизить этот коэффициент.

Это сопряжено с уменьшением вязкости вытесняющего флюида и повышением его подвижности, за счет этого упрощает его перемещение по высокопроницаемой зоне, в которой нефть уже была отмыта ранее, то есть формируется водный язык.

**ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Глава удалена автором**

### **ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

**Глава удалена автором**

**Глава удалена автором**

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Arora P., Singh R., Seshadri G., Kumar Tyagi A. Synthesis, Properties and Applications of Anionic Phosphate Ester Surfactants: A Review // *Tenside Surfactants Detergents*. 2018. Vol. 55, No. 4, 266-272 p.
2. Boenig I. A. *Crutchfield encyclopedia of chemical technology* // Wiley. 1982. v. 17, 518 p.
3. Candace I.F. Emulsion polymerization using switchable surfactants. A thesis submitted to the Graduate Program in Chemistry in conformity with the requirements for the Degree of Master of Science. Queen's University Kingston, Ontario, Canada, 2011.
4. Dufour A., Thiébaud D., Ligiero L., Loriau M., Vial J. Chromatographic behavior, and characterization of polydisperse surfactants using Ultra-High Performance Liquid Chromatography hyphenated to High-Resolution Mass Spectrometry // *Journal of Chromatography A*. 2020. Vol. 1614. 460731.
5. Heusch R. Hydratkomplexe in wäßrigen Tensidsystemen // *Naturwissenschaften*. 1992. № 10. Pp. 450–456.
6. K. J. Lissant. *Emulsion and Emulsion Technology* (Marcel Dekker) – New York, 1974.
7. Kurosaki, T. and Manb, A.: Method for producing a phosphoric monoester, US Patent 4350645, (1982).
8. Lagaly G., Schulz O., Zimehl R. *Dispersionen und Emulsionen. Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale. Mit einem historischen Beitrag über Kolloidwissenschaftler von Klaus Beneke*. Steinkopff Verlag, Darmstadt, Germany, 1997. – 560 p
9. O'Lenick Jr AJ, Parkinson JK. Phosphate esters: chemistry and properties. *Surfactants*. 1995;27 (11):17–20
10. P. E. Slade: *Handbook of fiber finish technology*, gulf research associate 295 (1997).



11. Reiersen R.L., R. Crooks, A. Gabbianelli and S. Warburton, Phosphate Esters: A Natural for Personal Care and cosmetic Applications, Cosmetic Science Technology 2006, T4 International, Hertfordshire, UK, p. 267–274.
12. Tadashi, H., Method for producing copolymerizable compound containing functional groups of phosphoric acid, US 3686371 A, 1972.
13. Tharwat, F., Tadros. 2013. Emulsion Formation, Stability, and Rheology. Emulsion Formation and Stability, Chapter 1, 1–75.
14. Williamson, S. C.: Cleansing compositions comprising ethoxylated alcohol monoesters of phosphoric acid, U.S. Patent 4493782 (1985).
15. АС 414268 Способ получения смеси моно- и диалкиловых эфиров фосфорной кислоты / Титаренко Ю. Г., Васякина Л. А., Сохадзе Л. А., Щербак В. П. – Москва: Изд.№549, 1974.
16. Бруй Л. К., Шемлей Н. В., Атвиновская Т. В. Буровые и тампонажные растворы практикум. 2019. – 56 с.
17. Гельфман М.И., Ковалевич О. В., Юстратов В. П. Коллоидная химия – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 336 с.
18. Городнов В.Д. Буровые растворы. -М.: Недра, 1985. – 206 с.
19. Желтов Ю. П. Разработка нефтяных месторождений / Ю. П. Желтов – М.: Недра, 1998. – 365 с.
20. Жуховицкий С.Ю. Промывочные жидкости в бурении Недр, 1976г. — 200 с
21. Заводовский А.Г. Исследование поверхностного натяжения методом вращающейся капли. 2019, с. 23–28.
22. Зимон, А.Д. Коллоидная химия: учебник для вузов / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. – М.: Химия, 2001.
23. Каштанов А. А., Жуков С. С. Оператор обезвоживающей и обессоливающей —м.: недра, 1985. – 292 с.
24. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ применение / Под. ред. Л. П. Зайченко. СПб.: Профессия. 2004. – 43 с.

25. Минаева Е. В. Влияние природы эмульгатора на стабильность обратной эмульсии при строительстве скважины с зарезкой боковых стволов, 2013. – 117 стр.
26. Михайлов Н. Н. Остаточное нефтенасыщение разрабатываемых пластов / Н. Н. Михайлов – М.: Недра, 1992. - 270 с.
27. Мубаракова Л. Р., Будников Г.К. Хроматографические методы в анализе продуктов бытовой химии и косметических средств на содержание ПАВ. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018;84(5):5-13
28. Николаев П. В. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств: учеб. пособие / П. В. Николаев, Н. А. Козлов, С. Н. Петрова; иван. гос. хим.-технол. ун-т. –иваново, 2007. – 116 с.
29. Паус К. Ф. Буровые растворы. Изд. 2-е, переработанное, дополненное. М., «Надра», 1973. – 304 с.
30. Пурдела Д., Вылчану р. химия органических соединений фосфора. 1972. – 725 с.
31. РД 39-3-1273-85 Руководство по тестированию химических реагентов для обработки призабойной зоны пласта добывающих и нагнетательных скважин. – Москва: ОНТИ, 1986.
32. Рябченко В. И. Управление свойствами буровых растворов. - М.: Недра, 1990. – 230 с.
33. Рязанов Я. А. энциклопедия по буровым растворам, 2005. –275 с.
34. Сладовская О. Ю. Применение коллоидных систем для увеличения нефтеотдачи пластов / О. Ю. Сладовская, Н. Ю.Башкирцева, Д. А Куряшов и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 10. – С. 585-591.
35. Тихонов В.И.,Хейфец И.Б.Гидрофобно-эмульсионные буровые растворы // М., Недра. 1983. –167 с.
36. Токунов В. И., Хейфец И Б. Гидрофобно-эмульсионные буровые растворы, М. Недра, 1983, – 107 с.

37. Троицкий, В.Н. Буровые растворы на углеводородной основе с применением орган бентонита / В.Н. Троицкий, А.М. Файнштейн // Бурение и нефть. – 2010. – №3.

38. Уляшева, Н.М. Технология буровых жидкостей [Текст]: учеб. пособие; в 2 ч.; ч. 1 / Н. М. Уляшева. – Ухта: УГТУ, 2008. – 164 с.

39. Фомкин А.В. Тенденции применения технологий повышения эффективности нефтеизвлечения / А. В. Фомкин, С. А. Жданов // Технологии нефти и газа. – №5. – 2015. – С. 31-35.

40. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов. – м.: химия, 1988. – 464 с.

41. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982, (3 изд. - 2004).

42. Хлебников В.Н. Коллоидно-химические процессы в технологиях повышения нефтеотдач: дис... д-ра тех. наук: 02.00.11 / Хлебников Владимир Николаевич. – Казань, 2005. – 277 с.

43. Шерман Ф. (Ред.) Эмульсии. Л.: Химия, 1972. – 448 с.

44. Шерстнев Н. М. Применение композиций ПАВ при эксплуатации скважин / Н. М. Шерстнев, Л. М. Гурвич, И. Г. Булина и др. – М.: Недра, 1988. – 184 с.

45. Шерстюк С.Н. Изменение состава и свойств высоковязких нефтей Усинского месторождения при использовании физико-химических методов увеличения нефтеотдачи: Диссертация кандидата химических наук: 02.00.13 / Шерстюк Сергей Николаевич. – Томск, 2011. – 126 с.

46. Шишков, С.Н. Экологические и технологические аспекты применения эмульсионных буровых растворов на углеводородной основе / С.Н.Шишков // Новые технологии, технические средства и материалы в области промывки при бурении и ремонте нефтяных и газовых скважин. – Краснодар. - 2001. – С. 29–40.

47. Яновский В.А. Синтез и исследование свойств эмульгаторов обратных эмульсий на основе производных кислот дистиллята таллового масла и этан

оламинов/ В.А. Яновский, Р.А. Чуркин, М.О. Андропов, Н.И. Косова // Вестник  
Томского государственного университета. — 2013. — № 370. — С. 194–199.