

Ф. Ф. Хамидуллина, Р. Ф. Хамидуллин, Р. Х. Мингазов,
И. К. Киямов

ПОИСК ЭФФЕКТИВНОГО ДЕЭМУЛЬГАТОРА ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ ПРОДУКЦИИ НЕФТЯНЫХ СКВАЖИН НА ПОЗДНЕЙ СТАДИИ ЭКСПЛУАТАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Ключевые слова: скважина, нефть, эмульсия, поиск, деэмульгатор, смачивание, моющее действие.

Проведены исследования наиболее значимых поверхностно-активных свойств ряда ПАВ, применяемых как в нефтяной, так и в других отраслях промышленности. Исследования позволяют произвести выбор среди существующих химических реагентов компоненты для дальнейшей разработки композиционных составов, обладающих многофункциональным действием – одновременно смачивающей способностью, моющим действием и деэмульгирующей эффективностью.

Keywords: well, oil, emulsion, search, demulsifier, wetting, detergency.

Researches of the most important surface-active properties of a number of surfactants used in oil and other industries. Studies allow you to choose among existing chemicals components to further develop composite structures, giving possess multifunctional action - simultaneously wetting, detergency and demulsifying efficiency.

Введение

В России основная часть месторождений находится на поздней стадии эксплуатации. На этой стадии значительно повышаются плотность и вязкость нефти, уменьшается газовый фактор, увеличивается содержание пластовой воды, природных эмульгаторов и механических примесей. Такое изменение параметров продукции нефтяных скважин приводит к существенному повышению стойкости водонефтяных эмульсий. Современные проблемы разрушения промысловых эмульсий, стабилизированных механическими примесями, выдвигают дополнительные требования к деэмульгаторам. Деэмульгаторы не всегда являются эффективными в условиях постоянного изменения свойств и состава нефтяной продукции, что исключает универсальность их использования на залежах и месторождениях, которые эксплуатируются достаточно длительное время с момента начала разработки. Следовательно, требуется расширение ассортимента деэмульгирующих составов.

Одним из способов решения проблем подготовки нефтей с высоким содержанием механических примесей и разрушения высокоустойчивых водонефтяных эмульсий является использование в комплексе с существующими деэмульгаторами – смачивателей, моющих веществ, флокулянтов, депрессантов и других соединений, которые способствуют удалению с бронирующих оболочек на глобулах пластовой воды мелкодиспергированных частиц примесей, улучшают низкотемпературные и вязкостные свойства нефтяной дисперсной системы [1]. Исследования и промысловая практика показали, что наибольшую деэмульгирующую эффективность при разрушении устойчивых водонефтяных эмульсий проявляют реагенты и композиционные составы, обладающие расширенными функциональными способностями, в том числе смачивающе-моющим действием. Поэтому вовлечение таких химических веществ для осуществления эффективной подготов-

ки нефти, несомненно, имеет научно-практическое значение.

Исследование деэмульгирующей эффективности, смачивающей способности и моющего действия ПАВ-реагентов

В настоящей статье особое внимание уделено исследованию наиболее значимых поверхностно-активных свойств деэмульгаторов, смачивателей, моющих агентов, флокулянтов и композиционных составов на их основе, а также изучению механизма их действия.

В работе [2] установлено, что ПАВ смачивающе-моющего действия обладают «раскалывающей» способностью воздействия на внешнюю и внутреннюю «скорлупообразную» структуру дисперсных частиц, состоящих в виде ядра из неорганических частиц механических примесей и адсорбционного слоя из углеводородных соединений (компонентов) и ассоциированных природных эмульгаторов – смолисто-асфальтеновых веществ (САВ).

Процесс пептизации ассоциированного адсорбционного слоя может быть завершён на всей поверхности дисперсной частицы, если ПАВ-реагент обладает смачивающей способностью и моющим действием. Роль моющего действия реагента заключается в том, что смолисто-асфальтеновые «осколки» из коллоидно-дисперсного состояния переходят в состояние близкое к молекулярному растворению или ассоциированным структурам. Основная роль реагента как смачивателя должна сводиться к максимальной гидрофиллизации оголенной поверхности неорганической частицы, чтобы исключить возможность попадания ее в нефть (дисперсионную среду) [2].

Результаты микроскопических исследований показали отсутствие существенного эффекта в изменении структуры дисперсной частицы при действии широко известных для обработки промысловых водонефтяных эмульсий импортных и отечест-

венных деэмульгаторов. Определенный положительный эффект наблюдался при использовании композиционного состава РЭНТ – деэмульгатора смачивающе-моющего действия.

В работе [2] разработаны приборы и методики, предназначенные для определения краевого угла смачивания, позволяющие произвести сравнительную оценку смачивающей способности ряда ПАВ и установить влияние их структуры и строения на процесс смачивания основных углеводородных компонентов, участвующих в стабилизации водонефтяных эмульсий. Эти приборы и методики в настоящей работе использованы при исследовании

нефти и водонефтяной эмульсии Тумутукского месторождения Республики Татарстан.

Выбор исследуемых ПАВ обоснован индивидуальными свойствами некоторых реагентов – продуктов химии и нефтехимии, применяющихся в различных областях промышленности [3]. Динамика смачивания углеводородных компонентов (парафин, смолы, асфальтены), выделенных из девонской нефти Тумутукского месторождения, 1%-ными водными и спиртовыми растворами исследованных ПАВ (в зависимости от их водо- или маслорастворимости) приведена в табл. 1.

Таблица 1 – Динамика смачивания глиняной подложки с адсорбированным углеводородным слоем из компонентов нефти Тумутукского месторождения 1%-ными водными растворами ПАВ

Поверхностно-активные вещества	Краевой угол смачивания (θ°), в течение времени (с)														
	Парафин					Смолы					Асфальтены				
	10	20	30	45	60	10	20	30	45	60	10	20	30	45	60
Деэмульгаторы:															
Проксанол 305	53	51	50	50	50	46	43	42	41	41	55	54	54	54	54
Дипроксамин-157-65М	48	47	47	47	46	40	38	36	35	35	50	50	50	50	50
Реапон-4В	47	47	46	45	44	50	44	44	43	40	57	56	56	56	56
NALCO W60	43	42	42	41	40	38	36	35	33	43	45	45	44	44	43
РЭНТ	40	38	37	37	36	36	34	34	31	30	42	41	40	40	39
Смачиватели:															
СВ-101	46	46	46	45	45	35	35	34	34	33	46	46	46	45	45
СВ-105-12	35	35	34	34	33	25	25	24	24	23	33	33	32	32	32
Моющие вещества:															
МЛ-72	39	35	33	33	33	41	39	39	38	38	46	45	44	44	44
МЛ-80	37	32	28	28	28	39	37	37	37	37	48	45	43	43	43
Сульфанол	36	33	30	29	27	39	38	37	36	36	44	43	42	41	41
ТВВ:															
Стеорокс-6	35	35	32	32	32	42	42	41	41	40	50	50	50	50	49
Стеорокс СП-9	30	30	28	28	28	34	33	33	32	32	45	45	45	45	45
Олеокс-5	25	25	24	24	24	27	26	24	23	22	41	41	40	39	39
Олеокс-7	23	23	23	23	23	25	24	24	22	21	40	40	40	38	38
Синтанол АЛМ-10	22	22	22	22	22	13	12	12	12	11	24	23	22	21	21

По результатам исследований видно, что реагенты РЭНТ, NALCO W60, СВ-105-12, Сульфанол, Олеокс-5 и Олеокс-7 можно классифицировать как ПАВ, обладающие смачивающими свойствами. Среди них по этому показателю (наименьший краевой угол смачивания) лучший результат показал ТВВ Синтанол АЛМ-10 – смесь этоксилированных спиртов.

Весьма важную роль в изучении смачивающей способности ПАВ следует отдать динамике и кинетике смачивания. О скорости смачивания можно судить по зависимости динамических краевых углов смачивания от времени и скорости растекания жидкости (рис. 1).

В работе [2] также разработана методика измерения скорости смачивания, основанная на определении градиента площади кольца $S = \pi(r_1^2 - r_2^2)$ между исходным и конечным состояниями капли раствора ПАВ, достигшей термодинамического равновесия. Данная методика использована при измерении краевых углов и скорости смачивания дисперсных частиц глины ПАВами. Подложка из частиц глины предварительно была спрессована, а затем подвергнута сушке и тонкой шлифовке. На

поверхность подложки наносилась пленка САВ (углеводородный слой не более 50 мкм), выделенных из состава исследуемой нефти. Результаты приведены в табл. 2.

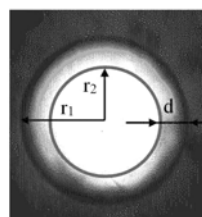


Рис. 1 – Изменение площади растекания капли при достижении термодинамического равновесия смачивания поверхности САВ (вид сверху капли 1%-ного водного раствора ПАВ на подложке)

Из табл. 2 видно, что с увеличением температуры скорость смачивания дисперсных частиц глины реагентами в одних случаях снижается, а в других – повышается. При этом краевые углы всегда уменьшаются, но для каждого ПАВ с разной скоростью. Показано, что неионогенные блоксополимеры более эффективно смачивают частицы твердой фазы при пониженных температурах, в то время как их

деэмульгирующая способность возрастает с повышением температуры, что подтверждается многочисленными результатами применения их на практике. Как правило, смачивающе-деэмульгирующий конфликт обуславливает низкую эффективность многих деэмульгаторов при низких температурах в процессах разрушения водонефтяных эмульсий, стабилизированных повышенным количеством частиц механических примесей различной природы, которые практически не удаляются в принятом температурном режиме (15÷20° С) ведения технологи-

ческого процесса предварительного обезвоживания нефти на промыслах. При этом частицы мехпримесей также удаляются незначительно даже при температурах 55÷60° С. Скорость смачивания моющих средств, смачивающих агентов и текстильно-вспомогательных веществ (ТВВ) возрастает прямо пропорционально повышению температуры, что, по всей видимости, теоретически должно положительно сказываться на эффективности удаления твердых частиц из нефти и с границы раздела фаз в воду.

Таблица 2 – Результаты измерения краевых углов и скорости смачивания дисперсных частиц глины 1%-ными растворами ПАВ

Поверхностно-активное вещество	Краевые углы смачивания (θ°), при температуре ($^\circ\text{C}$)			Скорость смачивания ($\text{м/с}\cdot 10^{-3}$), при температуре ($^\circ\text{C}$)		
	20	40	60	20	40	60
Деэмульгаторы:						
Проксанол-305	86°	84°	76°	8,4	6,2	4,1
Дипроксамин 157-65М	85°	83°	75°	10,8	6,9	4,6
Реапон-4В	84°	80°	70°	19,3	7,2	5,2
NALCO W60	81°	74°	68°	23,6	14,4	8,5
РЭНТ	80°	72°	66°	25,2	16,7	9,2
Смачиватели:						
СВ-101	88°	76°	27°	12,5	17,8	19,8
СВ-105-12	86°	73°	24°	7,7	12,7	24,5
Моющие агенты:						
МЛ-72	76°	71°	51°	10,4	12,2	22,2
МЛ-80	74°	62°	49°	12,0	16,6	24,1
Сульфанол	85°	69°	24°	24,6	38,7	51,2
ТВВ:						
Стеарокс-6	84°	72°	60°	5,2	20,2	26,2
Стеарокс СП-9	83°	70°	59°	7,1	23,0	29,5
Олеокс-5	72°	62°	51°	27,6	48,0	69,2
Олеокс-7	71°	59°	50°	9,4	19,8	42,4
Синтанол АЛМ-10	72°	54°	23°	29,8	51,2	74,6

Таблица 3 – Относительное моющее действие ПАВ-реагентов

ПАВ-деэмульгаторы	Относительная моющая способность $\text{МС}_{\text{от}}$ (%) при концентрации ПАВ (мг/л)				
	100	200	300	500	1000
Деэмульгаторы:					
Проксанол-305	24	29	36	39	41
Дипроксамин 157-65М	25	34	38	41	45
Реапон-4В	31	37	42	47	50
NALCO W60	34	35	44	51	59
РЭНТ	37	41	54	60	71
Смачиватели:					
СВ-101	22	26	41	45	50
СВ-105-12	26	33	47	49	52
Моющие агенты:					
МЛ-72	26	29	34	38	43
МЛ-80	28	31	36	42	45
Сульфанол	38	46	65	73	82
ТВВ:					
Стеарокс-6	19	23	37	44	46
Стеарокс СП-9	21	26	40	45	48
Олеокс-5	25	32	48	61	71
Олеокс-7	28	34	58	62	72
Синтанол АЛМ-10	43	47	51	55	58

Особым требованием к деэмульгаторам является их моющее действие. Существует метод оценки моющего действия реагентов, который основан на колориметрических измерениях раствора сравнения и рабочих растворов ПАВ, содержащих загрязнения, и последующей оценке их относительной моющей способности. В настоящей работе использована методика фотометрирования [2], путем определения оптической плотности растворов различных ПАВ до и после обработки дисперсных частиц глины с адсорбированными на их поверхности САВ. Наличие калибровочного графика зависимости оптической плотности от концентрации САВ позволяет представить результаты относительного моющего действия ПАВ-реагентов при сравнении с эквивалентом в %, например, с четыреххлористым углеродом (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что деэмульгаторы, за исключением РЭНТ и NALCO W60, отмывают менее 50 % адсорбционного углеводородного слоя с поверхности частиц глины. Следовательно, при разрушении водонефтяной эмульсии с применением этих реагентов твердые частицы всего лишь частично будут переходить с границы раздела в водную фазу по причине низкой их моющей способности. Это в свою очередь, как правило, приводит к образованию стойких промежуточных слоев, концентрированных механическими примесями на стадии обезвоживания нефти [22, 37, 61]. Моющее средство Сульфанол, в отличие от деэмульгаторов и ТВВ, проявляет более высокую моющую способность.

Результаты поисково-сравнительных исследований деэмульгирующих, смачивающих и моющих способностей известных деэмульгаторов и химических реагентов показали, что исследованные ПАВ-реагенты не обладают достаточной деэмульгирующей способностью, а также основными функциями ряда поверхностно-активных свойств ПАВ (смачивающая способность и моющее действие). Следовательно, они не отвечают современным требованиям, предъявляемым к высокоэффективным деэмульгаторам. Комплекс этих свойств весьма необходим реагентам при разрушении стойких водонефтяных эмульсий, в том числе стабилизированных механическими примесями, на нефтяных месторождениях, вступивших в позднюю стадию эксплуатации.

Все эти недостатки обоснованно предопределили необходимость разработки новых более эффективных деэмульгаторов, а именно композиционных составов, способных решать проблемы подготовки нефтей, как девонского, так и угленосного горизонтов, содержащих повышенное количество механических примесей.

Способ разработки композиционных деэмульгирующих составов, обладающих широким спектром поверхностно-активных свойств и многофункциональностью (смачивающе-моющая и деэмульгирующая способности, способность улучшать вязкостные свойства нефтей и т.п.), является наиболее простым и достаточно быстрым решением при подборе эффективных ПАВ-реагентов для нефтей каких-либо конкретных залежей или месторождений по сравнению с длительной затратой времени на

синтез и разработку индивидуальных ПАВ и соединений, которым никогда невозможно сообщить весь комплекс свойств, так необходимых для разрушения устойчивых и высоковязких водонефтяных эмульсий, содержащих механические примеси.

Разрушение устойчивых водонефтяных эмульсий, стабилизированных механическими примесями

Наличие природных эмульгаторов в водонефтяных эмульсиях, в том числе механических примесей, участвующих в стабилизации эмульсионных систем, а также появление продуктов извне в результате интенсивной коррозионной активности пластовых вод, являются мощным фактором образования устойчивых водонефтяных эмульсий. Реагенты, рекомендуемые и применяемые при деэмульсации высоковязких нефтей, способных формировать устойчивые эмульсионные системы в присутствии неорганических стабилизаторов – механических примесей, должны обладать смачивающими, моющими, пептизирующими и флокулирующими способностями, чтобы придать композиционным составам ПАВ-деэмульгаторам высокие поверхностно-активные свойства.

На поздней стадии эксплуатации месторождений интенсивно применяются различные реагенты и химические вещества для обработки призабойной зоны пласта у скважин, повышения нефтеотдачи пластов, борьбы с соле- и парафиноотложениями в скважинах, трубопроводах и технологических аппаратах, а также при текущих и капитальных ремонтах скважин. В процессе осуществления этих мероприятий вымываются грязевые отложения, накопившиеся в системе добычи и сбора продукции скважин, образуются высоковязкие массы на всем пути движения продукции скважин от пласта до объектов подготовки нефти. В этих условиях повышаются плотность и вязкость нефти, снижается газовый фактор, увеличивается содержание пластовой воды, природных эмульгаторов и механических примесей. Результатом таких изменений физико-химических свойств продукции скважин является повышение стойкости водонефтяных эмульсий. Это приводит к осложнению процессов обезвоживания и обессоливания нефти на установках подготовки нефти.

Поскольку Тумутукское месторождение находится на поздней стадии разработки, рассмотрение важных, с научно-практической точки зрения, вопросов изменения свойств девонской нефти данного месторождения от начала разработки его по проекту (1982 г.) до настоящего времени эксплуатации (2013 г.) является актуальным исследованием.

В процессе разработки и эксплуатации месторождения произошли существенные изменения основных показателей физико-химических свойств и вязкости девонской нефти.

Из ниже приведенных в табл. 4 результатов видно, что газовый фактор Тумутукской нефти снизился от 32 м³/т до 25 м³/т [3]. Значительно повысилось содержание пластовой воды, повысились плотность и кинематическая вязкость нефти, в продукции скважин увеличилось содержание механических

примесей, парафина, смол, асфальтенов и общей серы. Также отмечается наличие сульфида железа (FeS) – продукта нейтрализации сероводорода, содержащегося в продукции скважин, при взаимодействии с ионами железа и в процессе интенсивной коррозии внутренней металлической поверхности трубопроводов и аппаратов. Следует отметить, что в начальный период разработки и эксплуатации дан-

ного месторождения FeS в нефти отсутствовал. Появление его к настоящему времени является дополнительным фактором, обуславливающим, как механическая примесь, стабилизацию и образование стойких водонефтяных эмульсий. В связи с этим на текущий момент времени первоочередной проблемой встал вопрос об эффективности деэмульсации Тумутукской нефти.

Таблица 4 – Изменение физико-химических показателей девонской нефти Тумутукского месторождения в процессе эксплуатации

Стадия эксплуатации месторождения	Плотность при 20°C, кг/м ³	Вязкость при 20°C, мм ² /с	Обводненность, % об.	Парафины, % масс.	Асфальтены, % масс.	Смолы, % масс.	Общая сера, % масс.	Мех. примеси, % масс.	FeS, мг/л
Начальная стадия эксплуатации, 1982 г.	878,0	39,5	7,36	4,3	3,6	11,3	1,73	0,07	-
Поздняя стадия эксплуатации, 2013 г.	936,0	60,95	81,0	6,34	5,2	13,9	2,7	0,15	27,0

Одним из важнейших технологических аспектов на Тумутукском месторождении является способность деэмульгатора обеспечивать эффективное разрушение стойкой водонефтяной эмульсии до остаточного содержания воды в нефти не более 10% об. (по внутрипромысловым требованиям Заказчика) при оптимальном и сравнительно низком удельном расходе, относительно низкой стоимости и средней температуре нефтяного потока 20°C в условиях предварительного сброса пластовой воды в местах добычи и сбора продукции скважин и внутритрубной деэмульсации нефти.

Нефтяная продукция Тумутукского месторождения (2013 г.), не содержащая деэмульгатора, имеет следующие значения физико-химических показателей: $\rho_4^{20} = 936,0 \text{ кг/м}^3$; $\nu_{20} = 60,95 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$;

общая обводненность нефти (свободная и эмульгированная пластовая вода) – 81 % об. и содержание механических примесей, в том числе сульфида железа – 0,15 % масс.

Сравнительные исследования деэмульгирующей эффективности осуществлялись с использованием наиболее известных и распространенных промышленных реагентов-деэмульгаторов отечественного и зарубежного производства. Исследования проводились методом бутылочной пробы с помощью лабораторного нефтяного отстойника объемом 100 мл. Результаты испытаний реагентов-деэмульгаторов приведены в табл. 5.

Таблица 5 – Результаты испытаний реагентов и деэмульгаторов

Деэмульгатор	Удельный расход, г/т	Количество выделившейся воды за 2 часа отстоя нефти, % об.	Остаточное содержание воды в предварительно обезвоженной нефти, % об.
Проксанол-305	80	59,5	22,4
	100	63,0	17,2
	150	67,5	12,8
Дипроксамин 157-65M	80	62,0	18,3
	100	64,5	15,9
	150	69,0	11,4
Реапон-4В	80	65,5	14,9
	100	67,0	13,5
	150	71,5	9,0
NALCO W60	80	67,0	13,5
	100	69,5	11,1
	150	72,5	8,1
РЭНТ	80	67,5	13,1
	100	69,0	11,6
	150	72,0	8,6
МЛ-72	80	58,5	21,9
	100	60,5	19,9
	150	64,0	16,4
МЛ-80	80	59,0	21,4
	100	62,0	18,4
	150	64,5	15,9
Сульфано	80	65,0	15,4
	100	66,5	13,9
	150	71,0	9,4

Из испытанных импортных реагентов наибольший эффект проявил деэмульгатор NALCO W60 и отечественных – РЭНТ. Реагенты МЛ-72, МЛ-80 в испытаниях проявили меньшую эффективность, так как по своему основному функциональному назначению не являются деэмульгаторами, но в тоже время, обладая высокой эффективностью моющего действия, применяются для удаления углеводородных отложений в технологических аппаратах и оборудовании, а также баржах и танкерах, в которых транспортируется нефть и тяжелые (темные) нефтепродукты. По данным этой таблицы можно судить и о промежуточном слое, который образуется в процессе отстаивания. Если вычсть из значения обводненности нефти сумму количества выделившейся воды и остаточного содержания воды в обезвоженной нефти можно узнать, сколько воды осталось в промежуточном слое. Чем меньше воды остается в промежуточном слое, тем выше эффективность применяемого деэмульгатора. Из широкого спектра протестированных деэмульгаторов можно выделить реагенты, проявившие наибольший эффект – Реапон-4В, РЭНТ и NALCO W60. Деэмульгатор NALCO W60 является импортным реагентом и имеет значительно большую стоимость (3,4 тыс. \$ за 1 т.), чем любой отечественный аналог ($\approx 70\div 80$ тыс. за 1 т.), поэтому рентабельность его применения – низкая. Гораздо легче осуществлять реализацию и приобретение нефтепромышленниками отечественных реагентов. Деэмульгатор РЭНТ помимо своих высоких деэмульгирующих свойств доступен по цене и не требует затрат на длительную и дорогостоящую транспортировку.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- определены краевые углы смачивания и динамика смачивания углеводородных поверхностей растворами ПАВ различных классов и назначений. Наилучший результат показал ТВВ Синтанол АЛМ-10 – смесь этоксилированных спиртов;

- установлено, что деэмульгаторы Реапон-4В, Проксанол-303, Дипроксамин 157-65М проявляют более низкую, а Реагенты NALCO W60 и, в особенности, РЭНТ среди исследованных реагентов проявили более высокую смачивающую способность;

- наилучшим моющим действием обладает Сульфанол (алкилбензолсульфонат натрия);

- сравнительные исследования ПАВ и поиски показали, что известные химические реагенты и деэмульгаторы не обладают достаточной эффективностью для разрушения стойких водонефтяных эмульсий.

Проведенные исследования некоторых поверхностно-активных свойств, основанные на выявлении индивидуальных функциональных способностей ПАВ, позволяют произвести выбор наиболее эффективных компонентов, среди испытанных реагентов, с целью дальнейшей разработки композиционных составов, обладающих многофункциональным действием – одновременно деэмульгирующей, смачивающей и моющей способностями.

Литература

1. Хамидуллин Р.Ф. Изучение явления смачивания в нефтяных дисперсных системах при промысловой подготовке / Р.Ф.Хамидуллин, Р.Х.Мингазов, И.К.Киямов, Ф.Ф.Хамидуллина, Р.М.Фатхутдинова, Харлампиди Х.Э. // «Вестник Казанского технологического университета», . – 2013. – №22 . – С 287.
2. Хамидуллин, Р.Ф. Физико-химические основы и технология подготовки высоковязких нефтей: дис. ... докт. техн. наук: 02.00.13 / Хамидуллин Ренат Фаритович – г. Казань: КГТУ, 2002 –363 с.
3. Патент №1360185 РФ. Способ разрушения стойких нефтяных эмульсий / Хамидуллин Р.Ф., Дияров И.Н., Хамидуллин Ф.Ф. и др. Бюлл. изобр. №18. – 1994.
4. Патент №2139518 РФ. Способ определения относительной моющей способности поверхностно-активных веществ / Хамидуллин Р.Ф., Гараева Н.С., Дияров И.Н. и др. Бюлл. изобр. №28. – 1999