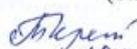


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ
ЗАИМСТВОВАНИЯ
Заведующий кафедрой
(д.х.н., профессор)

 Кремлева Т.А.
18 июня 2019 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

(магистерская диссертация)

СВОЙСТВА ВОДОНЕФТЯНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОВЯЗКИХ
НЕФТЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

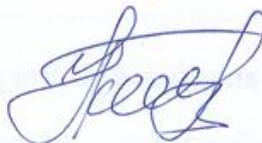
Магистерская программа «04.04.01 «Химия: Химия нефти и экологическая
безопасность»

Выполнил (а) работу
Студент (ка) 2 курса
очной формы обучения



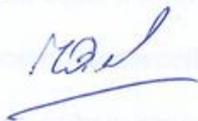
Мейер
Роман
Владимирович

Научный руководитель:
(к.х.н., доцент)



Томчук
Наталья
Николаевна

Рецензент
(старший эксперт отдела
экспертов ООО «ТННЦ»,
к.т.н.)



Земцов
Юрий
Васильевич

г. Тюмень, 2019

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1. Водонефтяные дисперсные системы и их свойства.....	6
1.2. Основные типы водонефтяных дисперсных систем.....	7
1.3. Стабилизация водонефтяных систем	8
1.4. Нефтяные природные стабилизаторы водонефтяных систем	11
1.5. Смолисто-асфальтеновые компоненты нефти.....	13
1.6. Влияние химического состава пластовых вод на формирование и стабильность водонефтяных эмульсий	16
1.7. Дисперсность водонефтяных систем.....	18
1.8. Реологические свойства водонефтяных систем	20
1.9. Структурно-механические свойства аномально вязких нефтей.....	24
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	27
2.1. Используемые реагенты и оборудование.....	27
2.2. Методика определения содержания воды в пробах нефти	28
2.3. Методика определения плотности, кинематической и динамической вязкости нефти	29
2.4. Методика определения температуры застывания проб нефти	30
2.5. Методика определения содержания серы в пробах нефти.....	31
2.6. Методика определения механических примесей	33
2.7. Методика определения содержания асфальтенов и смол в нефти.....	35
2.8. Методика приготовления водонефтяной дисперсной системы.....	37
2.9. Методика определения электростабильности водонефтяных систем	37

2.10. Методика определения реологических параметров эмульсии	38
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	41
3.1. Геолого-физическая характеристика юрских пластов.....	41
3.2. Результаты определения плотности и вязкости нефтей	41
3.3. Определение содержания асфальтенов и смол в пробах нефти	43
3.4. Результаты определения содержания серы в пробах нефти	44
3.5. Зависимость температуры застывания нефти от содержания в них парафинов	47
3.6. Определение содержания механических примесей в пробах нефти.	49
3.7. Взаимосвязь параметров состава и свойств нефти месторождений Западной Сибири	50
3.8. Результаты определения электростабильности водонефтяных систем	51
3.9. Результаты определения реологических параметров эмульсий.....	53
ВЫВОДЫ	59
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	60

ВВЕДЕНИЕ

Нефти юрских отложений месторождений Западной Сибири в основном относятся к классу маловязких и средневязких нефтей. В то же время для отдельных объектов группы Ю фиксируются и более высокие значения вязкости. Разработка таких залежей может сопровождаться проявлением ряда негативных факторов, влияющих на процесс добычи нефти. К ним относятся образование водонефтяных эмульсий и отложение тяжелых компонентов нефти - асфальтосмолопарафиновых отложений. При этом выпадение АСПО приводит к изменению состава и свойств товарной нефти.

Некоторые вопросы изучения пространственных и временных изменений физико-химических свойств высоковязких нефтей изложены в ряде работ, например, [1-3], большинство из которых опубликовано в малодоступных изданиях.

Согласно литературным данным, в АСПО концентрируются полярные природные ПАВ нефти, повышающие прочность их сцепления с металлическими поверхностями и облегчающие проникновение вглубь зазоров, трещин на поверхностях нефтепромыслового оборудования. Кроме того, природные ПАВ являются стабилизаторами водонефтяных эмульсий. Они способствуют образованию структурно-механического барьера на поверхности глобул воды и препятствуют их коалесценции, затрудняют разрушение эмульсии с образованием макрофаз [4]. В связи с этим образуются стабильные эмульсии.

Целью моей выпускной квалификационной работы является исследование способности нефтей Юрских отложений Западной Сибири к самопроизвольному образованию водонефтяных систем повышенной вязкости.

На данном этапе работы поставленными задачами являются:

1. Выбор поверхностных проб нефти объектов группы Ю Западной Сибири с повышенными вязкостными характеристиками.
2. Определение физико-химических показателей проб нефти (определение плотности, кинематической и динамической вязкости; содержания воды в нефти;

температуры застывания; определение содержания серы; процентного содержания асфальтенов и смол; определение механических примесей).

3. Приготовление водонефтяных систем и оценка их стабильности.
4. Определение реологических параметров устойчивых водонефтяных систем.
5. Анализ взаимосвязи аномальных свойств нефтей пластов группы Ю и водонефтяных эмульсий на их основе.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Водонефтяные дисперсные системы и их свойства

Процессы, связанные с добыванием, сбором, подготавливанием и транспортировкой нефтепродуктов – это ключевые техпроцессы. Качество подготовки нефтяного сырья в мессах его добычи воздействует на эффективную и надежную работу нефтепровода. Перекачивание вместе с нефтяным сырьем еще и эмульгированных водяных глобул, равно как и частиц различных примесей, даже в размере 1-2 процентов от всего объема сырья, способно существенно снизить качество нефтесырья, которое добывается, и как следствие, удорожанию стоимости продуктов, получаемых из него [5]. Кроме того, такое явление негативно сказывается на работе оборудования, повышая его коррозию, снижая трубопроводную пропускную способность и повышая риск появления на нем прорывов. Имеется огромное число трудов, в которых проводится изучение механизмов разрушения эмульсий водонефтяной системы, а также нахождение действенных методов их расслоения. Увеличенный тепловой и энергетический расход, а также затрат на приобретение реагентов деэмульгаторов служат веским основанием завышенных производственных расходов и значительного роста стоимости сырой нефти [6]. Расслаивание водонефтяной системы позволяет обеспечить улучшение характеристик сырой нефти, и соответственно, производимых из нее нефтепродуктов, а также продлить жизнь установок, предназначенных для нефтепереработки [7].

Общеизвестно, что объем нефти с пластовой водой, которая добывается с ней, постоянно растет в соответствии со сроком эксплуатации ее места добычи. Явление обводненности нефтеносных пластов в месте залежей нефти несет существенные трудности механизацию технологического процесса нефтедобычи, сбора и подготовки нефти к реализации [8].

Нефтяное сырье три раза перемешивается с водой, получая на выходе водонефтяную систему:

- при фильтрации обводненной нефти через пористые структуры нефтеносных слоев;
- при выходе с большой скоростью из скважины вместе с сопутствующей ей пластовой водой;
- в процессе обессоливания, т.е. промывки пресной водой для удаления солей.

Длительность эксплуатации места добычи нефти влияет на объем добычи нефтяного сырья, а именно повышает риск появления эмульсии. Это приносит существенные трудности к механизированному процессу технологии нефтедобычи, а также доведения нефтяного сырья до товарного состояния. Такие трудности связываются с формированием в скваженных стволах водонефтяных систем, которые обладают повышенной вязкостью и стойки к разрушению. Завышенные теплорасходы, затраны энергии и реагентов, направленных на деэмульгацию, значительная цена установок, призванных бороться с эмульгацией, служат основанием для существенных производственных затрат и повышения стоимости барреля нефти [9].

Тем не менее, внедрение передовых технологических процессов, направленных на борьбу с эмульсиями, вынуждают осуществлять постоянные научные и технические разработки, которые призваны разрушать эмульсии еще на стадии добычи и транспортировки [10].

1.2. Основные типы водонефтяных дисперсных систем

Одновременное поднятие жидкостей, находящихся в нефтеносных пластах по скважинам осуществляться параллельно с их перемешиванием и диспергированием в насосах. Тщательное смешивание таких жидкостей в работающих элементах насосов и последующие за этим адсорбционные процессы в рамках стабилизаторов природного характера на поверхности между фазами ведет к формированию на скважинных устьях агрегатно-устойчивых эмульсий обладающих высоким уровнем дисперсности и имеющие обратно направленный тип [11].

К обратной эмульсии относится вода в нефти. Диапазон ее охвата представлен системами эмульсий от разбавленного типа до типов высокой концентрации. В подобного типа эмульсионных соединениях содержание воды может составлять до 90-95 процентов объема нефти. Характеристики систем нефти данной группировки значительно воздействуют на технологию нефтедобычи, предпочтение технологических систем и оборудования по нефтяной деэмульсации [12].

Прямые эмульсии, которые представляют собой нефть в воде, формируются при разложении эмульсионных соединений обратного типа, другими словами при нефтяной деэмульсации, а при наличии явления обводнения залежей нести в условиях пониженной минерализации расположенных в пласте воды и нефтесырья. Подобные эмульсионные соединения имеют пониженные показатели вязкости и системной устойчивости.

Тип эмульсии определяется свойствами ее среды дисперсии. Эмульсия по типу нефть в воде произвольно перемешиваются с водой и имеют повышенную способность к проведению через себя электричества. Эмульсии другого типа перемешиваются исключительно с жидкостью углеводородного происхождения и не имеют ярко выраженной способности к проведению через себя электричества [13].

Базовой основой процесса предварительной подготовки рассматриваемых эмульсий обоих типов служит уменьшение их устойчивости. В соответствии с типом эмульсий и ее стабилизационного механизма используются определенные методы разрушения таких систем [14].

1.3. Стабилизация водонефтяных систем

Водонефтяная система формируется в следствие двух взаимоисключающих процессов: размельчения и коалесценции капелек дисперсной фазы [15]. По природной составляющей эмульсия – система, не обладающая термодинамической устойчивостью. Это ведет к укрупнению капель в состоянии покоя и расслоение эмульсионного раствора. Скорость протекания данного процесса обратно пропорциональна устойчивости

эмульсионного раствора, т.е. чем быстрее происходит процесс, тем раствор менее устойчив [16].

В рамках оценивания устойчивости эмульсионных смесей нефти выделяются такие типы устойчивости, как агрегативная и кинетическая. Агрегативная представляет собой способность глобул фазы дисперсии в случае столкновения между собой или границей фазного раздела не терять первоначальной величины. Кинетическая представляет собой системную способность к противодействию процессам оседания или всплывания элементов фазы дисперсии. Имеется несколько теорий, которыми объясняется систем эмульсии:

- структурно-механического барьера;
- сольватная теория,
- эффект Гиббса-Марангони,
- расклинивающего давления,
- двойного электрического слоя.

Факторы энергетического характера, направленные на обеспечение стабилизационных процессов в эмульсии четко проявляют себя при снижении толщины пленок среды дисперсии. Наряду с этим имеют место отдельные снижения размера адсорбции ПАВ и, следующее за ним, повышение величины натяжения пленок между фазами, что ведет к появлению давления в таких плёнках. Это оказывает противодействие их дальнейшему утоньшению [17]. Так проявляет себя эффект Гиббса - Марангони. Такой фактор стабилизации считается кинетическим, в силу того, что обеспечение равновесия ПАВ адсорбционного типа в рамках его воздействия на стабилизационный процесс снижается [18].

Агрегативная устойчивость в соответствии с теоретическими основами двойного электрического слоя связывает эмульсии с формированием на внешней глобульной поверхности двойного электрического слоя, определяющего появление энергетической преграды, мешающей минимально возможному

сближению глобул, поскольку может начаться действие интенсивных молекулярных сил притяжения [19].

В соответствии с сольватными теоретическими основами поясняется зависимость повышенного уровня устойчивости агрегата от формирования на глобульной поверхности весьма значительного сольватного слоя, который состоит из молекулярных составляющих среды дисперсии. Подобного рода сольватная оболочка снижает риск слипания частиц в случае их взаимного удара, как благодаря своим свойствам упругости, так и благодаря отсутствию поверхностной напряженности на рубежах данного слоя. Тем не менее, в соответствии с данной теорией устойчивость воды (эмульсионных полярных систем) в масле (неполярных средах), нельзя обосновать благодаря формированию сольватных оболочек, поскольку сроднение молекулярных частиц в этих системах минимально [20].

Для понимания устойчивости тонких прослоек среды дисперсий между сдвигающимися каплями фазы дисперсии необходимо воспользоваться теорией давления расклинивающего характера – препятствия с точки зрения энергетики, которое мешает процессу, делающему жидкостные пленки еще тоньше. Взаимодействие возникает при наличии дополнительной силы или расклинивающего давления, направленного под прямым углом к плоскости жидкой пленки. Появление расклинивающего давления с утоньшением пленки — результат образования адсорбционных слоев стабилизатора [21]. Данные исследования объединяют общие представления теорий стабилизации дисперсных систем двойными электрическими слоями, сольватной теорией и убедительно доказывают наличие на границе раздела фаз нефть - вода мощных надмолекулярных адсорбционных слоев, т.е. существование структурно - механического барьера.

Структурно-механический фактор стабилизации, по П.А. Ребиндеру, возникает при образовании на межфазной границе полимолекулярных защитных слоев из мицеллообразующих ПАВ, высокомолекулярных соединений, а иногда и тонких сплошных или дискретных фазовых пленок [22]. Межфазный

защитный слой обладает способностью сопротивляться деформациям и разрушению, достаточной подвижностью для восстановления после возникших в нем дефектов. Структурно-механический барьер является комплексным фактором стабилизации, который включает термодинамическую, кинетическую и структурные составляющие [23].

Различия в кинетической устойчивости нефтяных эмульсий связаны с разностью плотностей нефти и воды, а также вязкостью нефти, агрегативная же устойчивость обусловлена наличием природных поверхностно-активных веществ. Таким образом, основными факторами, определяющими устойчивость водонефтяных эмульсий, являются дисперсность, вязкость, электрические свойства, концентрация и тип природных эмульгаторов [24].

1.4. Нефтяные природные стабилизаторы водонефтяных систем

Стабилизация водонефтяных систем - это процесс, обладающий динамикой, определяющийся законами соперничающей адсорбции на эмульсионных каплях многообразных вещественных соединениях такого типа. Изначально протекание этого процесса имеет довольно высокую скорость, а затем замедляется в соответствии с наполняемостью свободной капельной поверхностью, на которой способна происходить реакция адсорбции веществ эмульгации с последующим ее замедлением.

Существенная доля стабилизаторов нефти натурального происхождения причисляются к поверхностным активным веществам (далее – ПАВ). Структурная особенность эмульгаторов заключается в их дифильности. Другими словами данные вещества включают в себя группы ионогенов (полярной) и радикала углеводорода. Первая группа определяет родственную связь эмульгатора с водой. Углеводороды схожи с углеводородными веществами в жидком состоянии. Соотносимость величины обеих групп определяет устойчивость эмульсий [25].

В работах Н.Н.Серб-Сербиной, А.М.Смирновой, Б.П.Тонкошурова, В.Г.Беньковского, М.З.Мавлютовой, А.Г.Гобжилы и др. показано, что состав защитных слоев нефтяных эмульсий имеет существенные различия. Кроме

основных стабилизаторов — асфальтенов и смол, в них входят: соли нафтеновых кислот и тяжелых металлов; микрокристаллы парафина и твердые частицы минеральных суспензий с поверхностью, модифицированной полярными компонентами нефти [26].

Нафтеновые и жирные кислоты, а также смолы способствуют интенсивному диспергированию системы и при адсорбции на границе фаз создают неструктурированные адсорбционные слои. Для высокопарафинистых нефтей основными стабилизаторами являются микрокристаллы парафина и церезина. Асфальтены при этом образуют структурированные слои, которые обеспечивают высокую стабилизацию эмульсий. Твердые вещества минерального и органического характера, благодаря их избирательному смачиванию фазами, прилипают к каплям и образуют прочные слои [27].

Таким образом, органическую часть стабилизатора можно рассматривать как систему, состоящую из трех основных фракций: парафиновых углеводородов (ПУ), смол (С) и асфальтенов (А). В зависимости от соотношения $(С+А)/ПУ$, суммарного содержания основных компонентов стабилизирующего слоя и содержания ПУ стабилизаторы нефтяных эмульсий могут быть подразделены на следующие типы: асфальтеновый - $(С+А)/ПУ > 1,0$; парафиновый - $(С+А)/ПУ < 1,0$; смешанный - $(С+А)/ПУ \sim 1,0$ (0,8-1,2).

В зависимости от природы эмульгатора нефтяные эмульсии значительно отличаются по своей стабильности. Поэтому изучение природы эмульгатора, его физико-химических свойств является одним из путей поиска рациональных методов разрушения эмульсий [28]. Известны работы, в которых выделение эмульгаторов проводили по методу Беньковского, основанного на неоднократной промывке эмульсии петролейным эфиром, что приводит к изменению состава выделяемых компонентов. Позднее группа авторов предложила усовершенствованную методику Беньковского, которая заключалась в том, что перед промывкой петролейным эфиром эмульсию центрифугировали [29]. После центрифугирования концентрированную эмульсию 3 раза отмывали петролейным эфиром, как и в методе Беньковского.

Полученную смесь кипятили, при этом выделялся стабилизатор в виде суспензии. Подобная методика в результате достаточно жестких методов выделения не позволяет точно идентифицировать компоненты, входящие в состав эмульгатора, что связано с потерей нативности выделяемых нефтяных концентратов [30].

Образование устойчивого промежуточного слоя на границе раздела фаз в аппаратах подготовки нефти приводит к нарушению технологического режима деэмульсации, ухудшению качества товарной нефти и т.д. Однако в настоящее время существуют работы, позволяющие определить содержание природных стабилизаторов в составе промежуточного слоя с целью разработки способов деэмульгирования. По этой методике разделение на органическую и неорганическую части промежуточного слоя осуществляли центрифугированием. Однако в связи с тем, что промежуточные слои отбирались непосредственно с установок по подготовке нефти, в их составе отмечено высокое содержание стабилизаторов техногенного происхождения, а именно реагентов-деэмульгаторов. Присутствие деэмульгаторов, имеющих в своем составе гидрофобные высокомолекулярные ПАВ - блоксополимеры окисей этилена и пропилена, оказывает значительное влияние на состав и свойства смолисто-асфальтеновых веществ, как природных нефтяных эмульгаторов [31].

1.5. Смолисто-асфальтеновые компоненты нефти

Смолисто-асфальтеновые вещества представляют собой неуглеводородные высокомолекулярные компоненты нефти. Провести четкую границу между смолами и асфальтенами сложно из-за близости их элементного состава и сходства в структуре углеродного скелета [32].

Смолы и асфальтены являются наиболее полярными составными частями нефти, что обусловлено наличием гетероатомов и функциональных групп. Существенный вклад в поверхностную активность асфальтенов и смол вносят фенолгидроксильные и карбоксильные группы. Таким образом, смолы и

асфальтены представляют собой непрерывный ряд разнообразных трудноразделимых высокомолекулярных соединений гибридного строения.

К смолам можно отнести растворимые в углеводородах высокомолекулярные гетероциклические соединения нефти, обладающие значительной полидисперсностью. Основной структуры их молекул является плоская конденсированная поликарбоциклическая сетка, состоящая преимущественно из бензольных колец. В этой структурной сетке могут содержаться нафтеновые и гетероциклические кольца, количество и положение которых в конденсированной системе зависит от химической природы исходной нефти. Молекулы смол являются структурными блоками, из которых в результате реакций дегидрогенизации и конденсации строятся молекулы асфальтенов. При переходе от смол к асфальтенам нарастает ароматичность и соответственно снижается доля нафтенового и алифатического углерода, а также происходит увеличение числа парафиновых цепей при резком сокращении их длины [33].

Асфальтенами являются нерастворимые в алканах, относительно сформированные гетероциклические соединения нефти, имеющие такие значениямолекулярной массы, степени ароматичности, которые приводят к значительному межмолекулярному взаимодействию, способствующему образованию надмолекулярных структур [34]. Молекулы асфальтенов отличаются от смол высокими молекулярными массами, низким содержанием водорода и более высоким содержанием углерода и конденсированных ароматических структур.

Существует несколько возможных вариантов построения мицеллы нефтяной коллоидной системы, учитывающей полидисперсность асфальтеновой фазы [35]. В большинстве случаев описывается модель мицеллы с плоским многослойным строением асфальтенового ядра. Согласно пачечно-блочной модели структура асфальтенов характеризуется хорошо организованными полициклическими системами - двумерными дискообразными слоями. Эти системы соответствуют переконденсированнымполиядерным ароматическим

структурам, состоящим из 7 — 18 колец. Полиядерные пластины ассоциируются в кристаллоподобные образования (пачки), состоящие из 5-6 слоев [36].

Для ряда нефтей на основании экспериментальных данных, как наиболее вероятная, была предложена модель нефтяной мицеллы, имеющая сферическую форму асфальтеновых агрегатов. В сферически-симметричной модели ассоциат представляет собой частицу сферическо-симметричной формы, парамагнитное ядро которой окружено оболочками из диамагнитных молекул, располагающихся от ядра к периферии с уменьшением их потенциалов парного взаимодействия [37]. Вокруг парамагнитного ядра послойно группируются ароматические, нафтеновые и парафиновые углеводороды.

Благодаря своим свойствам смолисто-асфальтеновые вещества образуют структурированные слои, которые обеспечивают высокую стабилизацию эмульсий. При рассмотрении прочности межфазных пленок, сформированных из асфальтенов и смол, было установлено, что стабилизирующие свойства асфальтенов в водонефтяных эмульсиях сильно зависят от их концентрации и коллоидно-дисперсного состояния. При этом действие асфальтенов определяется в первую очередь их способностью к самоассоциации. В свою очередь (рис. 1), молекулярные агрегаты асфальтенов стабилизируются защитными слоями сольватированных молекул смол [38].

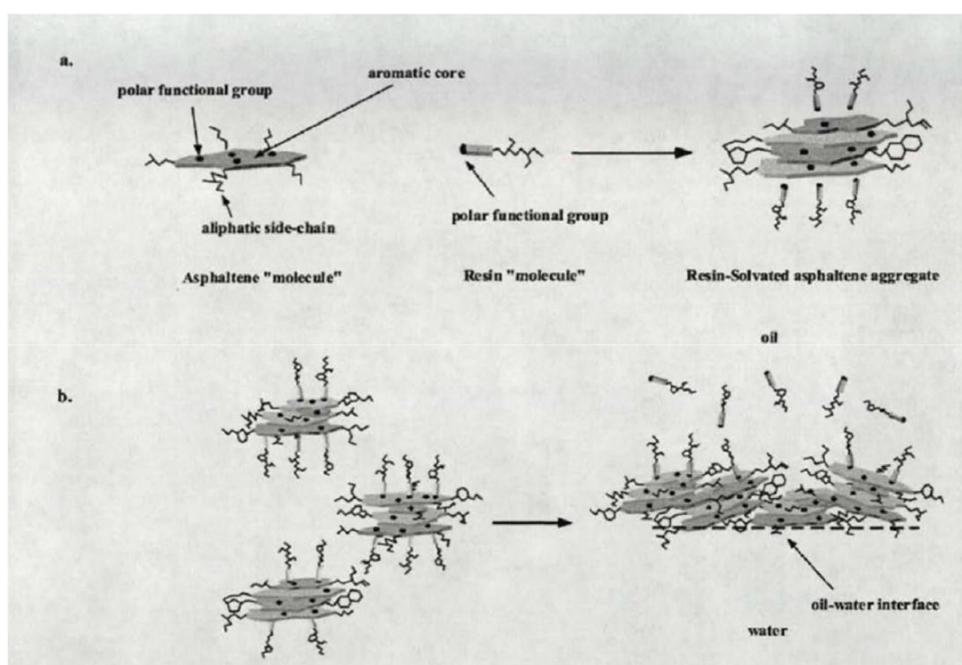


Рисунок 1. (а) Ассоциация смол-асфальтенов с образованием коллоидных агрегатов. (б) Коллоидные агрегаты смол-асфальтенов формируют межфазную пленку на границе раздела фаз нефть - вода.

Не смотря на большое количество проводившихся ранее исследований, все еще недостаточно изучены физико-химические механизмы формирования внутренних структур эмульсий. В работах И.Н. Евдокимова с соавторами было показано, что стабилизация эмульсий определяется величиной температуры формирования этих жидких сред и связана со структурными превращениями в молекулярной системе асфальтены/смолы, имеющими характер фазового перехода. Другой возможный фазовый переход связан с изменением структуры самих молекулярных агрегатов асфальтенов, приводящим к скачкообразному снижению их поверхностной энергии. Эти агрегаты служат связующим материалом в пространственных надмолекулярных структурах, содержащих микрокристаллы парафинов, то есть в определенных условиях возможны фазовые переходы, связанные со структурными превращениями в молекулярной системе асфальтены – смолы [39].

1.6. Влияние химического состава пластовых вод на формирование и стабильность водонефтяных эмульсий

Устойчивость нефтяных эмульсий, зависит в значительной степени не только от дисперсности и механической прочности оболочек, от плотности и вязкости нефти, от состава, количества и минерализации пластовой воды, а также от окислительных, конденсационных процессов, происходящих в нефти и пластовой воде в связи с изменением термодинамических условий [40].

Состав пластовых вод, извлекаемых вместе с нефтью, чрезвычайно разнообразен и зависит от состава исходных захороненных вод (морские, речные, озерные), литологического состава пород коллектора, истории образования водоносного горизонта, пластовой температуры, давления и т.д. Поэтому пластовые воды, как в пределах одной нефтяной залежи, так и особенно для разных нефтеносных районов, имеют существенные различия в количественном содержании и качественном составе растворенных

минеральных солей, газов, полярных поверхностно-активных веществ и нейтральных углеводородных компонентов нефти [41].

Пластовые воды — сложные псевдостабильные системы, равновесное состояние которых легко нарушается с изменением пластовых условий. Снижение давления, температуры, контакт с другими пластовыми или пресными водами неизбежно приводит к нарушению ионного равновесия.

Основные характеристики пластовых вод, учитываемые в технологических процессах сбора, транспортировки и подготовки, эмульсионных нефтей - это плотность, общая минерализация и жесткость (склонность к солеотложению). Плотность и минерализация — взаимосвязанные характеристики пластовых вод. Существует несколько классификаций пластовых вод в зависимости от содержащихся в них ионов и общей минерализации. Общая минерализация - это количество растворенных солей (г) в 1 дм³ воды. В основном это хлориды и сульфаты натрия, калия, магния и др. В зависимости от общего содержания солей и плотности условно выделяют три основные группы пластовых вод: солоноватые, соленые и рассольные (высокоминерализованные). Солоноватые пластовые воды отличаются общей минерализацией в пределах от 1 до 6 г/дм³, плотностью воды — до 1005 кг/м³. Соленые пластовые воды характеризуются общим содержанием солей от 6 до 150 г/дм³, плотностью от 1005 до 1170 кг/м³. Рассольные пластовые воды отличаются значениями вышеперечисленных характеристик выше верхнего предела [42].

В зависимости от соотношения ионов Na⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ пластовые воды подразделяют на щелочные и жесткие. По классификации В.А. Сулина существуют пластовые воды следующих типов: сульфонатриевые, гидрокарбонатнонатриевые, хлормagneиные и хлоркальциевые воды [43].

Ионный состав солей, растворенных в пластовых водах, влияет на устойчивость и тип образующейся эмульсии. Это явление связано с образованием химических соединений ионов металлов с полярными компонентами нефти. Способность нативных асфальтенов к присоединению металлов в пластовых условиях реализуется не полностью, а в составе этих

веществ имеется много незанятых функций, способных к связыванию дополнительного количества атомов металлов. Металлы преимущественно сосредотачиваются в наиболее полярных фракциях и, скорее всего, связаны с кислородом, серой и азотом, входящих в состав смолистых веществ, обладающих максимальной склонностью к ассоциации и координации металлов.

Способность микроэлементов нефти к обмену при взаимодействии с различными агентами, помимо таких факторов, как исходные концентрации в контактирующих средах, функциональный состав веществ, прочность химической связи атомов металлов с гетероатомами и т.д., зависит от пространственного расположения атомов металлов в структуре макромолекулы или частицы [44].

Наибольшей устойчивостью обладают эмульсии, содержащие щелочные воды, вследствие того, что щелочные соли легко образуют с находящимися в нефти нафтеновыми кислотами и кислыми смолами нафтеновые или смолистые мыла, являющиеся эмульгаторами.

Известно, что смешение сероводородсодержащих пластовых вод с железистыми девонскими водами приводит к появлению в системе значительного количества взвеси сульфида железа. Появление определенного количества частиц FeS и других нерастворимых осадков в пластовых водах существенным образом сказывается на процессах стабилизации и разрушения нефтяных эмульсий. При эмульгировании таких вод нефть загрязняется механическими примесями, что приводит к повышению устойчивости эмульсионных смесей [45].

Таким образом, качественный состав пластовых вод влияет на устойчивость водонефтяных эмульсий за счет химических превращений основных эмульгаторов, происходящих в структуре адсорбционных слоев [46].

1.7. Дисперсность водонефтяных систем

Эмульсии - дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой и жидкой дисперсной фазой. Важной характеристикой эмульсий является их дисперсность или функция распределения капель по размерам. В

концентрированных эмульсиях средний размер капель обычно составляет от нескольких мкм до десятков мкм, тогда как разбавленные эмульсии имеют капли в доли мкм и меньше. Образование эмульсий - эмульгирование, может происходить как в результате конденсационного выделения новой дисперсной фазы, так и при диспергировании одной жидкой фазы в другой.

В эмульсиях принято различать две фазы — внутреннюю и внешнюю. Внешнюю фазу — жидкость, в которой размещаются мельчайшие капли другой жидкости, называют дисперсионной, внешней или сплошной средой. Внутреннюю фазу — жидкость, находящуюся в виде мелких капель в дисперсионной среде, принято называть дисперсной, разобщенной или внутренней фазой [47].

Дисперсность эмульсий выражается через удельную межфазную поверхность, приходящуюся на единицу объема дисперсной фазы. Степень раздробленности дисперсионной фазы в дисперсионной среде, измеряется величиной диаметра эмульгированных частиц d , либо обратной ей величиной $D=1/d$, то есть линейными размерами [48].

В зависимости от физико-химических свойств нефти и воды, а также условий образования эмульсий размеры капель могут быть самыми разнообразными и находиться в пределах от 0,1 мкм до нескольких десятков мм. Дисперсные системы, состоящие из капель одного диаметра, называются монодисперсными, а системы, состоящие из капель разных размеров, — полидисперсными. Водонефтяные эмульсии относятся к полидисперсным системам, так как содержат частицы разных размеров. Критические размеры капель, которые могут существовать в потоке при данном гидродинамическом режиме, определяются скоростью совместного движения воды и нефти, величиной поверхностного натяжения на границе раздела фаз и масштабом пульсации потока. При отстаивании водонефтяных эмульсий на промысле, прежде всего, оседают крупные частицы воды с $d_{cp} > 50$ мкм. После промысловой подготовки обычно получают водонефтяные дисперсные системы с размерами частиц воды 0,1-2 мкм [49].

1.8. Реологические свойства водонефтяных систем

В связи со значительным обводнением месторождений при добыче и транспорте нефти, приходится иметь дело не с чистым углеводородным сырьем, а его смесью с водой, обычно в виде эмульсий, вязкость которых может сильно меняться в технологическом процессе. Изучение вязкости таких систем важно на производстве при решении технологических задач [50].

При течении нефтяных эмульсий в турбулентном режиме принято различать и учитывать вязкости, обусловленные пульсациями давления дисперсной среды (нефти) и дисперсной фазы (воды), и динамическую вязкость. Динамическая вязкость эмульсии зависит от вязкости самой нефти, ее химического состава, полярности, а также от свойств водной фазы: объемной доли, гидродинамического воздействия между каплями, вязкости, размера и характера распределения капель, межфазного натяжения, взаимодействия капель, химического состава [51]. На реологические свойства водонефтяных эмульсий также влияют химический состав эмульгирующего агента, его концентрация и растворимость во внутренней и наружной фазах, тип эмульсии, толщина пленки и ее реологические свойства. Размеры и количество мицелл в водонефтяных эмульсиях, полидисперсность и, соответственно, реологические свойства определяются условиями образования, составом природных эмульгаторов, к которым относятся соли нафтеновых кислот и тяжелых металлов, смолы, асфальтены, твердые минеральные и органические вещества. Различия в вязкости эмульсий, стабилизированных различными эмульгаторами, снижаются по мере увеличения концентрации дисперсной фазы [52].

Повышенную вязкость, вызванную высокой концентрацией эмульгатора, часто приписывают увеличенной адсорбцией эмульгатора вокруг капель. Как только формируется плотный мономолекулярный слой вокруг капель в эмульсиях, все избыточные молекулы эмульгатора ассоциируются, образуя мицеллы в непрерывной фазе. Эти мицеллы лишают подвижности жидкость непрерывной фазы внутри себя так же, как это происходит с мицеллами масла в водной среде [53].

Реология водонефтяных эмульсий малоизученна, потому что эмульгирующий агент создает третью фазу в форме слоя, адсорбированного вокруг капель, который видоизменяет силы когезии между каплями, а также между каплями и непрерывной фазой. По реологическому поведению эмульсии называют аномальными или неньютоновскими жидкостями. Причиной аномалии вязкости эмульсий является деформация диспергированных частиц с увеличением приложенного напряжения [54]. С возрастанием приложенной силы капельки эмульгированной жидкости удлиняются, изменяя свою форму из шарообразной в эллипсоидную, что облегчает течение и приводит к понижению эффективной вязкости эмульсий.

С увеличением содержания воды в нефти до определенного значения вязкость эмульсии возрастает и достигает максимума критической обводненности, характерной для данного месторождения. При дальнейшем увеличении содержания воды вязкость эмульсии резко уменьшается. Критическое значение коэффициента обводненности называется точкой инверсии, при которой происходит обращение фаз, то есть обратная эмульсия переходит в прямую. Значение точки инверсии для разных месторождений колеблется от 0,5 до 0,95 массовых долей воды [55].

Реологические исследования позволяют связать макроскопические деформации и течение водонефтяной системы с движением ее подвижных частиц. При сдвиговом течении соседние слои жидкости вместе с находящимися в них частицами движутся с разными скоростями, кроме того, необходимо учитывать форму движущихся частиц. В рамках теории динамики контактных взаимодействий эта проблема для структурированных дисперсных систем решена в работах. Экспериментально и теоретически установлено, что вязкопластичные и неньютоновские свойства нефти в пласте проявляются в следующих случаях:

- при сравнительно высоком содержании смолисто-асфальтеновых веществ;

- при наличии кристаллизации твердых высокомолекулярных парафинов;
- при физико-химическом воздействии фильтрующейся пластовой жидкости и материала пористой среды с жидкостями, проникающими в пласт [56].

Наиболее существенное влияние на структурно-механические свойства нефти и водонефтяных эмульсий оказывают высокомолекулярные компоненты нефти. Кроме смолисто-асфальтеновых компонентов носителями структурно-механических свойств нефтяных дисперсных систем (НДС) при низких температурах являются высокомолекулярные углеводородные компоненты. Присутствие высокоплавких парафинов и смолисто-асфальтеновых компонентов (САК) в нефти и водонефтяных эмульсиях, их дисперсность и степень взаимодействия обеспечивают определенную прочность структуры НДС при низких температурах [57].

Для парафиносодержащих НДС характерно образование кристаллов парафина при понижении температуры. Благодаря действию адсорбционных сил часть жидкой фазы ориентируется вокруг кристаллов ПУ и образует сольватную оболочку. При достаточно низких температурах выделившиеся кристаллы образуют пространственную решетку, в ячейках которой иммобилизована часть дисперсионной среды, и система в целом приобретает механическую прочность.

При переходе жидкости из состояния покоя в состояние стационарного течения разрушаются пространственные структуры, и наблюдается разрыв связей между ассоциатами. При этом состояние молекул нефтяной системы находится в зависимости от соотношения энергий межмолекулярного взаимодействия и теплового движения. По этой причине оказываются взаимосвязанными параметры энергии вязкого течения и ассоциативности (структурированности) жидкости и существует возможность определения на основании вязкостных данных средней степени ассоциации, а также энергии межмолекулярного взаимодействия, которая отражает интегральный эффект

межмолекулярных взаимодействий различного типа, реализуемых в нефтяной системе сложного состава. Так в работе предложен метод оценки степени ассоциации молекул (т.е. размеров ассоциатов взаимодействующих молекул) в нефтяных системах с помощью вязкостно-температурных зависимостей [58].

В работе предложен метод оценки концентрации дисперсной фазы НДС, толщины сольватной оболочки сложной структурной единицы, размеров ассоциатов дисперсной фазы по реологическим параметрам модельных нефтяных систем. Впоследствии этот метод был усовершенствован и взят за основу для исследования степени ассоциации молекул и размеров комплексов реальных нефтяных систем на основе значений энергии активации вязкого течения. Энергия активации вязкого течения, определяемая по тангенсу угла наклона касательной к графику зависимости $\lg \eta$ от $1/T$, характеризует прочность связей в ассоциативных комплексах в каждом структурном состоянии нефтяной системы, соответствующем данной температуре. Предполагается, что при повышении температуры происходит:

- отслоение от агрегатов периферийных молекул, тепловая энергия которых больше энергии связи с ассоциатом. В этом случае энергия активации вязкого течения монотонно снижается и стремится к постоянству;

- перестройка структуры ассоциатов, изменение их размеров, распад на составляющие, а также отделение от ассоциатов нескольких компонентов с последующим их распадом или изменением структуры. Такой процесс характеризуется скачкообразным изменением энергии активации вязкого течения. Зависимость $E_{\text{акт}}$ от температуры в этом случае чаще всего имеет экстремальный характер. Увеличение или уменьшение энергии активации свидетельствует об изменениях надмолекулярной структуры жидкости [59].

При изучении зависимости вязкостных характеристик от свойств и структуры эмульсий на нефтяной основе был определен диапазон температур, в котором возможны резкие преобразования структуры водонефтяных дисперсных систем. Авторами было обнаружено, что вязкость, структурные свойства и характер межмолекулярных взаимодействий в эмульсиях определяются

величиной температуры формирования этих жидких сред. Анализ молекулярных механизмов наблюдавшихся термических эффектов показал, что на формирование этих эффектов влияют смолисто-асфальтеновые вещества и молекулы парафинов. Резкие изменения реологических характеристик при определенных температурах обусловлены, по мнению авторов, структурными превращениями в молекулярной системе асфальтены/смола, имеющего характер фазового перехода. Особая роль молекулярных агрегатов асфальтенов состоит в том, что они адсорбируются на поверхностях кристаллов парафинов, изменяя характер их смачивания. Приобретая гидрофильные свойства, кристаллы парафинов перемещаются к поверхности капель воды, формируя прочные оболочки вокруг [60].

Реологические исследования нефтяных дисперсных систем позволяют определять изменение размеров ассоциатов дисперсной фазы, энергии межмолекулярных взаимодействий внутри ассоциата, температуры фазовых переходов системы в динамических условиях, т. е. при одновременном изменении внешних условий и скорости сдвига [60].

1.9. Структурно-механические свойства аномально вязких нефтей

Реологические характеристики нефтей в значительной степени определяются содержанием в них смол, асфальтенов и парафинов. Асфальтены за счет плохой растворимости в углеводородах образуют в нефтях коллоидные системы. Мицеллы асфальтенов стабилизируются смолами. При значительном содержании парафина и асфальтенов вязкость нефти зависит от скорости сдвига, т.е. она приобретает свойства неньютоновских жидкостей. Как известно, вязкость ньютоновских жидкостей зависит только от температуры и давления, а касательные напряжения τ , развивающиеся в движущихся слоях жидкости, пропорциональны градиенту скорости сдвига dV/dy :

$$\tau = \mu \cdot dV/dy \quad (1)$$

Величина dy/dx характеризует сдвиг γ слоев (деформацию), а для ньютоновских жидкостей скорость сдвига пропорциональна касательным напряжениям и обратно пропорциональна вязкости жидкости: .

$$d\gamma/dt = \tau/\mu$$

Данное уравнение называют реологическим уравнением. Схематично процесс сдвига слоев в ньютоновских жидкостях можно представить схемой смещения подвижной пластины относительно неподвижной. Вязкость неньютоновской жидкости зависит не только от давления и температуры, но и от скорости деформации сдвига и предыстории состояния жидкости (то есть времени ее нахождения в спокойном состоянии). Для данных систем понятие истинной вязкости как постоянной величины – коэффициента внутреннего трения в ньютоновских жидкостях – теряет смысл, и вязкость становится функцией скорости деформации. В экспериментальных данных это подтверждается тем, что для каждой отдельной скорости деформирования наблюдается своё значение так называемой эффективной вязкости. Свойства этих жидкостей описываются реологическим уравнением вида:

$$d\gamma/dt = f(\tau)$$

В зависимости от вида функции $f(\tau)$ эти жидкости разделяются на три вида:

- 1) бингамовские жидкости;
- 2) псевдопластичные жидкости;
- 3) дилатантные жидкости.

Для оценки аномальной вязкости η_a таких пластичных тел Ф.Н. Шведовым предложено реологическое уравнение:

$$\eta_a = E \cdot \lambda + \tau_1 / V$$

где E – модуль Юнга;

τ_1 – динамическое напряжение сдвига;

V – скорость деформации;

λ – период релаксации (время «рассасывания» упругих напряжений), при постоянной деформации ($\lambda = \mu/E$).

Для пластичных тел используют понятие эффективной (кажущейся) вязкости:

$$\eta_{эф} = \tau / (d\gamma/dt)$$

В первом приближении можно считать, что динамическое напряжение сдвига возникает тогда, когда жидкость структурирована, то есть в ней возникает структура [61].

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глава изъята автором

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лутошкин Г.С. Сбор и подготовка нефти, газа и воды. - М.: Недра, 1967. - 280 с.
2. Муравьев В.М. Основы нефтяного и газового дела. - М.: Недра, 1967. - 280 с.
3. Каспарьянц К.С. Промысловая подготовка нефти. - М.: Недра, 1966. - 364 с.
4. Левченко Д.И. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения / Д.И. Левченко, Н.В. Бергштейн, Н.М. Николаева. - М.: Химия, 1967. - 200 с.
5. Тронов В.П. Разрушение эмульсий при добыче нефти. - М.: Недра, 1974. - 271 с.
6. Позднышев Т.Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. - М.: Недра, 1982.-224 с.
7. Байков Н.М. Сбор и промысловая подготовка нефти, газа и воды / Н.М. Байков, Т.Н. Позднышев, Р.И. Мансуров. - М.: Недра, 1981.-261 с.
8. Космачева Т.Ф. Исследование возможности деэмульгаторов образовывать аномально устойчивые структуры /Т.Ф. Космачева, Ф.Р. Губайдулин, И.Х. Исмагилов, Р.З. Сахабутдинов //Нефтяное хозяйство. - 2004. - № 1. - С. 90 - 92.
9. Космачева Т.Ф. Исследование распределения деэмульгаторов при разрушении водонефтяных эмульсий /Т.Ф. Космачева, Ф.Р. Губайдулин, И.Х. Исмагилов, Е.В. Жилина // Нефтяное хозяйство. - 2004. - № 6. - С.110 - 113.
10. Оринбасаров К.А. Синергетические эффекты при деэмульсации высокопарафинистых нефтей /К.А. Оринбасаров, Л.З. Климова, Н.В. Дарищева, Р.З. Сафиева, Р.З. Сюняев. Нефтепромысловое дело. - 2006. - № 10. - С.38 - 42.
11. Махонин Г.М. Влияние компонентов нефтей на эффективность деэмульгаторов / Г.М. Махонин, А.А. Петров, С.И. Борисов // ХТТМ. - 1982. - № 8. - С.24 - 26.
12. Климова Л.З. Принцип подбора оптимального состава высокоэффективного деэмульгатора водонефтяных эмульсий / Л.З. Климова,

- Э.В.Калинина, Е.Г. Гаевой, М.А.Силин, В.Н.Кошелев, Б.Д.Изюмов // Нефтехимия. - 1999. -т. 39. - №3. - С. 226-233.
13. Тонкошуров Б.П. Основы химического деэмульгирования нефтей/ Б.П. Тонкошуров, Н.Н. Серб-Сербина, А.М. Смирнова. -М.:Гостоптехиздат, 1946. - 54 с.
 14. Медведев В.Ф. Сбор и подготовка неустойчивых эмульсий на промыслах. - М.:Недра, 1987.-144 с.
 15. Гутман Э.М. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии. - М.: Недра, 1983. - 150 с.
 16. Seingh P. Prediction of the wax content of the incipient wax-oil gel in a pipeline: An application of the controlled-stress rheometer / P. Seingh, H.S. Fogler, N. Nagarajan //Journal ofRheology. - 1999. -V. 43. -№6. - P. 1437 - 1459.
 17. Ахметов С.А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. — СПб.: Недра, 2006. - 868 с.
 18. Репа А.А. Chemically Induced Destabilization of Water-in-Crude Oil Emulsions / А. А. Репа, G. J. Hirasaki, C. A. Miller // Ind. Eng. Chem. Res. - 2005. - V. 44. - P. 1139- 1149.
 19. Муравленко С.В. Разработка нефтяных месторождений: Издание в 4 томах, т 3. Сбор и подготовка промысловой продукции / С.В. Муравленко, В.Н. Артемьев, Н.И. Хисамутдинов, Г.З. Ибрагимов, А.Г. Телин, А.Р. Латыпов, А.И. Хисамутдинов. - М.:ВНИИОЭНГ, 1994. - 920 с.
 20. Клейтон В. Эмульсии, их теория и технические применения, под ред. П.А. Ребиндера. - М.: Изд-во иностранной литературы, 1950. - 679 с.
 21. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. - М.: Химия, 1999. - 586 с.
 22. Czarnecki J. On the Stabilization Mechanism of Water-in-Oil Emulsions in Petroleum Systems / J. Czarnecki, K. Moran // Energy & Fuels - 2005. - V. 19. - P. 2074 - 2079.
 23. Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти. - М.: Наука, 1977. - 271 с.

24. Krawczyk M. A. Chemical Demulsification of Petroleum Emulsions Using Oil-Soluble Demulsifiers / M. A. Krawczyk, D. T. Wasan, C. S. Shetty // *Ind. Eng. Chem. Res.*-1991.-V. 30.-P. 367.
25. Shetty C.S. Demulsification of Water in Oil Emulsions Using Water Soluble Demulsifiers / C.S. Shetty, A.D. Nikolov, D.T. Wasan // *J. Dispersion Sci. Technol.* - 1992.-V. 13.-P. 121.
26. Абрамзон. А.А. Поверхностно-активные вещества. - Л.:Химия, 1981. - 304 с.
27. Дерягин Б.В. О влиянии поверхностных сил на фазовые равновесия полимолекулярных слоев и краевого угол смачивания / Б.В. Дерягин, Л.М. Щербаков // *Коллоидный журнал.* - 1961. - Т.23- №1. - С. 40 - 53.
28. Дерягин Б.В. Устойчивость коллоидных систем // *Успехи химии.* - 1979. — Т.48. -№4. - С. 675-721.
29. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. - М.: Наука, 1986.-368 с.
30. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. - М.: Наука, 1978. - 177 с.
31. Li M. Studies on Properties of Interfacial Active Fractions from Crude and Their Effect on Stability of Crude Emulsions / M. Li, J. Guo, M. Lin, Zh. Wu // *Journal of Dispersion Science and Technology.* - 2006. - V. 27. - №5. - P. 677 - 687.
32. Петров А. А. Исследование поверхностных, эмульгирующих и дефлокулирующих свойств фракций, полученных при экстракционном разделении нефтей / А.А. Петров, Г.Н.Позднышев, С.И.Борисов // *ХТТМ.* - 1969. -№ 3. - С.11 -14.
33. Махонин Г.М. Поверхностно-активные компоненты стабилизаторов нефтяных эмульсий/ Г.М. Махонин, А.А. Петров, С.И. Борисов// *ХТТМ.* - 1979. - № 12.-С.38-41.
34. McLean J.D. The Role of Petroleum Asphaltene in the Stabilization of Water-in- Oil Emulsion, in *Structures and Dynamics of Asphaltene* / J.D. McLean, P.M.

- Spiecker, A.P. Sullivan, P.K. Kilpatrick. - New York: Plenum Press, 1998. - P. 377 - 422.
35. Марданенко В.Н. О методике выделения и исследования природных эмульгаторов воды и нефти / В.Н. Марданенко, В.Г. Беньковский // ХТТМ. — 1965. - №7. - С.41- 45.
36. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены / С.Р. Сергиенко, Б.А. Таимова, Е.И. Талалаев. - М.: Наука, 1979-269 с.
37. Петров А.А. Методика выделения природных стабилизаторов нефтяных эмульсий/ А.А. Петров, Г.Н. Позднышев, С.И. Борисов // Нефтяное хозяйство - 1971.-№ 10. - С.52 - 56.
38. Сахабутдинов Р.З. Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений / Р.З. Сахабутдинов, Ф.Р. Губайдулин, И.Х. Исмагилов, Т.Ф. Космачева. - М.: ВНИИОЭНГ, 2005. - 324 с.
39. Andersen S.A. Aspects of asphaltene association in solution and the deposition of asphaltene by electrical current / S.A. Andersen, P. Juyal, D. Khvostichenko, D. Merino Garcia//Физико химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии. Сб. науч. тр. Под ред. Р.З. Сафиевой, Р.З. Сюняева. М. - Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2007. - С. 185 - 202.
42. Шорохова О.В. Методика определения концентрации гелеобразующего гидрофобизатора в водонефтяной эмульсии. // Нефтепромысловое дело. - 2000. - № 3. - С.27-28.
43. Губайдулин Ф.Р. Исследование особенностей формирования водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений и разработка технологий их разделения. Автореферат к.т.н. — Бугульма, 2004.

44. Губайдулин Ф.Р. Методы стабилизации работы установок подготовки нефти / Ф.Р. Губайдулин, Т.Ф. Космачева, Р.З. Сахабутдинов, И.Х. Исмагилов // Нефтяное хозяйство. - 2003. - № 2. - С.66-68.
45. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. - Л.: Изд-во ЛГУ, 1980.- 172 с.
46. Поконова Ю.В. Химия смолисто-асфальтеновых веществ нефти. - Л.: Изд-во ЛТИ, 1978. - 88 с.
47. Посадов И.А. Структура нефтяных асфальтенов / И.А.Посадов, Ю.В. Поконова. - Л.: Изд-во ЛТИ, 1977. - 76 с.
48. Йованович И.А. Модель мицеллы дисперсной системы дистиллятного остатка нефти // Российский хим. журн. - 1995. - т. 39. - № 5. - С.39 - 46.
49. Speight I.G. The concept of asphaltenes revisited / I.G. Speight, R.B. Long // Fuel. - 1996. -V. 14.-№ 1 -2.-Р. 1-12.
50. Speight J.G The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations // Journal of Petroleum Science and Engineering. - 1999. - V. 22. - P. 3 - 15.
51. Сюняев З.И. Нефтяные дисперсные системы / З.И. Сюняев, Р.З. Сафиева, Р.З. Сюняев-М.: Химия, 1998. -448 с.
52. Yen T.F. Reinvestigation of Densimetric Methods of Ring Analysis / T.F. Yen, I.G. Erdman, W.E. Hanson // Journal of chemical and Engineering data. - 1961. - V. 6. - №3.-Р. 443-448.
53. Р.З. Сюняев, Р.З. Сафиева. Дисперсные структуры асфальтенов: модели и параметры // Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии. Сб. науч. тр. Под ред. Р.З. Сафиевой, Р.З. Сюняева. М. - Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2007. — 130 — 156.
54. Speight J.G // Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии Сб. науч. тр. Под ред. Р.З. Сафиевой, Р.З. Сюняева. М. - Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2007. - 60-72.

55. Камьянов В.Ф. Исследования в области химии высокомолекулярных соединений нефти / В сб.: Проблемы и достижения в исследовании нефти. - Томск: ТНЦ СО АН СССР, 1990. - С. 65 - 99.
56. Камьянов В.Ф. Гетероатомные компоненты нефтей / В.Ф. Камьянов, В.С. Аксенов, В.И. Титов. - Новосибирск: Наука, 1983. - 238 с.
57. Унгер Ф.Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева. - Новосибирск: Наука, 1995. - 186 с.
58. Murgich J. Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии Сб. науч. тр. Под ред. Р.З. Сафиевой, Р.З. Сюняева. М. - Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2007. - С. 73 - 87.
59. Abdel-Moghny T. Effect of Interfacially Active Fractions of Some Egyptian Crude Oils on Their Emulsion Stability / T. Abdel-Moghny, E. A. Gad, Y. Mostafa // Journal of Dispersion Science and Technology. -2006. - V. 27. -№1. -P. 133 - 141.
60. Breen P.J. Demulsification of asphaltene-stabilized emulsions-correlations of demulsifier performance with crude oil composition / P.J. Breen, A. Yen, J. Tapp // Petroleum Science and Technology. - 2003. - V. 21. - №3-4 - P. 437 - 447.
61. Ali M.F. The role of asphaltenes, resins and other solids in the stabilization of water in oil emulsions and its effects on oil production in Saudi oil fields. / M.F. Ali, M.H. Alqam // Fuel. - 2000. -V. 79. - P. 1309 - 1316.
62. Ляпина П. К. Сероорганические соединения нефтей, газоконденсатов и перспектива их не пользования // В кн.: Нефть и газ на старте XXI века. Сборник докладов. М.: Химия, 2001. - С. 50-56
63. Насыров А.М. и др. Способы борьбы с отложениями парафина. М.: ВНИИОЭНГ, 1991. - С. 71-74
64. Ильин А.Н., Полищук Ю.М., Яценко И.Г. Высокопарафинистые нефти: закономерности пространственных и временных изменений их свойств // Нефтегазовое дело. 2007. http://www.ogbus.ru/authors/Niin/Niin_1.pdf

65. Сатторов М. О. Роль механических примесей и сульфида железа в устойчивости местных водонефтяных эмульсий // Молодой ученый. — 2015. — №12. — С. 284-286.
66. Мамлеев Р.А., Мавлютова М.З., Комарова Н.М. Исследования условий формирования стойких эмульсий с повышенным содержанием механических примесей// Нефтепромысловое дело, - 1980, - № 10, - 38-40 с.
67. Взаимосвязь параметров состава и свойств нефти Крапивинского месторождения. [Электронный ресурс] <https://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Conferences/2011/C6/C6a29.pdf>