

УДК 621.892:622.276.72

СОСТАВ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ КОМПОНЕТОВ МЕЖФАЗНЫХ СЛОЕВ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

© 2021 г. Н. В. Юдина*, Н. А. Небогина, И. В. Прозорова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти, Томск, 634055 Россия

* E-mail: natal@ipc.tsc.ru; nebogina@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 26.05.2020 г.

После доработки 09.06.2020 г.

Принята к публикации 19.08.2020 г.

Показано, что при формировании устойчивых эмульсий в легкой и тяжелых нефтях образуется межфазный слой, в котором повышается содержание основных эмульгаторов — асфальтенов и смол. Увеличение доли асфальтенов в составе межфазного слоя почти в 4 раза для легкой нефти и в 1.3 раза для тяжелых нефтей сопровождается изменением элементного и структурно-группового состава. Доля смол в межфазных слоях увеличивается на 25–86% по сравнению с исходными нефтями. По результатам ИК-спектроскопии в составе асфальтенов и смол из межфазного слоя легкой нефти возрастает содержание карбоксильных и метиленовых групп, а из межфазного слоя тяжелой сернистой нефти — сульфоксидных и карбоксильных групп. Установлена зависимость поверхностной активности смол и асфальтенов от pH водной фазы. Асфальтены и смолы характеризовались максимальным снижением межфазного натяжения в 2.3–3.2 раза в области pH 10–12 по сравнению с областью pH 4–6, что обусловлено нейтрализацией содержащихся в них карбоксильных групп. Понижение межфазного натяжения в кислой области обусловлено присутствием в эмульгаторах сульфоксидных групп, обладающих свойствами слабых оснований.

Ключевые слова: тяжелые нефти; эмульсии; межфазный слой; асфальтены; бензолные; спирто-бензолные смолы; состав; межфазное натяжение; pH водной фазы

DOI: 10.1134/S2782385721010053

Одна из проблем при добыче и транспорте высоковязких нефтей — образование устойчивых и трудно расслаиваемых водонефтяных эмульсий типа «вода в нефти». Стабильность эмульсий зависит от содержания воды, минерализации, pH водной фазы, температуры, количества и состава поверхностно-активных веществ (ПАВ), присутствующих в нефти [1, 2]. Роль эмульгаторов в нефти выполняют асфальтены, соли нафтеновых кислот и тяжелых металлов, смолы, механические примеси, микрокристаллы парафинов. Стабилизация эмульсий является динамическим процессом, который определяется закономерностями конкурирующей адсорбции на каплях воды различных эмульгирующих веществ. Эти вещества, адсорбируясь на границе раздела фаз, образуют на каплях воды адсорбционные оболочки с высокой структурной вязкостью, снижают межфазное натяжение, а, следовательно, уменьшают свободную энергию системы, повышают ее устойчивость и препятствуют коалесценции.

Состав и содержание эмульгирующих компонентов в нефтях определяют процесс формирова-

ния эмульсий, их устойчивость и структурно-механические свойства. Многие авторы [3–5] считают, что стабилизация водонефтяных эмульсий, в первую очередь, зависит от процентного содержания асфальтенов. В деасфальтированной нефти не происходит образование стойких эмульсий [6, 7]. Наибольшей эмульгирующей способностью асфальтены обладают в коллоидно-дисперсном состоянии, приближающемся к точке их флокуляции. Если значительную часть эмульгаторов перевести из коллоидного раствора в истинный, то эмульгируемость нефти значительно снизится.

Однако до сих пор окончательно не выяснена роль смол в образовании агрегатов асфальтенов. Существуют разные точки зрения на механизм агрегирования асфальтенов. Одни авторы утверждают, что коллоидные агрегаты асфальтенов стерически стабилизируются сольватирующими оболочками из молекул смол и соотношение асфальтенов и смол в сырой нефти определяет тип сформированной межфазной пленки [8]. По мнению других исследователей [9] смолы способны самостоятельно ассоциировать в растворах, образуя устойчивые агрегаты.

На стабильность эмульсий существенное влияние оказывает рН и ионная сила водной фазы, что объясняется присутствием в нефти катионных, анионоактивных и амфолитных ПАВ, входящих в основном в состав смол и асфальтенов [10]. Катионактивные ПАВ включают пиридиновые, хинолиновые, гетероциклические группы основного характера, тетрапиррольные фрагменты металлопорфиринов. Функциональными группами анионоактивных ПАВ являются карбоксильные, фенольные и тиольные группы. В асфальтенах при высоком или низком значении рН функциональные группы становятся заряженными, увеличивая их поверхность [11]. Асфальтены легко адсорбируются на межфазной поверхности, снижая межфазное натяжение. Эмульсии более стабильны при низких значениях ионной силы водной фазы.

Применение различных методов интенсификации добычи нефти приводит к образованию большого количества устойчивых эмульсий с межфазными слоями, разрушение которых невозможно даже с применением высокоэффективных деэмульгаторов.

Цель настоящей работы — исследование влияния содержания и состава смолисто-асфальтеновых компонентов в нефтях на формирование межфазных слоев водонефтяных эмульсий. Несмотря на большое количество выполненных исследований, еще недостаточно полно изучены процессы формирования внутренних структур эмульсий и их изменения под влиянием различных факторов, что требуется для разработки эффективных технологий утилизации и переработки подобных шламов. Представленная работа является продолжением работ по изучению структурно-механических свойств водонефтяных эмульсий [12, 13].

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлись высокосмолистая нефть ВВН1 Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции (НГП) и высокосмолистые нефти ВВН2, ВВН3 Тимано-Печорской НГП. Согласно классификации [14] нефть ВВН1 относится к легкой — плотность в градусах API — 29, а ВВН2, ВВН3 — к тяжелым нефтям при показателе API — 14.3 и 19.8 соответственно.

Эмульсии готовили с дистиллированной водой (10 и 50%), используя перемешивающее устройство ПЭ-0118 мощностью 150 Вт и скоростью вращения лопасти 1500 об/мин в течение 10 мин с последующим выдерживанием полученных эмульсий в течение часа при 20°C. Устойчивость эмульсий устанавливали методом «bottle test» каждые 15 мин в течение 90 мин при температуре 20°C и через 3 ч

в течение 24 ч [2]. Путем измерения объема отделившейся воды (V_s) рассчитывали объемную долю в % (ϕ) по формуле: $\phi = V_s/V_t$, где V_t — общий объем воды в эмульсии.

Дисперсность водонефтяных эмульсий и структуру асфальтенов анализировали методом оптической микроскопии с помощью биологического микроскопа Axio Lab A1 (Carl Zeiss), оснащенного цифровой камерой AxioCam ERc 5s, при 400- и 800-кратном увеличении [2]. Для съемки микрофотографий структуры асфальтенов готовили 0.1%-ный раствор в хлороформе, равномерно наносили на предметное стекло и анализировали после испарения растворителя.

Выделение межфазного слоя осуществляли по методике [15]. Эмульсию переносили в делительную воронку и отстаивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Природные эмульгаторы концентрировались в нижней части воронки. Между частично выделившейся водной фазой в 50%-ной эмульсии и нефтяной фазой формируется межфазный слой. Этот выделенный межфазный слой центрифугировали для отделения водной фазы.

Элементный состав нефтей, асфальтенов и смол определяли на элементном анализаторе Vario El Cube.

Выделение асфальтенов осуществляли «холодным» способом Гольде. Содержание насыщенных (НУВ), ароматических углеводородов (АУВ) и бензольных и спирто-бензольных смол в нефти определяли методом колоночной жидкостной адсорбционной хроматографии [16]. Массовую долю парафиновых углеводородов устанавливали методом комплексообразования с карбамидом.

ИК-спектры асфальтенов и смол регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet-5700 с использованием пластин из KBr в соотношении 1:300 в области длин волн 4000–400 см⁻¹. Обработку спектров и определение оптической плотности проводили с помощью программного обеспечения OMNIC 7.2 Thermo Nicolet Corporation. Распространенным приемом определения относительного содержания отдельных структурных фрагментов в нефтях и нефтепродуктах является расчет спектральных коэффициентов на основе ИК-спектров в средней ИК-области. Структурно-групповой состав смол и асфальтенов характеризовали по ИК-спектрам, имеющим одинаковый набор полос поглощения (п.п.).

Характеристические полосы поглощения при длине волны 1700 см⁻¹ соответствуют С=О-группам в кислотах, 1600 см⁻¹ — ароматическим С=С-связям, 850, 805 и 760 см⁻¹ — «ароматическому триплету», 1380 см⁻¹ — СН₃-группам, 1030 см⁻¹ — SO-группам, 720 см⁻¹ — (СН₂)_n в алифатических структурах с $n > 4$ [17–10].

Метод базовой линии и отношение значений оптических плотностей (D) в максимуме характеристической п.п. и реперной п.п. 1465 см^{-1} использовали для определения содержания структурных групп.

Межфазное натяжение (δ) 8 мас. %-ных растворов асфальтенов и смол в толуоле на границе с дистиллированной водой в диапазоне pH 1–13 определяли на автоматическом тензиометре KRUSSK 20 «EasyDyne» методом отрыва кольца дью Нуи при температуре 24°C . Регулирование pH водной фазы осуществляли растворами HCl и KOH. Точность измерения межфазного натяжения для растворов составляет 0.08%. Количество измерений — 10 [20].

Результаты и их обсуждение

В нефтях в присутствии водной фазы и сдвиговых нагрузок формируются устойчивые водонефтяные эмульсии. Динамика выделения воды из 50%-ных эмульсий, свидетельствующая о незначительном различии их устойчивости, приведена на рис. 1. Через 24 ч объемная доля воды, выделенной из эмульсий, составляет 9.0–18.0%.

Форма капель воды в 10%- и 50%-ных водонефтяных эмульсиях однотипная и близка к сферической (рис. 2). В 10%-ных эмульсиях размер капель

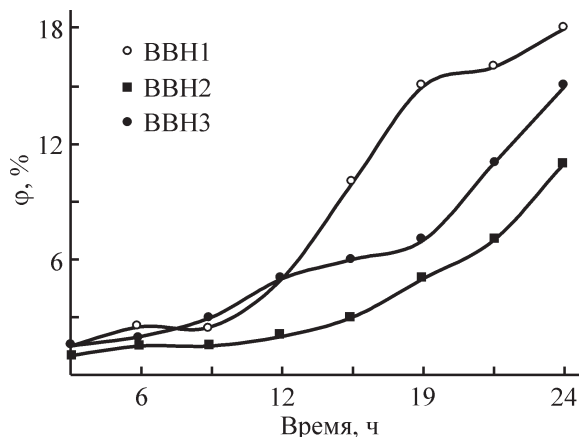


Рис. 1. Динамика выделения воды из эмульсий нефтей ВВН1, ВВН2, ВВН3 в течение 24 ч.

воды составил 2–8 мкм, в 50%-ных эмульсиях диаметр капель возрос до 11–15 мкм. Наименьшие размеры капель зафиксированы в эмульсии ВВН2. Размеры капель свидетельствует о формировании мелкодисперсных устойчивых эмульсий при содержании воды 10% и 50%.

После деэмульсации во всех образцах фиксировали образование плотного межфазного слоя. Эмульгаторы концентрируются, в основном, в меж-

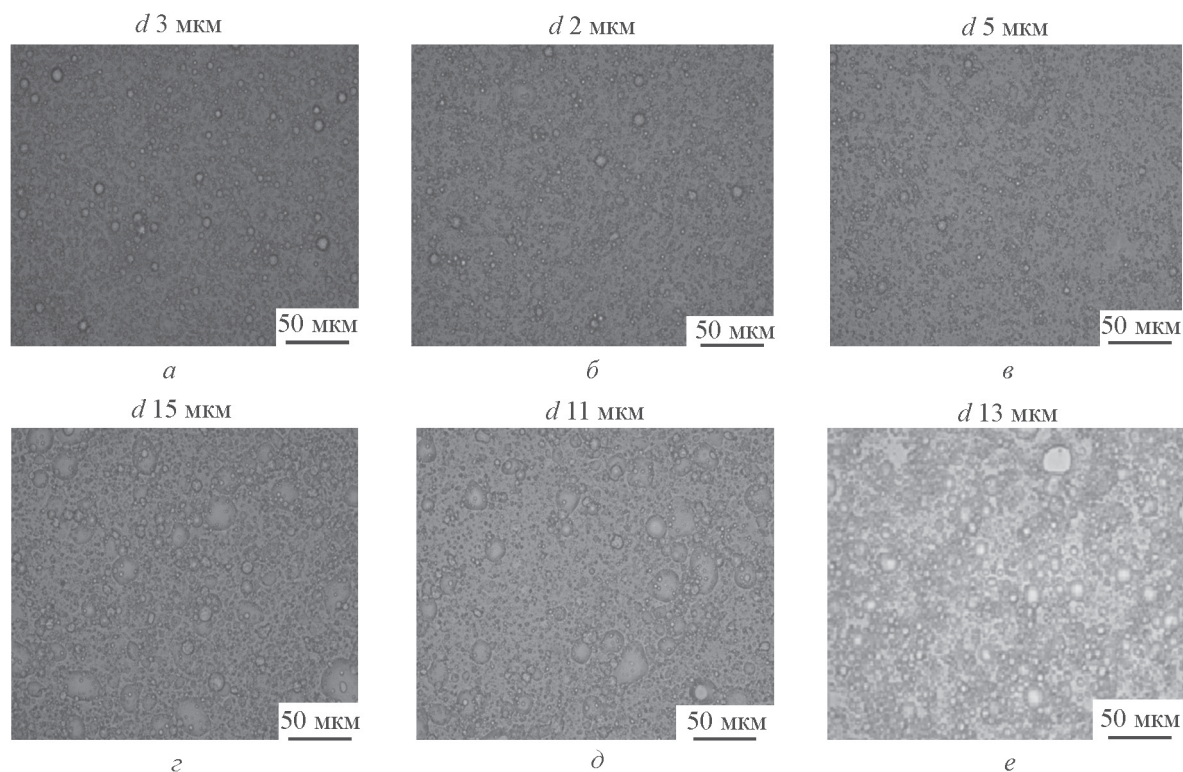


Рис. 2. Микрофотографии капель воды: а, г — 10%- и 50%-ные эмульсии ВВН1; б, д — 10%- и 50%-ные эмульсии ВВН2; в, е — 10%- и 50%-ти эмульсии ВВН3 (50 мкм).

фазном слое, адсорбируясь на границе раздела фаз, снижают межфазное натяжение и повышают устойчивость эмульсии. Результаты анализа элементного состава исходных нефтей и межфазного слоя приведены в табл. 1. Нефть ВВН1 обогащена в большей степени водородом, чем ВВН2 и ВВН3. Высоким содержанием гетероатомных элементов характеризуются нефти ВВН2 и ВВН3. Согласно значениям атомных отношений Н/С и О/С в элементном составе межфазного слоя не наблюдается существенных изменений по сравнению с исходными нефтями, за исключением нефти ВВН1, в межфазном слое эмульсии которой возрастает содержание кислорода.

По результатам анализа группового состава нефти относятся к парафинистым, высокосмолистым. В нефти ВВН1 установлено более высокое содержание парафинонафтеновых углеводородов и низкое — асфальтенов по сравнению с ВВН2 и ВВН3 (табл. 1). В межфазных слоях снижается содержание парафинонафтеновых и ароматических углеводородов и возрастает количество асфальтенов и смол. Последние десорбируются и концентрируются в объеме нефти на границе раздела фаз.

Устойчивость эмульсий зависит не только от концентрации эмульгаторов в нефти, но и их от коллоидно-дисперсного состояния, которое, в свою очередь, определяется растворимостью асфальтенов в нефти. На состояние их растворимости по-

мимо отношения содержания смол и асфальтенов, оказывают влияние содержание ароматических углеводородов и концентрация полярных функциональных групп в смолах и асфальтенах. В нефти ВВН1 отношение содержания ароматических углеводородов к парафинонафтеновым АУВ / ПНУВ в 2.5 раза меньше, чем в тяжелых нефтях, что снижает растворимость асфальтенов и повышает их дисперсность.

Коллоидные дисперсии асфальтенов стерически стабилизируются сольватирующими оболочками молекул низкомолекулярных смол. При отсутствии смол в нефти размер агрегатов асфальтенов увеличивается до предела их растворимости, что соответствует максимальной устойчивости эмульсии. Наименьшие размеры агрегатов и слабая эмульсионная стабильность наблюдаются при высоких отношениях смол к асфальтенам. При формировании устойчивой эмульсии оптимальное отношение асфальтены/смолы определяется их составом, содержанием в них полярных групп и может достигать как 1:2, так и 1:20. Исследованные нефти существенно различаются по величине отношения асфальтены/смолы (рис. 3). В нефти ВВН1 величина этого отношения является минимальной 0.06, что характерно для нефтей Лено-Тунгусской НГП, формирующих устойчивые водонефтяные эмульсии. Очевидно, высокую степень дисперсности водонефтяных эмульсий с низким содержанием асфальтенов обеспечивают

Таблица 1. Элементный и групповой состав нефтей до и после деэмульсации

Показатели	ВВН1		ВВН2		ВВН3	
	исходная	м/с	исходная	м/с	исходная	м/с
Элементный состав, мас. % в расчете на беззолную навеску						
С	85.3	84.5	84.5	83.8	85.2	84.9
Н	13.3	13.2	11.1	11.1	11.6	11.7
N	0.2	0.2	0.5	0.5	0.6	0.5
S	0.3	0.4	1.8	1.7	1.9	1.7
О	0.9	1.7	2.1	2.8	0.7	1.2
Н/С	1.87	1.87	1.57	1.59	1.63	1.65
О/С	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01
Групповой состав, мас. %						
ПНУВ (П)	71.7 (3.6)	66.6 (2.6)	54.7 (2.1)	49.3 (1.9)	63.4 (1.9)	52.3 (1.2)
АУВ	8.2	5.0	15.6	13.3	17.0	15.0
СС*	19.7	26.9	22.1	27.6	12.6	23.8
БС	8.5	11.2	9.5	11.2	5.4	10.3
СБС	11.2	15.7	12.6	16.4	7.2	13.5
АСФ	0.4	1.5	7.7	9.7	7.0	8.9

* Силикагелевые смолы.

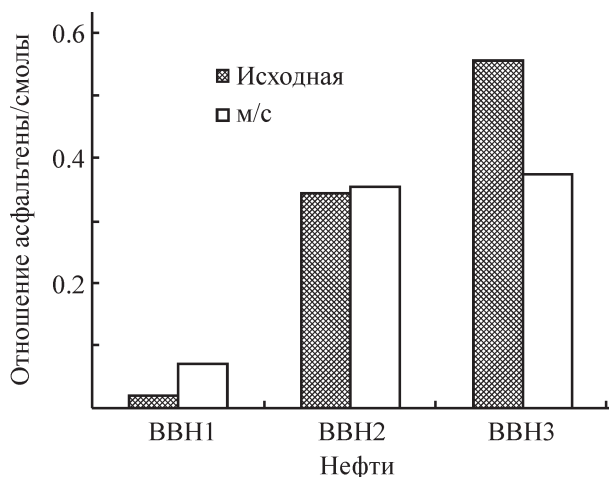


Рис. 3. Отношение содержания «асфальтены:смолы» в нефтях и межфазном слое (м/с) эмульсий.

смолы, проявляющие стабилизирующую способность за счет формирования молекулярных адсорбционных неструктурированных слоев.

Асфальтены во всех нефтях различаются структурной организацией, которая зависит от их состава, степени их пептизации смолами. Как показано на рис. 4, *а*, структура агрегатов асфальтенов из легкой нефти ВВН1 представляла собой гомогенную матрицу с мелкодисперсными и разрозненными,

хлопьевидными частицами. Изменения в упорядоченной структуре асфальтенов, выделенных из межфазного слоя 50%-ной эмульсии, связаны с образованием более крупных хлопьеобразных агрегатов (рис. 4, *з*).

В нефти ВВН1 только часть смол при значительном их преобладании может участвовать в формировании сольватного слоя вокруг асфальтенового ядра. Это способствует ассоциативным взаимодействиям между свободными молекулами смол за счет водородных связей и их участию в образовании бронирующих оболочек на каплях воды. Кроме того увеличение содержания смол разрушает межмолекулярные связи между молекулами асфальтенов и уменьшает размер агрегатов, что приводит к возрастанию удельной площади коллоидных частиц и формированию мелких капель воды (рис. 2).

Для асфальтенов тяжелых нефтей ВВН2 и ВВН3 и межфазных слоев эмульсий характерна аналогичная тенденция изменения структуры агрегатов (рис. 4, *б*, *в*, *д*, *е*). Структурно-модифицированные агрегаты асфальтенов из межфазных слоев этих нефтей имеют сравнительно большие размеры, чем в нефти ВВН1.

Исследование поверхностной активности растворов асфальтенов, бензолных и спирто-бензолных смол в зависимости от рН водной фазы проводили для нефти ВВН2. Как показано на рис. 5 зависи-

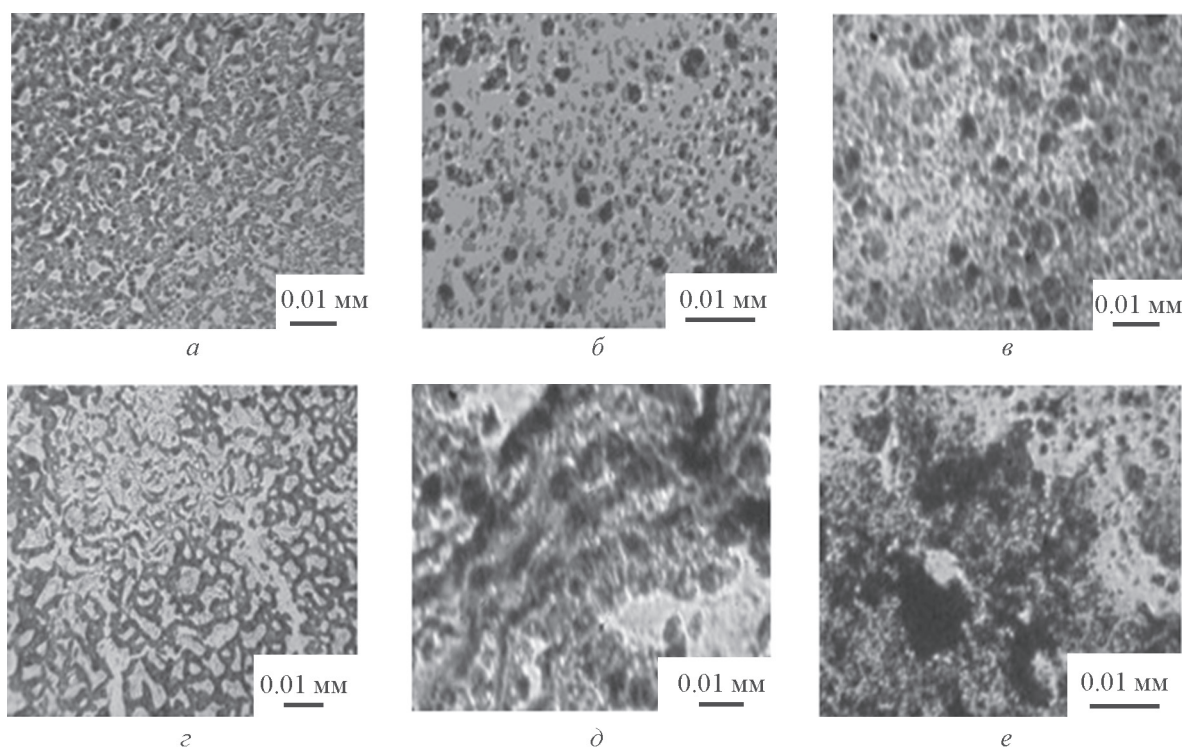


Рис. 4. Микрофотографии асфальтенов, выделенных из нефтей ВВН1 (*а*), ВВН2 (*б*), ВВН3 (*в*) и нефтей межфазного слоя ВВН1 м/с (*г*), ВВН2 м/с (*д*), ВВН3 м/с (*е*).

мость межфазного натяжения спирто-бензольных смол имеет ярко выраженный экстремальный характер с максимумом в интервале рН 3–5. Незначительное понижение межфазного натяжения при смещении значения рН водной фазы в кислую область вызвано протонированием функциональных групп катионного типа. Изменение межфазного натяжения для асфальтенов и смол имеет одинаковый характер при смещении рН в щелочную среду, отмечается существенное понижение значений δ . Максимальное снижение межфазного натяжения смол и асфальтенов, связанное с нейтрализацией карбоксильных групп, приводит к уменьшению суммарной свободной энергии системы и повышению ее устойчивости. Щелочность водной фазы неоднозначно влияет на прочность межфазных пленок. Пептизирующее действие щелочи приводит к уменьшению прочности пленок на каплях воды. Образование солей нефтяных кислот на межфазной границе в щелочной среде, обладающих большей поверхностной активностью, чем асфальтены и смолы, приводит к вытеснению их с границы раздела нефть–вода.

Формированию высокодисперсной структуры нефтяной эмульсии способствует низкое значение межфазного натяжения на границе раздела нефть–вода, которое зависит от рН водной фазы. Следует отметить, что поверхностная активность асфальтенов ниже, чем смол. Вопреки распространенному мнению, асфальтены являются слабыми поверхностно-активными веществами и из-за их высокого сродства к масляной фазе имеют низкие значения гидрофильно-липофильного баланса. Основная роль асфальтенов в стабилизации водонефтяных эмульсий заключается в обеспечении структурно-механической прочности межфазной пленки [21].

Большой поверхностной активностью характеризуются спирто-бензольные смолы. Об этом свиде-

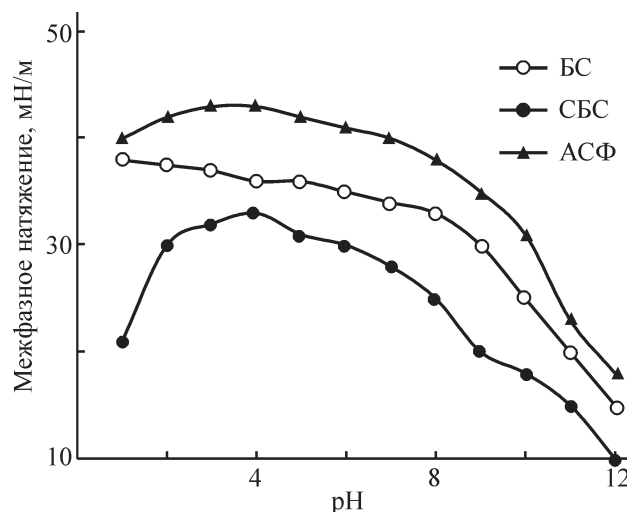


Рис. 5. Влияние рН водной фазы на межфазное натяжение растворов бензольных смол (БС), спирто-бензольных смол (СБС), асфальтенов (АСФ), выделенных из нефти ВВН2.

тельствует значительное увеличение их содержания в межфазном слое по сравнению с содержанием бензольных смол и асфальтенов (табл. 1).

Смолы и асфальтены представляют собой высокомолекулярные соединения, включающие полициклические ароматические или нефтяно-ароматические ядра, углеводородные цепями и гетероатомы [22]. Асфальтены и смолы в нефти ВВН2 отличаются меньшей насыщенностью водородом (Н/С) и более высоким содержанием гетероатомов в сравнении с образцами нефти ВВН1, характеризующимися более высоким содержанием кислорода (табл. 2). Гетероатомы, образующие полярные группы в смолах и асфальтенах, играют ключевую роль в стабилизации эмульсий, о чем свидетельствует резкое снижение межфазного натяжения при рН 12 (рис. 5).

Таблица 2. Элементный состав асфальтенов и смол нефтей ВВН1 и ВВН2

Объекты	Элементный состав, мас. % на беззольную навеску					Атомное отношение	
	С	Н	N	S	O	Н/С	O/С
ВВН1							
Асфальтены	82.9	11.7	0.5	0.9	4.0	1.69	0.04
БС	84.9	12.0	0.1	0.4	2.6	1.69	0.02
СБС	82.3	11.5	0.4	1.1	4.7	1.67	0.04
ВВН2							
Асфальтены	84.4	7.9	1.1	3.1	3.3	1.12	0.03
БС	83.5	8.8	1.5	2.7	3.5	1.26	0.03
СБС	81.6	8.7	1.3	3.2	5.2	1.28	0.05

Таблица 3. Спектральные коэффициенты асфальтенов и смол нефтях ВВН1 и ВВН2 и межфазном слое

П.п, см ⁻¹	БС		СБС		Асфальтены	
	нефть	м/с	нефть	м/с	нефть	м/с
ВВН1						
1710 C=O	0.11	0.21	0.45	0.58	0.53	0.60
1610 C=C	0.31	0.22	0.31	0.29	0.36	0.31
1380 —CH ₃	0.60	0.58	0.60	0.73	0.63	0.70
1030 —SO	0.11	0.10	0.13	0.15	0.12	0.11
720 —CH ₂	0.15	0.37	0.41	0.49	0.35	0.51
ВВН2						
1710 C=O	0.23	0.39	0.32	0.51	0.29	0.45
1610 C=C	0.39	0.36	0.26	0.21	0.54	0.46
1380 —CH ₃	0.53	0.55	0.59	0.60	0.72	0.71
1030 —SO	0.28	0.29	0.52	0.67	0.45	0.53
720 —CH ₂	0.22	0.27	0.19	0.34	0.25	0.44

По результатам ИК-спектроскопии рассчитаны спектральные коэффициенты по нормированию оптических плотностей характеристических п.п к оптической плотности п.п 1465 см⁻¹, позволяющие оценить структурно-групповой состав смол и асфальтенов (табл. 3). Спектральный коэффициент D1710/D1465, характеризующий содержание карбоксильных групп, в молекулах асфальтенов и СБС из обеих нефтей выше, чем в составе БС. Асфальтены и СБС в нефти ВВН2 отличаются высоким значением спектрального коэффициента D1030/D1465, определяющего содержание сульфоксидных групп. В молекулах асфальтенов нефти ВВН2 выше содержание ароматических структур (D1610/D1465), чем в аналогичном образце нефти ВВН1. Количество ароматических структур в молекулах асфальтено-смолистых веществ из межфазного слоя снижается и возрастает содержание парафиновых структур, оцениваемое по спектральному коэффициенту D720/D1465. Структурно-групповой состав смол и асфальтенов определяет их поверхностную активность, повышающуюся как при удлинении углеводородного радикала, так и с увеличением содержания полярных групп.

Заключение

В работе исследовано формирование эмульсий на основе высокосмолистых парафинистых нефтей, существенно различающихся по содержанию асфальтенов. В легкой нефти отношение содержания асфальтенов к смолам составляет 0.06, в тяжелых нефтях его значение возрастает до 0.23. Эмульсии с 10%-ным содержанием воды на основе как лег-

кой, так и тяжелых нефтей являются устойчивыми мелкодисперсными системами с размерами капель водной фазы 2–6 мкм. В 50%-ных эмульсиях увеличение размера капель воды до 11–15 мкм приводит к незначительному снижению ее устойчивости с выделением доли водной фазы в количестве 9.0–18.0% и формированию межфазного слоя. В межфазных слоях снижается содержание парафинонафтеновых (на 8–21%) и ароматических (на 13–64%) углеводородов и возрастает количество смол (на 25–86%). Для легкой нефти доля асфальтенов в составе межфазного слоя возрастает в 3.8 раза, для тяжелых нефтей — в 1.3 раза.

Исследован элементный, структурно-групповой состав и поверхностная активность асфальтенов, бензольных и спирто-бензольных смол, выделенных из нефти и межфазного слоя. Асфальтены и смолы в нефти ВВН2 характеризуются меньшей насыщенностью водородом и более высоким содержанием гетероатомов по сравнению с образцами нефти ВВН1. Показано, что в межфазном слое концентрируются асфальтено-смолистые вещества, в молекулах которых снижается количество ароматических структур и возрастает содержание парафиновых структур и гетероатомных полярных групп. Максимальной поверхностной активностью обладают спирто-бензольные смолы, отличающиеся высоким содержанием полярных функциональных групп (карбоксильных, сульфоксидных) и алкильных заместителей.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министер-

ством науки и высшего образования Российской Федерации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в дан-ной статье.

Информация об авторах

Юдина Наталья Васильевна,
ORCID:<https://orcid.org/0000-0002-7380-6668>
Небогина Надежда Александровна,
ORCID:<https://orcid.org/0000-0003-2516-5509>
Прозорова Ирина Витальевна,
ORCID:<https://orcid.org/0000-0001-7622-4594>

Список литературы

1. *Wong S. F., Lim J. S., Dol S. S.* Crude oil emulsion: a review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions // *Petrol. Sci. Eng.* 2015. V. 135. P. 498–504. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.10.006>
2. *Daaou M., Bendedouch D.* Water pH and surfactant addition effects on the stability of an Algerian crude oil emulsion // *J. of Saudi Chemical Society.* 2012. V. 3. V. 16. P. 333–337. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.05.015>
3. *Moradi M., Alvarado V., Huzurbazar S.* Effect of salinity on water-in-crude oil emulsion: evaluation through drop-size distribution proxy // *Energy Fuels.* 2011. N 1. V. 25. P. 260–268. <https://doi.org/10.1021/ef101236h>
4. *Chen Shi, Ling Zhang, Lei Xie, Xi Lu, Qingxia Liu, Jiajun He, Cesar A. Mantilla, Frans G. A. Van den berg, Hongbo Zeng* // *Langmuir.* 2017. V. 33. N 5. P. 1265–1274.
5. *Acevedo S., Castro A., Negrin J.G., Fernandez A., Escobar G., Piscitelli V.* Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: the rosary-type structure // *Energy & Fuels.* 2007. V. 21. N 4. P. 2165–2175. <https://doi.org/10.1021/ef070089v>
6. *Spiecker M., Gawrys K. L., Trail C. B., Kilpatrick P. K.* // *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2003. V. 220. P. 9–27. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00079-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00079-7)
7. *Nebogina N. A., Prozorova I. V., Yudina N. V., Savinykh Yu. V.* // *Petrol. Chemistry.* 2010. V. 50. N 2. P. 158–163. <https://doi.org/10.1134/S0965544110020131>
8. *Петрова Л. М., Аббакумова Н. А., Фосс Т. Р., Романов Г. В.* Структурные особенности фракции асфальтенов и нефтяных смол // *Нефтехимия.* 2011. Т. 51. № 4. С. 262–266. doi.org/10.1134/S0965544111040062
9. *Hajivand P., Vaziri A.* Optimization of Demulsifier Formulation for Separation of Water from Crude Oil Emulsions // *Braz. J. Chem, Eng.* 2015. V. 21. N 3. P. 1317–1321. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150321s00002755>
10. *Алтунина Л. К., Кувшинов В. А.* Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ. Новосибирск: Наука, 1995. 198 с.
11. *Kabbach C. B., Gonçaves R.* Effects of pH and Temperature on the Phase Behavior and Properties of Asphaltene Liquid Films // *Energy Fuels.* 2017. V. 32. N 3. P. 2811–2818. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03098>
12. *Юдина Н. В., Небогина Н. А., Лоскутова Ю. В., Волкова Г. И.* Формирование эмульсий в парафинистых и высокосмолистых нефтях // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2019. Т. 1. С. 99–104. <https://doi.org/10.15372/KhUR20190114>
13. *Юдина Н. В., Небогина Н. А.* Влияние фазовых переходов в высокопарафинистой нефти и эмульсиях на структурно-реологические свойства // *Нефтехимия.* 2020. Т. 60. № 4. С. 511–519. <https://doi.org/10.31857/S0028242120040103>
14. *Malkin A. Ya., Zadymova N. M., Skvortsova Z. N., Traskine V. Yu., Kulichikhin V. G.* Formation of Concentrated Emulsions in Heavy oil // *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2016. V. 504. P. 343–349. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.094>
15. *Сахабутдинов Р. З., Исмагилов Ф. Р., Губайдуллин И. Х., Космачева Т. Ф.* Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений. М.: ВНИИОЭНГ, 2005. 324 с.
16. *Современные методы исследования: Справ. метод. пособие под ред. А. И. Богомолова, М. Б. Темяно, Л. И. Хотынцева.* Л.: Недра, 1984. 429 с.
17. *Калугина Н. П., Глебовская Е. А., Бабаев Ф. Р., Мухаммедов П. Р.* Инфракрасная спектрометрия нефтей и конденсатов. Ашхабад: Илым, 1990. 240 с.
18. *Ivanova L. V., Safieva R. Z., Koshelev V. N.* IR spectrometry in the analysis of oil and oil products // *Bulletin of the Bashkir University.* 2008. V. 13. N 4. P. 869–874.
19. *Sayed G. H., Abdou M. I., Badr E. A. A., Tawfik S. M.* Synthesis, surface, thermodynamic properties of some biodegradable vanillin-modified polyoxyethylene surfactants // *J. Surfact. Deterg.* 2012. V. 15. P. 735–743. <https://doi.org/10.1007/s11743-012-1375-7>
20. *Sztukowski D. M., Jafari M., Alboudwarej H., Yarranton H. W.* Asphaltene self-association and water-in-hydrocarbon emulsions // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 265. N 1. P. 179–186. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00189-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00189-9)
21. *Ganeeva Yu. M., Yusupova T. N., Romanov G. V.* Asphaltene nano-aggregates: structure, phase transitions and effect on petroleum systems // *Russ. Chem. Rev.* 2011. V. 80. N 10. P. 993–1008. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004174>
22. *Stachowiak C., Viguie J. R., Grolier J. P., Rogalski M.* Effect of n-alkanes on asphaltene structuring in petroleum oils // *Langmuir.* 2005. V. 21. N 11. P. 4824–4829. <https://doi.org/10.1021/la047126k>