

УДК 621.892:622.276.72

ВОДОНЕФТЯНЫЕ ЭМУЛЬСИИ В ПАРАФИНИСТЫХ И СМОЛИСТЫХ НЕФТЯХ

© 2022 г. Н. В. Юдина*, Ю. В. Лоскутова, Н. А. Небогина

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, г. Томск, 634055 Россия**E-mail: natal@ipc.tsc.ru*

Поступила в редакцию 13.05.2021 г.

После доработки 30.11.2021 г.

Принята к публикации 29.12.2021 г.

Установлена зависимость устойчивости эмульсий, вязкости и энергии активации вязкого течения парафинистых и смолистых нефтей от соотношения содержания смолисто-асфальтеновых компонентов к парафиновым углеводородам. Парафинистые и смолистые нефти и их водонефтяные эмульсии являются неньютоновскими вязкопластическими средами. Увеличение содержания водной фазы до 30% в эмульсии парафинистой нефти приводит к росту реологических параметров и температуры застывания. Снижение энергии активации вязкого течения при повышении обводненности нефти до 50% может быть связано, как с существенным уменьшением доли парафиновых углеводородов в составе эмульсии, так и появлением несвязанной воды, снижающей значения вязкости. Приведены данные о составе асфальтенов и смол в парафинистой и смолистой нефтях.

Ключевые слова: парафинистые и смолистые нефти; асфальтены; смолы; парафины; эмульсии; вязкость; энергия активации вязкого течения

DOI: 10.53392/27823857-2022-2-1-64, EDN: FZNGIZ

Увеличение доли добываемого обводненного углеводородного сырья способствует формированию водонефтяных эмульсий, стабилизированных природными поверхностно-активными веществами. Увеличение содержания дисперсной фазы в сырой нефти часто приводит к заметному повышению ее вязкости. Этот эффект может быть связан с наличием асфальтенов на границе раздела фаз, с их склонностью к агрегации и образованию гелеобразных структур [1].

Известно, что асфальтены, смолы, нефтяные кислоты, парафины и неорганические частицы, образующие структурированные слои на границе раздела фаз нефть–вода, являются основными стабилизаторами водонефтяных эмульсий, препятствуя коагуляции глобул воды и обеспечивая их высокую устойчивость [2–4]. Некоторые исследователи считают, что устойчивость эмульсий зависит от процентного содержания асфальтенов [5–9]. Однако эмульгирующая способность асфальтенов во многом зависит от их коллоидно-дисперсного состояния в точке флокуляции и структурных характеристик, таких как молекулярная масса, количество конденсированных ароматических структур и карбонильных групп [10].

Немаловажную роль в стабилизации эмульсий играют смолы, характеризующиеся более высокой поверхностной активностью, чем асфальтены. Смолы способны самостоятельно ассоциировать в растворах асфальтенов в толуоле с добавками гептана, образуя устойчивые агрегаты, способные адсорбироваться на поверхности капель, замедляя их коалесценцию [11, 12]. Помимо этого, смолы сольватируют асфальтеновые агрегаты, удерживая их внутри коллоидной суспензии, препятствуют взаимодействию мономеров асфальтенов, что снижает прочность адсорбционного слоя на каплях воды.

В стабилизации устойчивой обратной эмульсии принимают участие мелкодисперсные частицы и асфальтены при их соотношении 2:1. В качестве твердых частиц могут выступать минеральные вещества и твердые парафины. При низких концентрациях твердые вещества действуют как мостики между каплями воды, способствуя их коалесценции. При высоких концентрациях слои твердых частиц могут создать на каплях воды адсорбционный барьер [13].

Механизм формирования водонефтяных эмульсий зависит от состава нефти. Стабильность эмульсий смолистых тяжелых нефтей и их реологические

свойства определяются наличием компонентов с достаточно высокой молекулярной массой, таких как асфальтены, смолы, нафтеновые кислоты, порфирины и т. д. Их важной особенностью является поверхностная активность на границе раздела нефть–вода [14]. Для легких парафинистых нефтей основной проблемой при формировании эмульсии является кристаллизация парафина, участвующего наряду со смолами и асфальтенами в создании бронирующей оболочки вокруг капель воды. Изучению процесса формирования эмульсий в нефтях посвящено значительное количество работ [15–17]. Однако на практике до сих пор остаются нерешенными проблемы обезвоживания устойчивых эмульсий, как легких, так и тяжелых нефтей.

Цель данной работы — исследование влияния состава парафинистых и смолистых нефтей на процесс формирования устойчивых эмульсий и их реологические свойства.

Экспериментальная часть

Групповой состав исследованных нефтей приведен в табл. 1. Нефти существенно различаются по содержанию смолисто-асфальтеновых компонентов (САК) и парафиновых углеводородов (ПУ). Для парафинистых нефтей отношение содержания САК к содержанию ПУ (САК/ПУ) колеблется в пределах 0.7–5.5, для смолистых нефтей данное отношение составляет 14.1–37.3. Для последних следует рассматривать также отношение содержания асфальтенов (Асф) к содержанию смол (Асф/смолы).

Эмульсии с дистиллированной водой в концентрации 10, 30 и 50 мас. % получали на перемешивающем устройстве марки ПЭ-0118 мощностью 150

Вт и скоростью вращения лопасти 1500 об/мин в течение 10 мин с последующим отстаиванием 1 ч при 20°C. Если после термостатирования в пробе не происходило формирование свободной водной фазы, то эмульсию использовали для дальнейших исследований.

Устойчивость эмульсий определяли методом «bottle test» в течение 300 мин при температуре 20 и 50°C [2]. Объемная доля (ϕ) выделившейся воды в % рассчитывалась по формуле:

$$\phi = V_s/V_t$$

где V_s — объем отделившейся воды; V_t — общий объем воды в эмульсии [17].

Дисперсность водонефтяных эмульсий анализировали методом оптической микроскопии с помощью биологического микроскопа Axio Lab A1 (Carl Zeiss), оснащенного цифровой камерой AxioCam ERc 5s, при 400-кратном увеличении.

Содержание в нефтях асфальтенов (Асф) определяли «холодным» методом Гольде, бензольных (БС) и спиртобензольных смол (СБС) — методом адсорбционной хроматографии на оксиде алюминия согласно по программе ASTM D2007, парафиновых углеводородов — по ASTM E1519.

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

ИК-спектры асфальтенов и смол, выделенных из нефтей, регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet-5700 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.

Таблица 1. Групповой состав исследованных нефтей

Месторождение нефти	Содержание, мас. %			САК/ПУ	Асф/смолы
	масел/парафинов	смол	асфальтенов		
Парафинистые нефти					
Фестивальное (ФВ)	62.0/20.0	15.9	2.1	0.9	—
Мамуринское (ММ)	69.1/18.2	9.9	2.8	0.7	—
Южно-Табаганское (ЮТ)	78.0/7.8	13.0	1.2	1.8	—
Арчинское (АР)	78.2/6.1	15.1	0.6	2.6	—
Верхнечонское (ВЧ)	80.2/3.6	19.7	0.1	5.5	—
Смолистые нефти					
Таймурзинское (ТМ)	63.8/2.4	28.0	5.8	14.1	0.21
Тагульское скв. 103 (ТГ)	86.2/0.4	12.0	1.4	35.2	0.12
Усинское (УС)	57.9/1.1	31.1	9.9	37.3	0.32
Русское (РС)	85.8/0.4	13.0	0.8	34.5	0.06

Структурно-групповой состав смол и асфальтенов характеризовали по одинаковым наборам полос поглощения (п.п.) в ИК-спектрах [18].

Реологические параметры нефти и водонефтяных эмульсий измеряли с помощью программируемого реометра BROOKFIELD марки LVDV III+ с адаптером для малых объемов образцов. Исследования влияния температурного фактора на вязкость нефтяных систем проводили при скорости сдвига 3 с^{-1} .

Энергию активации вязкого течения $E_{\text{акт}}$ определяли по температурной зависимости вязкости в координатах $\ln \eta - 1/T$, описываемой линейной функцией [19, 20].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1а приведена кинетика выделения воды из эмульсий парафинистых нефтей при температуре 20°C . Объемная доля ϕ отделившейся воды в течение 60–220 мин составляет 20–40%. При увеличении времени отстоя эмульсий ЮТ (кривые 1 и 2) до 180–240 мин и эмульсий ВЧ до 60–100 мин (кривые 3 и 4) дальнейшее их разрушение не происходит, кривые выходят на плато. В рассмотренной группе парафинистых нефтей высокая устойчивость эмульсий нефти ВЧ объясняется увеличением отношения САК/ПУ до 5.5.

Для эмульсий смолистых нефтей УС и ТМ наблюдается высокая агрегативная устойчивость (рис. 1, б, кривые 3, 4) при соотношении Асф/смола 0.21–0.32, что свидетельствует о роли асфальтенов, повышающих прочность адсорбционного слоя на

каплях воды. Доля выделившейся воды в данных эмульсиях в течение 300 мин при температуре 50°C составляет 4–11%. Исключением среди смолистых нефтей являются эмульсии нефти РС, в которых ϕ достигает 68% в течение 120 мин при температуре 50°C (рис. 1, б, кривая 2). Высокая вязкость нефти и устойчивость эмульсий РС связана с отсутствием в их составе легких фракций. Нагревание способствует снижению вязкости и частичному разрушению эмульсий.

Согласно литературным данным, устойчивость водонефтяных эмульсий определяется содержанием и размерами капель водной фазы. Установлено, что размеры капель в эмульсиях зависят от состава и содержания эмульгаторов в нефти и количества воды [21, 22]. Эмульсии, формирующиеся в парафинистых и смолистых тяжелых нефтях, являются устойчивыми, несмотря на значительные различия в составе и содержании в них эмульгаторов. Морфология эмульсий высокопарафинистых нефтей (САК/ПУ 0.7–1.8), содержащих значительные количества асфальтенов, смол и парафинов, представлена близкими по размеру крупными сферическими каплями водной фазы, что говорит об их незначительной деформации в дисперсионной среде. Особенностью эмульсий смолистых тяжелых нефтей при отношении Асф/смола 0.21 и 0.31 является образование мелкодисперсных прочных структур, обеспечивающих высокую вязкость.

На рис. 2 приведена зависимость размеров капель водной фазы в исследуемых эмульсиях от соотношения САК/ПУ. В эмульсиях парафинистых нефтей

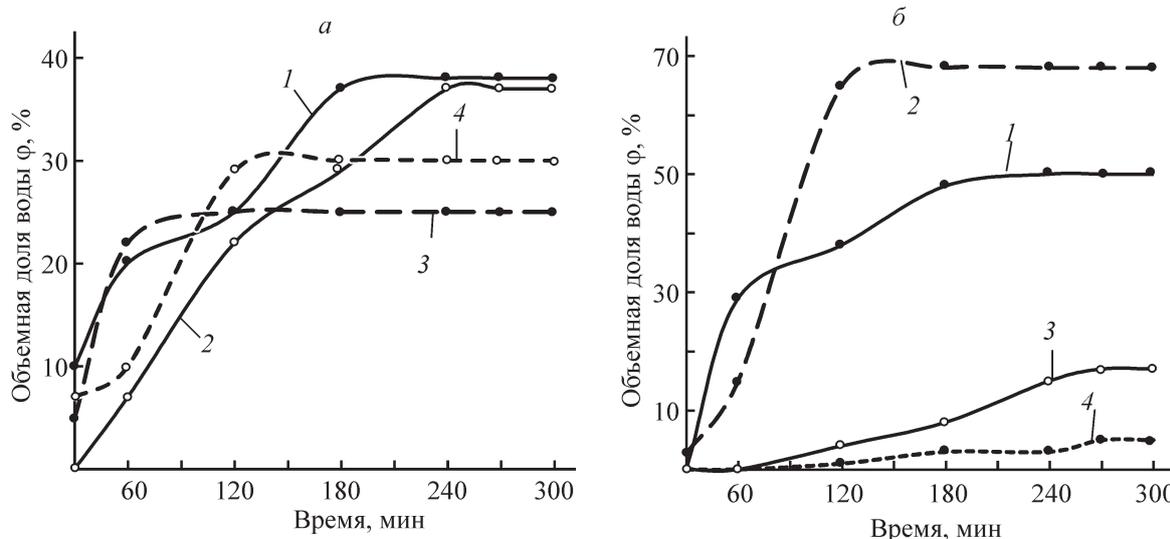


Рис. 1. Кинетика выделения воды из эмульсий с об. долей воды, %.

а) эмульсии нефти ЮТ: 1 — 10%, 2 — 30%; эмульсии нефти ВЧ: 3 — 30%, 4 — 50%; б) эмульсии нефти РС: 1 — 10%, 2 — 30%; эмульсии нефти УС при 50°C : 3 — 30%; эмульсии нефти ТМ при 50°C : 4 — 30%.

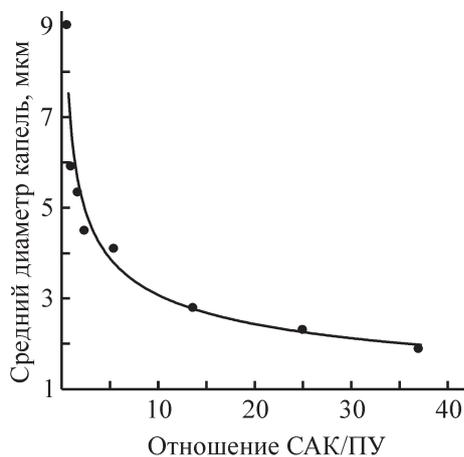


Рис. 2. Зависимость среднего диаметра капель водной фазы для 30 мас. %-ных эмульсий исследуемых нефтей от различного соотношения в них САК/ПУ.

средний диаметр капель воды варьирует в пределах 3.9–9.0 мкм при соотношении в нефтях САК/ПУ 0.9–5.5. Размер капель воды в эмульсиях смолистых тяжелых нефтей с соотношением САК/ПУ 14.1–37.2 намного меньше и составляет 1.9–2.8 мкм.

Реологические свойства нефтей определяются количеством дисперсной фазы, формирующей коагуляционную структуру из парафинов, смол и асфальтенов. Присутствующие в парафинистых нефтях в значительном количестве ПУ обладают склонностью к кристаллизации и формированию в объеме структурной сетки. С этим связано неньютоновское их поведение при малых скоростях сдвига. При разрушении парафиновой структуры в нефти течение приобретает ньютоновский характер. Кри-

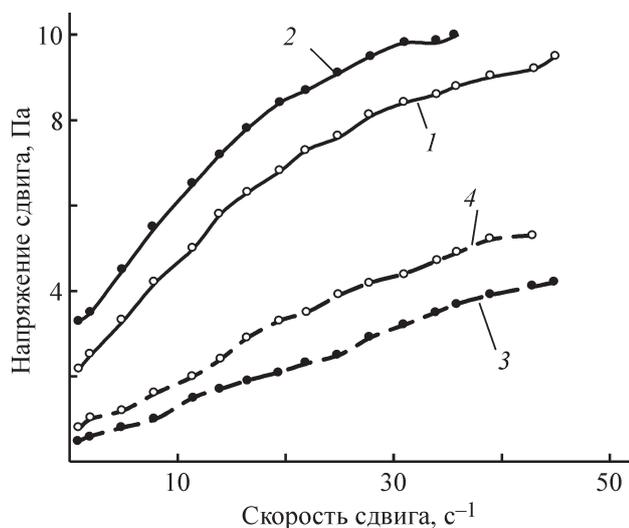


Рис. 3. Кривые течения нефтей: 1 — нефть ММ, 2 — 30%-ная эмульсия ММ; 3 — нефть ВЧ, 4 — 30%-ная эмульсия ВЧ.

вые течения, приведенные на рис. 3, иллюстрируют нелинейное вязкопластическое поведение нефтей и эмульсий и характеризуются наличием предела текучести $\tau_{ст}$. Для мамуринской нефти ММ, содержащей 18.2 мас. % ПУ, значение $\tau_{ст}$ — 2.1 Па (рис. 3, кривая 1). При снижении содержания ПУ в нефти ВЧ до 3.6 мас. % значение $\tau_{ст}$ составляет 0.5 Па (рис. 3, кривая 3). В 30%-ных эмульсиях предел текучести возрастает до 0.8–3.1 Па, что связано с увеличением объемной доли дисперсной фазы в виде капель воды (рис. 3, кривые 2 и 4).

Кривые течения высокопарафинистой нефти ФВ и 10 и 50%-ных эмульсий имеют вид, характерный для вязкопластических систем (рис. 4). Для нефти и 10%-ной эмульсии отмечается незначительное различие между кривыми течения, вязкость при скорости сдвига 0.9 с^{-1} достигает 1.1 и 1.2 Па·с, $\tau_{ст}$ — 1.5 и 2.5 Па соответственно. При увеличении содержания в нефти водной фазы до 50% вязкость эмульсии возрастает до 2.4 Па·с, предел текучести — 3.9 Па. На кривой течения отсутствует резкий переход от неньютоновского режима течения к ньютоновскому.

Реологические свойства эмульсий парафинистых нефтей зависят не только от содержания высокомолекулярных нефтяных компонентов и воды, но и от температурного фактора. С понижением температуры структурная прочность и вязкость эмульсий возрастают в несколько раз за счет взаимодействия между каплями воды и деформации поверхности раздела нефть–вода с адсорбированными кристаллами парафинов (рис. 5).

На рис. 6 (кривые 1 и 2) показано, что в эмульсиях парафинистых нефтей (САК 0.7–1.8) вязкость

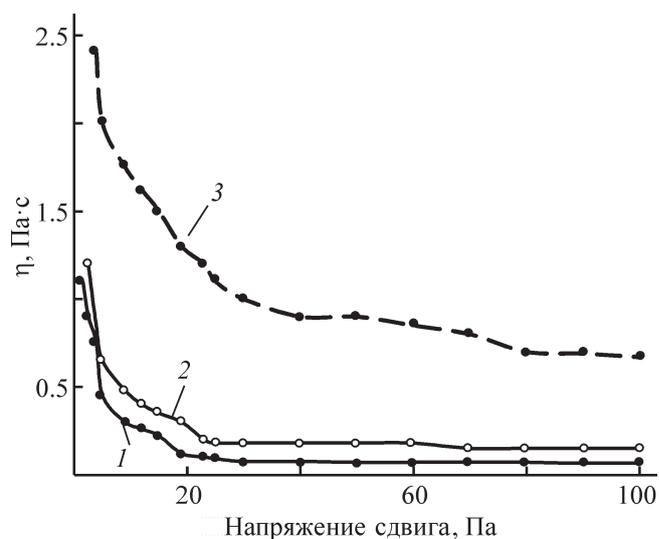


Рис. 4. Зависимость вязкости нефти ФВ и эмульсий от напряжения сдвига: 1 — нефть, 2 — 10 %-ная эмульсия; 3 — 50 %-ная эмульсия ФВ.

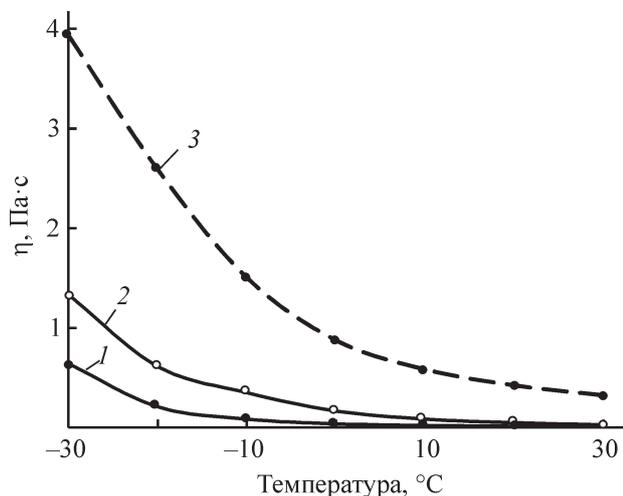


Рис. 5. Зависимость вязкости нефти ВЧ и эмульсий от температуры: 1 — нефть; 2 — 30%-ная эмульсия; 3 — 50%-ная эмульсия;

незначительно возрастает с увеличением содержания воды. В 50%-ных эмульсиях смолистых нефтей (САК 14–34.5) вязкость повышается в 5–6 раз по сравнению с эмульсиями парафинистых нефтей (кривые 3 и 4).

Смолистые тяжелые нефти, обогащенные смолами, асфальтенами и полиароматическими соединениями, характеризуются высокой вязкостью [23, 24]. На рис. 7 приведены кривые течения нефтей и 30%-ных эмульсий, проявляющих вязкопластические свойства. Для нефти ТГ и 30%-ной эмульсии (кривые 1 и 2) отмечаются невысокие значения вязкости 0.5 и 1.3 Па·с и предела текучести 0.8 и 1.5 Па, что объясняется незначительным содержанием асфальтенов и отношением Асф/смола равным 0.12.

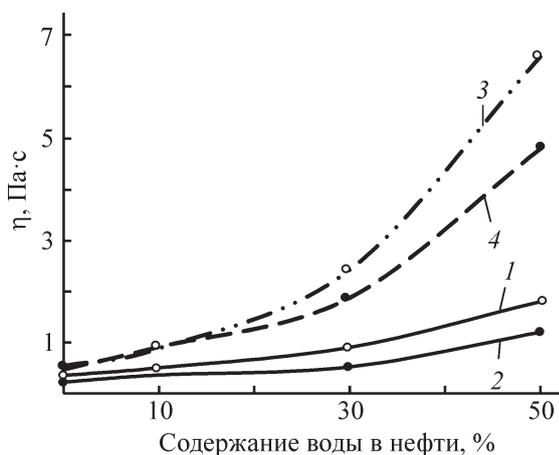


Рис. 6. Зависимость вязкости нефтей от содержания воды и соотношения САК/ПУ: 1 — САК/ПУ-0.7; 2 — САК/ПУ-1.8; 3 — САК/ПУ-12; 4-САК/ПУ — 34.5.

С увеличением напряжения сдвига данные образцы проявляют свойства ньютоновской жидкости.

Нефть УС при температуре 30°C характеризуется более высокими значениями вязкости 4.0 Па·с и $\tau_{ст}$ 6.0 Па, формируя стабильные агрегативно-устойчивые эмульсии. Вязкость 30%-ной эмульсии возрастает в 2 раза по сравнению с вязкостью нефти УС. С увеличением напряжения сдвига кривые течения нефти и 30%-ной эмульсии монотонно снижаются (рис. 7, кривые 3 и 4).

Легкие парафинистые нефти и эмульсии в определенном температурном интервале характеризуются энергией активации вязкого течения $E_{акт}$, рассчитанной по уравнению Аррениуса [25]. Приведенные на рис. 8 значения $E_{акт}$ согласуются с результатами работы авторов [25]. Максимальное значение $E_{акт}$ характерно для нефтей с наибольшим содержанием ПУ. В эмульсиях с увеличением количества водной фазы до 30% наблюдалось резкое возрастание $E_{акт}$, что свидетельствует об усилении межмолекулярных взаимодействий между компонентами дисперсной фазы и повышении степени ассоциативности нефтесодержащей системы за счет формирования на поверхности раздела фаз нефть–вода адсорбционных оболочек, состоящих из смол, асфальтенов и парафинов.

С ростом обводненности нефти до 50 мас. % происходит снижение величины $E_{акт}$, что может быть связано, как с существенным уменьшением доли парафиновых углеводородов в составе эмульсии, так и появлением несвязанной воды, снижающей значения вязкости. Поскольку фазовым изменениям под воздействием температуры главным образом

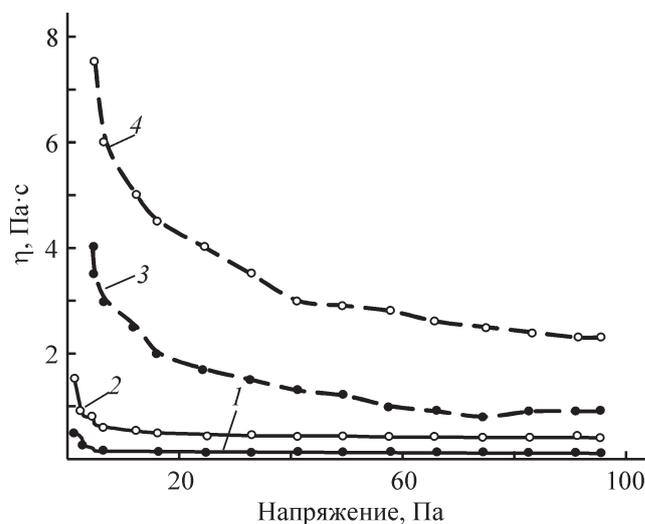


Рис. 7. Кривые течения: 1 — нефть ТГ; 2 — 30%-ная эмульсия нефти ТГ; 3 — нефть УС; 4 — 30%-ная эмульсия при 30°C нефти УС.

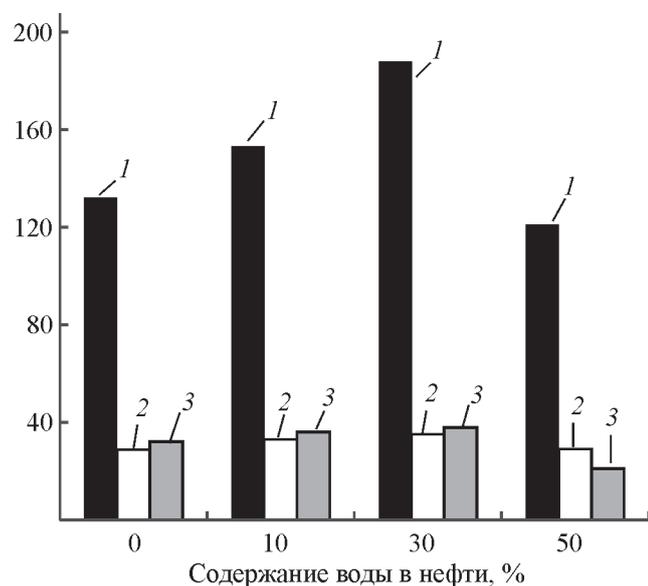


Рис. 8. Зависимость энергии активации вязкого течения $E_{\text{акт}}$ в легких парафинистых нефтях и эмульсиях от содержания водной фазы: 1 — САК/ПУ-0.7; 2 — САК/ПУ-1.8; 3 — САК/ПУ-2.6.

подвержены парафины, то чем меньше в системе содержится ПУ, тем меньше структурных связей необходимо разрушить для активации течения нефти.

Одним из основных факторов, влияющим на поверхностную активность смол и асфальтенов, является их молекулярная структура: строение углеводородного радикала и характер полярной группы. В табл. 2 приведен элементный состав нефтей, смол и асфальтенов, выделенных из высокопарафинистой ФВ, парафинистой ВЧ и смолистой ТМ нефтей. Смолы и асфальтены смолистой нефти характери-

зуются высокими значениями молекулярных масс (ММ) и достаточно большим содержанием гетероатомов, среди которых преобладают сера и кислород. Молекулы смол и асфальтенов ФВ и ВЧ нефтей в большей степени обогащены водородом (Н/С) и кислородом.

Анализ спектральных коэффициентов показал, что условное содержание ароматических структур (D_{1610}/D_{1465}) и конденсированной ароматики (D_{750}/D_{720}) выше в молекулах асфальтенов, чем в аналогичных смолах (табл. 3). Молекулы спиртобензольных смол нефти ФВ и ВЧ характеризуются большим количеством парафиновых структур (D_{725}/D_{1465}), их разветвленностью (D_{1380}/D_{1465}) и содержанием гетероатомных групп (D_{1710}/D_{1465}). В бензольных и спиртобензольных смолах нефти ТМ высока доля карбоксильных групп в кислотах.

Формирование эмульсий в парафинистых нефтях с низким содержанием асфальтенов, таких как нефть ВЧ, может осуществляться за счет смол и парафинов. Сами длинноцепочечные алканы, не обладающие межфазной активностью, не могут адсорбироваться на поверхности раздела фаз нефть–вода. Однако, как показали авторы [26], возможен синергетический эффект за счет сокристаллизации парафинов с парафиновыми структурами молекул смол и адсорбции образованных агрегатов на границе раздела нефть–вода.

Содержание и состав природных эмульгаторов в значительной мере определяют устойчивость водонефтяных эмульсий парафинистых и смолистых нефтей и их реологические свойства. Установлено, что с увеличением отношения САК/ПУ в нефти уменьшается средний диаметр капель воды в эмульсиях,

Таблица 2. Характеристика смол и асфальтенов парафинистой и смолистой нефтей

Объекты исследования	ММ	Элементный состав, мас. % в расчете на беззольную навеску					Н/С
		С	Н	N	S	O	
Нефть ФВ		85.1	12.2	0.2	1.2	1.4	1.72
БС	350	81.7	12.2	0.6	1.5	4.0	1.79
СБС	370	84.1	13.9	0.2	1.7	6.1	1.98
Асф	870	86.1	9.6	0.7	0.5	3.1	1.34
Нефть ВЧ		85.3	13.3	0.2	0.3	0.9	1.87
БС	370	83.9	13.0	0.1	0.4	2.6	1.86
СБС	390	81.0	12.0	0.4	1.9	4.7	1.78
Асф	1050	82.9	11.7	0.5	0.9	4.0	1.69
Нефть ТМ	—	82.8	11.6	0.3	4.4	1.0	1.68
БС	400	70.7	10.0	0.7	4.0	5.7	1.70
СБС	480	76.8	10.0	0.6	4.6	8.1	1.56
Асф	1972	81.5	8.2	2.0	6.2	2.2	1.21

Таблица 3. Спектральные характеристики смол и асфальтенов, выделенных из смолистой ТМ, парафинистых ФВ и ВЧ нефтей

Показатели	ТМ			ФВ			ВЧ	
	БС	СБС	А	БС	СБС	А	БС	СБС
D ₁₆₁₀ /D ₁₄₆₅	0.19	0.28	0.51	0.17	0.15	0.44	0.31	0.31
D ₇₅₀ /D ₇₂₀	0.69	1.03	1.82	0.57	0.41	0.48	0.43	0.51
D ₇₂₅ /D ₁₄₆₅	0.30	0.14	0.12	0.72	0.89	0.55	0.15	0.61
D ₁₃₈₀ /D ₁₄₆₅	0.56	0.57	0.34	0.65	0.86	0.48	0.60	0.60
D ₁₇₁₀ /D ₁₄₆₅	0.78	0.89	0.33	0.28	0.48	0.31	0.11	0.45

что обеспечивает более высокую их устойчивость к коалесценции.

Парафинистые легкие нефти и эмульсии являются вязкопластическими средами в области низких сдвиговых скоростей. С повышением температуры и скорости сдвига устойчивость эмульсий резко снижается за счет разрушения парафиновой структуры. Деэмульсация такой нефти может осуществляться термическим способом при температуре плавления твердых парафинов 40–60°C.

Устойчивость эмульсий тяжелых нефтей растет с увеличением отношения Асф/смола за счет участия асфальтенов в формировании прочного адсорбционного слоя. Смолистые тяжелые нефти характеризуются вязкопластическими свойствами с более высокими значениями вязкости и предела текучести, формирующими агрегативно устойчивые эмульсии. Разрушение мелкодисперсной структуры в таких эмульсиях происходит в присутствии деэмульгаторов при высоких температурах, обеспечивающих снижение вязкости,

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Государственного задания Федерального Государственного Бюджетного Учреждения Науки Института химии нефти СО РАН при финансовой поддержке Минобрнауки РФ.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Юдина Наталья Васильевна, к.т.н., вед.н.нс.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7380-6668>

Лоскутова Юлия Владимировна, к.х.н., с.н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7853-3024>

Небогина Надежда Александровна, к.х.н., с.н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2516-5509>

Список литературы

1. Rane J. P., Pauchard V., Couzis A., Banerjee S. Interfacial rheology of asphaltenes at oil-water interfaces and interpretation of the equation of state // *Langmuir*. 2013. V. 29. N 15. P. 4750–4759. <https://doi.org/10.1021/Ia304873n>
2. Al-Sahhaf T. A., Fahim M. A., Elsharkawy A. M. Effect of inorganic solids, wax to asphaltene ratio, and water cut on the stability of water-in-crude oil emulsions // *J. Disp. Sci. Tech.* 2009. V. 30. N 5. P. 597–604. <https://doi.org/10.1080/01932690802597756>
3. Czarnecki J., Tchoukov P., Dabros T., Xu Z. Role of asphaltenes in stabilization of water in crude oil emulsions // *Can. J. Chem. Eng.* 2013. V. 91. N 8. P. 1365–1371. <https://doi.org/10.1002/cjce.21835>
4. Fingas M. F. Water-in-oil emulsions: formation and prediction // *Petrol. Sci. Res.* 2014. V. 3. N 1. P. 38–50. <https://doi.org/10.14355/jpsr.2014.0301.04>
5. Filho D. C. M., Ramalho J. B. V. S., Spinelli L. S., Lucas E. F. Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability // *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2012. V. 396. P. 208–212. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.076>
6. Kilpatrick P. K. Water-in-crude oil emulsion stabilization: review and unanswered questions // *Energy & Fuels*. 2012. V. 26. № 7. P. 4017–4026. <https://doi.org/10.1021/ef3003262>
7. Shi C., Zhang L., Xie L., Lu X., Liu Q., He J., Mantilla C. A., Van den Berg F. G., Zeng H. Surface interaction of water-in-oil emulsion droplets with interfacially active asphaltenes // *Langmuir*. 2017. V. 33. N 5. P. 1265–1274. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b04265>
8. Hu C., Garcia N. C., Xu R., Cao T. Interfacial properties of asphaltenes at the heptol-brine interface // *Energy & Fuels*. 2016. V. 30. N 1. P. 80–87. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01855>
9. Yarranton H. W., Hussein H., Masliyah J. H. Water-in-Hydrocarbon Emulsions Stabilized by Asphaltenes at

- Low Concentrations // *Colloid and Interface Sci.* 2000. V. 228. N 1. P. 52–63.
<https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6938>
10. *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>
 11. *Spiecker M., Gawrys K.L., Trail C.B., Kilpatrick P.K.* Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation // *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 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)
 12. *Hajivand P., Vaziri A.* Optimization of Demulsifier Formulation for Separation of Water from Crude Oil Emulsions // *Braz. J. Chem. Eng.* 2015. V. 32. N 1. P. 107–118.
<https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150321s00002755>
 13. *Sztukowski D.M., Yarranton H.W.* Oilfield solids and water-in-oil emulsion stability // *Colloid and Interface Science.* 2005. V. 285. N 2. P. 821–833.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.12.029304873n>
 14. *Malkin A.Ya.* Oil as an Object of Rheology (Review) // *Petrol. Chemistry.* 2019. V. 59. N 10. P. 1092–1107.
<https://doi.org/10.1134/S0965544119100062>
[*Малкин А. Я., Хаджиев С. Н.* О реологии нефти (обзор) // *Нефтехимия.* 2016. Т. 56. N 4. С. 303–314.
<https://doi.org/10/7868/S00282421160401109>].
 15. *Moradi M., Alvarado V., Huzurbazar S.* Effect of salinity on water-in-crude oil emulsion: evaluation through drop-size distribution proxy // *Energy & Fuels.* 2011. V. 25. N 1. P. 260–268. <https://doi.org/10.1021/ef101236h>
 16. *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>
 17. *Daou M., Bendedouch D.* Water pH and surfactant addition effects on the stability of an Algerian crude oil emulsion // *J. Saudi Chem. Soc.* 2012. V. 16. N 3. P. 333–337. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.05.015>
 18. *Петрова Л. М., Аббакумова Н. А., Фосс Т. Р., Романов Г. В.* Структурные особенности фракции асфальтенов и нефтяных смол // *Нефтехимия.* 2011. Т. 51. N 4. С. 262–266.
<https://doi.org/10.1134/S0965544111040062>
[*Петрова Л. М., Аббакумова Н. А., Фосс Т. Р., Романов Г. В.* Structural features of asphaltene and resin fractions // *Ppetrol. Chemistry.* 2011. V. 51. N 4. P. 252–256. <https://doi.org/10.1134/S0965544111040062>].
 19. *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>
[*Небогина Н., Юдина Н.* Effect of phase transitions in high-wax crude oil and emulsions on structural-and-rheological properties // *Petrol. Chemistry.* 2020. V. 60. N 7. P. 3794–801.
<https://doi.org/10.1134/S0965544120070105>].
 20. *Семихина Л. П., Пашина А. М., Ковалева И. В., Семихин Д. В.* Влияние температуры и напряжения сдвига на реологические свойства нефтяных дисперсных систем // *Вестник Тюменского гос. ун-та.* 2018. Т. 4. № 3. С. 36–52.
<https://doi.org/10.21684/2411-7978-2018-4-3-36-52>
 21. *Malkin A. Ya., Zadytova N. M., Skvortsova Z. N., Traskine V. Yu., Kulichikhin V. G.* Formation of concentrated emulsions in heavy oil // *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2016. V. 504. P. 343–349.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.094>
 22. *Boxall J. A., Koh C. A., Sloan E. D., Sum A. K., Wu D. T.* Droplet size scaling of water-in-oil emulsions under turbulent flow // *Langmuir.* 2012. V. 28. N 1. P. 104–110.
<https://doi.org/10.1021/la202293t>
 23. *Zadytova N. M., Skvortsova Z. N., Traskin V. Yu., Yampol'skaya G. P., Mironova M. V., Frenkin E. I., Kulichikhin V. G., Malkin A. Ya.* Heavy oil as an emulsion: Composition, structure, and rheological properties // *Colloid Journal.* 2016. V. 78. N 6. P. 735–746. <https://doi.org/10.1134/S1061933X16060211>
 24. *Kolotova D. S., Kuchina Y. A., Petrova L. A., Voron'ko N. G.* Rheology of Water-in-Crude Oil Emulsions: Influence of Concentration and Temperature // *Colloids and Interfaces.* 2018. V. 2. N 4. P. 64–69.
<https://doi.org/10.3390/colloids2040064>
 25. *Zadytova N. M., Skvortsova Z. N., Traskine V. Yu., Kulikov-Kostyushko F. A., Kulichikhin V. G., Malkin A. Ya.* Rheological properties of heavy oil emulsions with different morphologies // *Petrol. Sci. Eng.* 2017. V. 149. P. 522–530.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.10.063>
 26. *Ma Q., Wang W., Yang L., Yang J., Shi B., Gong J.* Wax adsorption at paraffin oil–water interface stabilized by Span80 // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2017. V. 518. P. 73–79.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.01.023>