

УДК 665.61.033

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И АСФАЛЬТЕНОВ В КИСЛОТНОЙ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ

© 2018 г. Ю. М. Ганеева<sup>1,2,\*</sup>, Е. Е. Барская<sup>1,2</sup>, Е. С. Охотникова<sup>1,2</sup>,  
Т. Н. Юсупова<sup>1,2</sup>, Л. Ф. Давлетшина<sup>3</sup>, И. А. Гуськова<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского НЦ РАН,  
Республика Татарстан, Россия

<sup>2</sup>Казанский федеральный ун-т, Институт геологии и нефтегазовых технологий,  
Казань, Республика Татарстан, Россия

<sup>3</sup>Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, Россия

<sup>4</sup>Альметьевский государственный нефтяной институт, 423450, Альметьевск, Республика Татарстан, Россия

\*E-mail: ganeeva@iopc.ru

Поступила в редакцию 18.05.2017 г.

Методами элементного анализа, ИК- и ЭПР-спектроскопии, ГЖХ и калориметрии изучены асфальтены и твердые парафины, выделенные из различных слоев нефтяных кислотных эмульсий, полученных при смешении промышленной водонефтяной эмульсии с 15%-ными растворами соляной и сульфаминовой кислот с и без добавления Fe(III). В кислотных водонефтяных эмульсиях на границе раздела нефть/вода концентрирования высокомолекулярных компонентов нефти не зафиксировано, однако выявлено изменение их состава, которое в присутствии Fe(III) является более выраженным. Зафиксировано образование диамагнитных комплексов парамагнитных центров асфальтенов с Fe(III).

**Ключевые слова:** асфальтены, кислотные водонефтяные эмульсии, диамагнитные комплексы.

**DOI:** 10.1134/S0028242118050052

При эксплуатации скважин коллекторские свойства породы призабойной зоны пласта (ПЗП) неизбежно ухудшаются вследствие набухания глин, выпадения солей из пластовых вод, отложения асфальтосмолопарафиновых веществ и продуктов коррозии, образования стойких эмульсий и др. Для улучшения гидродинамической связи пласта со скважиной и восстановления проницаемости ПЗП применяются различные методы интенсификации добычи нефти. Наиболее массовое распространение получили обработки скважин различными кислотными композициями.

При обработке ПЗП кислотным составом в породе, в зависимости от минералогического состава, протекают различные химические реакции, в ходе которых возможно образование значительных количеств малорастворимых и нерастворимых неорганических продуктов, способных выпадать в осадок и закупоривать поры пласта, уменьшая дебит добывающих скважин и приемистость нагнетательных скважин. Наряду с этим, значительную опасность при проведении кислотных обработок представляют и продукты взаимодействия кислотных составов непосредственно с нефтяным флюидом. Взаимодействие кислоты с

нефтью сопровождается образованием устойчивых высоковязких эмульсий и/или выпадением органических осадков [1–5]. Эти процессы значительно усиливаются в присутствии катионов трехвалентного железа, источниками которых служат корродированные поверхности промышленного оборудования и железосодержащие минералы коллектора. Длительное время считалось, что органические осадки имеют асфальтеновую природу и являются продуктом полимеризации их гетероциклических фрагментов в кислой среде. Однако позднее было показано, что нефти даже с весьма незначительным содержанием асфальтенов, а также газоконденсаты могут также генерировать органические осадки при взаимодействии с кислотой [1, 3].

Роль Fe(III) в выпадении органических осадков и образовании устойчивых эмульсий до конца еще не выяснена. С одной стороны, предполагается, что Fe(III), особенно в виде комплекса  $\text{HFeCl}_4$ , способствует переносу кислоты в нефтяную фазу, увеличивая ее концентрацию в нефти, что и приводит к увеличению осадкообразования; это предположение подтверждается незначительным содержанием железа в осадке, а также схожими химическими структурами осадков, обра-

**Таблица 1.** Компонентный состав нефти из водонефтяной эмульсии

Образец	НК-200°С	Масла/в т.ч. твердые парафины	Смолы	Асфальтены
Нефть	22.1	62.8/3.6	12.1	3.0

зованных с и без участия железа [3]. С другой стороны, было показано, что Fe(III) участвует в комплексообразовании с ароматической частью асфальтенов, заставляя их флокулировать в большие асфальтеновые кластеры, неустойчивые к выпадению. Антипенко В.Р. с соавторами [6] показали, что центрами локализации связи ионов железа с органической матрицей в этих комплексах являются фрагменты молекул, содержащих гетероатомы, свободные стабильные радикалы и ванадил-ионы.

Цель представленной работы – изучение особенностей перераспределения высокомолекулярных компонентов нефти в кислотных эмульсиях в присутствии хлорного железа и без него.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Объект исследования:** Промысловая водонефтяная эмульсия следующего состава: нефть – 60.7%, вода – 24.6%, газы – 12.3%, механические примеси – 2.4%. Компонентный состав нефти приведен в табл. 1.

**Приготовление кислотных нефтяных эмульсий.** Кислотные нефтяные эмульсии готовили с использованием четырех типов кислотных составов:

1) 15%-ный раствор HCl; 2) 15% раствор HCl + 5000 ppm Fe<sup>3+</sup>; 3) 15%-ный раствор сульфаминовой кислоты (СК); 4) 15%-ный раствор СК + 5000 ppm Fe<sup>3+</sup>. Кислотные составы с 5000 ppm Fe<sup>3+</sup> получали добавлением 2.5 мл 48.3 мас. % раствора FeCl<sub>3</sub>

· 6H<sub>2</sub>O в дистиллированной воде в 50 мл 15% раствора соляной или сульфаминовой кислоты.

Для приготовления кислотных нефтяных эмульсий в стеклянную герметично закрывающуюся емкость приливали 50 мл исследуемого кислотного состава. На поверхности емкости ставили метку, соответствующую верхней границе уровня жидкости, линейкой отмеряли высоту жидкости в емкости, Н1. Далее в емкость добавляли 50 мл тщательно перемешанной путем взбалтывания в течение 3 мин промысловой водонефтяной эмульсии. Полученную смесь перемешивали на лопастной мешалке с неметаллической насадкой с течением 1 мин со скоростью 500 об./мин. По истечении 5, 10 и 30 мин термостатирования измеряли уровень нижней (водной) фазы, Н2. По истечении 30 мин проводили анализ полученной кислотной нефтяной эмульсии.

Степень разделения кислотной нефтяной эмульсии на фазы (Ф, %) рассчитывали по формуле:  $\Phi = (Н2/Н1) \times 100\%$ . Всего было приготовлено 4 кислотные водонефтяные эмульсии (табл. 2).

Полученные кислотные нефтяные эмульсии не расслаивались в течение 30 мин ( $\Phi = 0$ ), однако через сутки на поверхности появлялся тонкий черный слой отделившейся нефти. Этот слой нефти сливали и исследовали, далее в тексте он называется “свободный” (индекс св. в обозначении, табл. 2). Следует отметить, что в присутствии железа в составе водонефтяных кислотных эмульсий доля свободной нефти составила порядка 8–12%, водонефтяная кислотная эмульсия + HCl практически не расслаивалась (т.е., выделения слоя свободной нефти не наблюдалось), а из кислотной эмульсии + СК отделилось 20–25% свободной нефти. Остаток водонефтяной кислотной эмульсии (после сливания свободного, отделившегося через сутки, слоя нефти) помещали в колбу и подвергали центрифугированию со скоростью 3000 об./мин. в течение 1.5 ч. В процессе центрифугирования происходило расслоение на слой, названные нами верхний (индекс верхний

**Таблица 2.** Виды кислотных нефтяных эмульсий, слои в разрушенной кислотной эмульсии после центрифугирования и их обозначение

№ п/п	Кислотные нефтяные эмульсии	Слои в разрушенной эмульсии	Обозначение
1	ВНЭ + 15% HCl	Верхний Нижний	+ 15% HCl верх. + 15% HCl ниж.
2	ВНЭ + 15% СК	Свободный Верхний	+ 15% СК св. + 15% СК верх.
3	ВНЭ + 15% HCl + Fe(III)	Свободный Верхний	+ 15% HCl + Fe(III) св. + 15% HCl + Fe(III) верх.
4	ВНЭ + 15% СК + Fe(III)	Свободный Верхний	+ 15% СК + Fe(III) св. + 15% СК + Fe(III) верх.

слой), нижний (индекс нижний слой) и водный (табл. 2).

**Методы исследования.** Структурно-групповой состав нефти определяли методом инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры снимали на инфракрасном спектрометре Vector 22 (Bruker) в диапазоне  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$ . Образец был выполнен в виде тонкой пленки между двумя плоскопараллельными пластинками из KBr. Спектры обработаны в программе OPUS с использованием общей базовой линии для группы полос в области  $2000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ , нормировка спектра проведена по полосе  $1470\text{ см}^{-1}$ . Определены оптические плотности (D) характеристических полос поглощения различных типов связи:  $\text{C}=\text{O}_{\text{карб}}$  ( $1710\text{ см}^{-1}$ ),  $-\text{CH}_3$  ( $1380\text{ см}^{-1}$ ),  $-\text{SO}$  ( $1030\text{ см}^{-1}$ ),  $-\text{CH}_2-$  ( $720\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$  ( $1600\text{ см}^{-1}$ ). Рассчитаны спектральные коэффициенты:  $A = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$  – алифатичность, характеризующая долю парафиновых фрагментов по отношению к ароматическим;  $O = (D_{1710} + D_{1030})/D_{1600}$  – суммарное количество кислородсодержащих структур относительно ароматических;  $R = D_{1380}/D_{720}$  – разветвленность парафиновых структур [7].

Содержание компонентов в нефти определяли согласно стандартным методикам. Фракцию с  $T_{\text{н.к.}} < 200^\circ\text{C}$  (НК-200) из обезвоженной нефти выделяли методом атмосферной перегонки (ГОСТ 2177-99). Асфальтены выделяли из остатков  $>200^\circ\text{C}$  осаждением 40-кратным избытком *n*-гептана методом Гольде. Разделение деасфальтизата на масла и смолы проводили методом жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии на силикагеле марки АСК с последовательным элюированием смесью растворителей: *n*-гептан + четыреххлористый углерод (3 : 1) (элюат–масла); изопропиловый спирт + бензол (1 : 1) (элюат–смолы).

Твердые парафины выделяли из масел, полученных после хроматографического разделения компонентов. Навеску масел растворяли 10-кратным объемом бензола, при необходимости нагревали до полного растворения пробы. Для осаждения парафинов добавляли 10-тикратный избыток ацетона. Полученную смесь помещали в охлаждающую баню при  $-20^\circ\text{C}$  на 30 мин. Затем фильтровали через стеклянный фильтр Шотта, промывая ледяной смесью бензола с ацетоном. Оставшиеся на фильтре твердые парафины смывали в отдельную колбу горячим бензолом. Продукты сушили до полного испарения растворителей.

Состав твердых парафинов изучен методом газожидкостной хроматографии с использованием хроматографа Кристалл-2000М фирмы Хроматек с пламенно-ионизационным детектором, капиллярная колонка DB-1 длиной 15 м, внутренний диаметр 0.32 мм, в режиме линейного програм-

мирования температуры от  $150$  до  $320^\circ\text{C}$  со скоростью  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Объем пробы 1 мл, разведение – 1 : 20 в  $\text{CCl}_4$ .

Температуры плавления и кристаллизации твердых парафинов были определены на калориметре С80 (Setaram, Франция). Температурный режим: изотермический при  $20^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, нагрев со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $100^\circ\text{C}$ , вентиляторное охлаждение до комнатной температуры. Навеска массой 30 мг.

Элементный состав асфальтенов определяли на приборе “Анализатор СНН-3” методом сжигания на меди в токе кислорода. Содержание кислорода и металлов определено по остатку.

Определение содержания в асфальтенах микроэлементов проводили на энергодисперсионном флуоресцентном рентгеновском спектрометре EDX-800HS2 производства “Shimadzu” (Япония) полуколичественным методом. Суммарное содержание всех элементов по каждому образцу составляет 100%.

ЭПР-спектры асфальтенов снимали на спектрометре ЭПР SE/X-2544 фирмы “RadioPAN”. Фиксировали сигналы двух типов – одиночный симметричный сигнал свободных стабильных радикалов ( $g = 2.003$ ) и мультикомпонентную сверхтонкую структуру (СТС), соответствующую ионам  $\text{VO}^{2+}$ , входящим в структуру ванадилпорфириновых комплексов. Содержание стабильных свободных радикалов ( $\text{R}^\bullet$ ) оценивали по амплитуде одиночной линии в центре спектра ЭПР, скорректированной по ширине линии. Содержание ванадилных комплексов  $\text{VO}^{2+}$  определяли по амплитуде наиболее интенсивной линии, находящейся рядом с одиночной линией свободного радикала в области более слабого магнитного поля. Полученные значения интенсивности соответствующих линий в ЭПР спектре нормировали на массу использованной навески, получая значения содержания  $\text{R}^\bullet$  и  $\text{VO}^{2+}$  в относительных единицах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности перераспределения высокомолекулярных компонентов нефти в кислотных водонефтяных эмульсиях изучали на основе сравнительного анализа состава слоев эмульсий, образованных после принудительного разрушения, осуществляемого с использованием центрифугирования (табл. 2). Свободный и верхний слой являются безводными. И если свободный слой представлен в основном нефтяными компонентами, которые не приняли участие в формировании эмульсии, то в верхний слой входят нефтяные компоненты, которые, так или иначе, были задействованы в образовании кислотной нефтяной эмульсии: непосредственно, в виде пленок на

**Таблица 3.** Доля слоев в эмульсии после центрифугирования

Кислотная эмульсия	Объемная доля слоев, %		
	верхнего	нижнего	водного
+HCl	17.3	58.9	23.8
+СК	23.1	38.0	38.9
+HCl + Fe(III)	17.5	63.2	19.3
+СК + Fe(III)	28.0	39.3	32.7

границе раздела нефть/вода, или оказались захваченными при формировании этих пленок. Большая часть нижнего слоя представлена водной фазой. Так, например, для эмульсий + HCl и + СК в нижнем слое содержание воды составляет 76.8 и 73.8%, доля нефти – 13.6 и 15.2%, а механических примесей – 9.6 и 11.0% соответственно. Нефть, выделенная из нижнего слоя кислотной эмульсии, исследовалась только для эмульсии + HCl (табл. 2).

В процессе центрифугирования эмульсии на основе СК разрушались в большей степени по сравнению с эмульсиями на основе HCl, независимо от присутствия в них Fe(III) (табл. 3). Это следует из больших долей верхнего и водных слоев эмульсий на основе сульфаминовой кислоты. Прослеживается также тенденция увеличения стабильности эмульсии в присутствии Fe(III), что согласуется с данными работы [4]. В присутствии Fe(III) доля водного слоя ниже, а доля нижнего слоя с повышенной долей водной фазы – выше.

С целью изучения особенностей распределения нефтяных компонентов в кислотной нефтяной эмульсии проведен сравнительный анализ компонентного состава нефти из водонефтяной эмульсии (табл. 1) и из свободного, верхнего и нижнего слоев кислотных водонефтяных эмульсий (табл. 4).

Обращают на себя внимание низкие значения величин содержания асфальтенов и смол в нижнем слое эмульсии с 15% HCl и в верхнем слое эмульсии с 15% HCl + Fe(III). Более низкие значения содержания смол (в 1.5–2 раза по сравнению с исходной нефтью) наблюдаются также и для различных слоев эмульсий +15% СК в присутствии Fe(III). Полученные данные свидетельствуют о том, что, вопреки общепринятому мнению [8], концентрирования смолисто-асфальтеновых компонентов на границе раздела вода/нефть в нашем случае не происходит. Учитывая результаты авторов [9], которые показали, что в присутствии кислот в нефти происходит агрегирование неполярных фракций и что органические осадки, выпадающие из нефти при взаимодействии с кислотой, состоят из низкомолекулярных компонентов, можно предположить, что в большей степени именно агрегаты неполярных фракций концентрируются на границе раздела нефть/вода. Продукты взаимодействия смолисто-асфальтеновых компонентов с сильной соляной кислотой и более слабой, но усиленной присутствием Fe(III), являющегося, как известно, кислотой Льюиса [10], сульфаминовой кислотой, переходят либо в масляную фракцию, либо растворяются в воде. Пониженное содержание асфальтенов в нижнем

**Таблица 4.** Компонентный состав проб нефти из исходной водонефтяной эмульсии и из кислотных нефтяных эмульсий

№ п/п	Образец	Содержание компонентов, мас. %				
		н.к. 200°C	масла/из них твердые парафины	смолы	асфальтены	смолы + асфальтены (САВ)
	Нефть	22.2	62.7/3.6	12.1	3.0	15.1
1	+1 5% HCl верх.	22.7	63.9/3.3	10.5	2.9	13.4
2	+ 15% HCl ниж.	23.0	66.0/6.5*	9.9	1.1	11.0
3	+ 15% СК св.	23.2	61.2/4.6	12.7	2.9	15.6
4	+ 15% СК верх.	22.8	62.6/4.0	11.7	2.9	14.6
5	+ 15% HCl + Fe(III) св.	24.6	58.4/3.9	14.0	3.0	17.0
6	+ 15% HCl + Fe(III) верх.	23.2	66.3/3.5	9.7	0.8	10.5
7	+ 15% СК + Fe(III) св.	27.7	62.9/2.0	6.3	3.1	9.4
8	+ 15% СК + Fe(III) верх.	24.1	65.6/2.8	7.4	2.9	10.3

\*Маленькая навеска.

**Таблица 5.** Структурно-групповой состав остатков нефти >200°C по данным ИК- спектроскопии

№ п/п	Образец	Содержание структурных групп относительно C=C <sub>аром</sub>				A	R	O
		CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	SO	CO <sub>карб</sub>			
	Нефть	1.3	4.9	0.8	—	6.2	3.8	0.8
1	+ 15% HCl верх.	1.3	4.6	0.8	—	5.9	3.5	0.8
2	+ 15% HCl ниж.	0.9	3.8	0.8	0.3	4.7	4.2	1.1
3	+ 15% СК св.	1.3	4.4	0.8	—	5.7	3.4	0.8
4	+ 15% СК верх.	1.4	4.7	0.8	—	6.1	3.5	0.8
5	+ 15% HCl + Fe(III) св.	1.3	4.7	0.8	—	6.0	3.6	0.8
6	+ 15% HCl + Fe(III) верх.	1.5	5.2	0.8	—	6.7	3.5	0.8
7	+ 15% СК + Fe(III) св.	1.2	4.4	0.8	—	5.6	3.6	0.8
8	+ 15% СК + Fe(III) верх.	1.3	5.0	0.8	—	6.3	3.8	0.8

слое эмульсии с 15% HCl и в верхнем слое эмульсии с 15% HCl + Fe(III) можно объяснить также их адсорбцией на механических примесях.

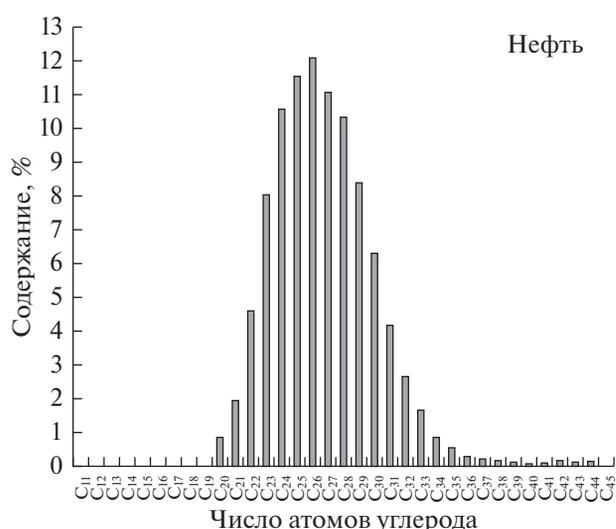
При исследовании структурно-группового состава проб нефти из различных слоев эмульсий установлено, что по сравнению с исходной нефтью наибольшие различия наблюдаются для проб из нижнего слоя эмульсии + 15% HCl (табл. 5). Эта проба характеризуется пониженным содержанием алифатических структур (A), повышенной их разветвленностью (R) и повышенным содержанием окисленных структур (O) за счет появления карбонильных CO групп.

Поскольку считается, что в образовании устойчивых водонефтяных эмульсий большую роль играют высокомолекулярные парафиновые УВ и асфальтены, этим компонентам в исследовании уделено особое внимание.

**Изучение твердых парафинов.** Пробы нефти из различных слоев кислотных нефтяных эмульсий практически не различаются по содержанию твердых парафинов (табл. 4). Исключение составляют пробы из нижнего слоя эмульсии + 15% HCl (повышенное содержание), а также из свободного и верхнего слоев эмульсии + 15% СК + Fe(III) (пониженное содержание). Повышенное содержание твердых парафинов в нижнем слое эмульсии + 15% HCl может являться результатом ошибки из-за малой навески масел, из которых происходило выделение твердых парафинов, а может свидетельствовать о концентрировании твердых парафинов именно в этом слое.

При исследовании твердых парафинов методом ГЖХ установлено, что в них преобладают нормальные алканы с практически одинаковым молекулярно-массовым распределением (ММР): присутствуют *n*-алканы с числом атома углерода от C<sub>11</sub> до C<sub>39</sub> с максимумом ММР при C<sub>25</sub>–C<sub>27</sub> (рис. 1). Однако по данным калориметрии твер-

дые парафины из различных слоев эмульсий заметно различаются температурами плавления/кристаллизации (табл. 6). В большинстве случаев повышенными значениями температур выделяются твердые парафины из верхних слоев эмульсий. Учитывая практически одинаковые ММР *n*-алканов, можно предположить, что большая термостойкость этих твердых парафинов обусловлена присутствием в них полярных соединений. Действительно, по данным ИК спектроскопии (рис. 2) в твердых парафинах из промежуточного слоя эмульсии + 15% СК + Fe(III) появляются дополнительные полосы вблизи 1896, 1714, 1604, 1304, 1129, 888, 813 см<sup>-1</sup>, свидетельствующие о появлении в твердых парафинах не только ароматических структур (полоса 1604 см<sup>-1</sup> от валентных колебаний C=C-связей; полосы 888 и

**Рис. 1.** ММР *n*-алканов твердых парафинов из масел кислотных эмульсий.

**Таблица 6.** Данные калориметрии твердых парафинов

№ п/п	Образец	$T_{\text{плавления}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{н. к.}}, ^\circ\text{C}$
	Нефть	51.5	48.7
1	+ 15% HCl верх.	54.5	54.6
3	+ 15% СК св.	48.2	50.2
4	+ 15% СК верх.	54.7	55.0
5	+ 15% HCl + Fe(III) св.	53.1	51.0
6	+ 15% HCl + Fe(III) верх.	51.5	51.9
7	+ 15% СК + Fe(III) св.	54.9	54.0
8	+ 15% СК + Fe(III) верх.	55.9	56.8

813  $\text{см}^{-1}$  от внеплоскостных деформационных колебаний связей Н–С<sub>аром</sub>), но и таких полярных групп как карбонильные (1714  $\text{см}^{-1}$  от валентных колебаний С=О<sub>карб</sub>), эфирные (широкие полосы в области 1300–1000  $\text{см}^{-1}$ ) и др.

**Изучение асфальтенов.** При изучении элементного состава асфальтенов установлено, что асфальтены из верхнего и нижнего слоев эмульсий характеризуются более высокими значениями

С/Н, что свидетельствует об обеднении их водородом и увеличении в их составе ароматических структур. Содержание азота и серы практически не меняется (табл. 7). Повышенным содержанием кислорода и металлов (Ме) (по разнице) выделяются асфальтены из свободного и верхнего слоев эмульсии + 15% HCl + Fe(III). С учетом данных ИК спектроскопии (табл. 5), можно предположить, что повышенные значения этого показателя обусловлены присутствием Fe(III).

**Таблица 7.** Элементный состав асфальтенов из исходной нефти и различных слоев кислотных эмульсий

	Образец	С, %	Н, %	N, %	S, %	О + Ме, % (по разнице)	С/Н
	Скв № 13808 исх.	83.32	7.29	1.62	2.28	5.49	11.4
1	+ 15% HCl верх.	85.40	6.83	1.66	2.39	3.72	12.5
2	+ 15% HCl ниж.	80.32	6.39	–	2.12	–	12.6
3	+ 15% СК св.	84.79	7.52	1.55	2.34	3.80	11.3
4	+ 15% СК верх.	85.68	7.05	1.54	2.41	3.32	12.2
5	+ 15% HCl + Fe(III) св.	82.29	6.82	1.50	2.37	7.02	12.1
6	+ 15% HCl + Fe(III) верх.	81.89	6.81	1.45	2.44	7.41	12.0
7	+ 15% СК + Fe(III) св.	84.72	7.38	1.53	2.39	3.98	11.5
8	+ 15% СК + Fe(III) верх.	85.09	6.96	1.56	2.42	3.97	12.2

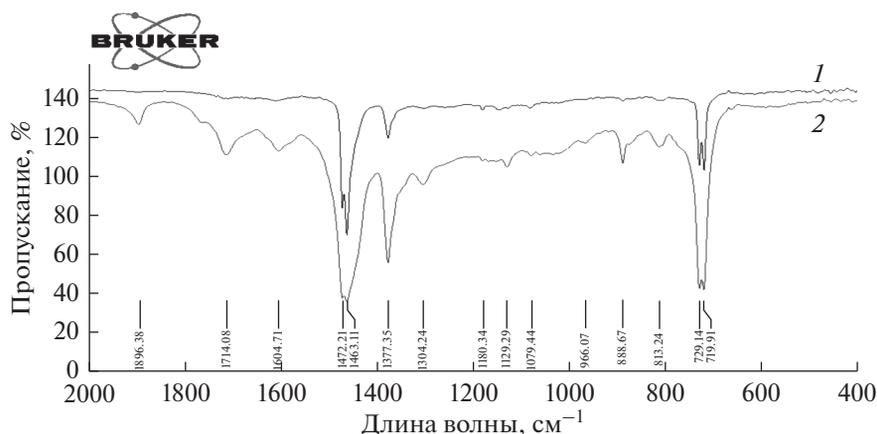


Рис. 2. ИК-спектры твердых парафинов из свободного (1) и верхнего (2) слоев эмульсии + 15% СК + Fe(III).

Элементный состав асфальтенов изучен также методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Особенность этого метода заключается в том, что он позволяет зафиксировать в составе пробы все элементы периодической системы, начиная с третьего периода. Рентгенофлуоресцентный анализ асфальтенов выявил в них присутствие гетероэлементов S и Cl, а также металлов Ca, V, Fe, Ni, Zn, Br и Sr (табл. 8). Известно, что часть металлов в нефтяных системах представлена солями органических кислот и хелатными комплексами, основная часть металлов находится в форме сложных полидентатных комплексов [11]. Такие комплексы образуются при координации атомов металлов Fe, Co, V, Ni; Cr, Zn и др. с атомами N, S, O лигандов, а прочность комплексов определяется природой и гетероатома, и металла.

Как следует из табл. 8, в асфальтенах из различных слоев кислотных нефтяных эмульсий снижается содержание кальция, хлора (за исключением асфальтенов из верхнего слоя эмульсии + 15% HCl + Fe(III)), брома. По-видимому, кислотная обработка выводит из состава асфальтеновой фракции хлор, кальций и бром. Содержание ванадия и никеля практически не меняется. Что касается железа, то в асфальтенах из верхних слоев эмульсий, приготовленных с добавлением Fe(III), их содержание заметно выше.

С целью выявления особенностей распределения парамагнитных центров асфальтены из различных слоев кислотных нефтяных эмульсий изучены методом ЭПР спектроскопии. ЭПР спектры асфальтенов из разных слоев практически не отличаются от спектра ЭПР асфальтенов из нефти исходной водонефтяной эмульсии. Однако в присутствии Fe(III) в асфальтенах из свободного и верхнего слоев эмульсии + 15% HCl + Fe(III), а также из верхнего слоя эмульсии + 15% СК + Fe(III) резко снижается интенсив-

ность линий, соответствующих свободным стабильным радикалам и ванадил ионам (табл. 9). По-видимому, здесь имеет место образование устойчивых диамагнитных комплексов стабильных свободных радикалов и ванадил ионов с Fe(III), о которых упоминается авторами [6]. Образованием комплексов с участием железа объясняются тогда завышенные значения железа в асфальтенах из верхних слоев кислотных эмульсий с добавлением Fe(III), зафиксированные ранее (табл. 8). Повышенное содержание хлора в асфальтенах из верхнего слоя эмульсии + 15% HCl + Fe<sup>3+</sup> может быть объяснено участием FeCl<sub>3</sub> в образовании металлоорганических комплексов [10].

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что при взаимодействии водонефтяной эмульсии с 15% растворами кислотных составов на основе соляной и сульфаминовой кислот с и без добавления 5000 ppm Fe<sup>3+</sup> образуются устойчивые кислотные эмульсии, причем при взаимодействии с соляной кислотой – более устойчивые. Концентрирования парафиновых углеводородов и смолисто-асфальтеновых компонентов на границе раздела вода/нефть в кислотных водонефтяных эмульсиях не зафиксировано. Однако установлено, что в составе твердых парафинов увеличивается доля полярных компонентов, а в асфальтенах – доля ароматических структур, а также железа. В случае присутствия в кислотном составе Fe(III) на границе раздела вода/нефть наблюдается появление диамагнитных комплексов, образованных за счет связывания ионов Fe<sup>3+</sup> с фрагментами молекул, содержащих гетероатомы, свободные стабильные радикалы и ванадил-ионы [6].

**Таблица 8.** Содержание микроэлементов (%) в составе асфальтенов из исходной нефти и эмульсий с различными кислотными составами по данным рентгенофлуоресцентного анализа

Наименование пробы	Cl	Ca	V	Cr	Fe	Ni	Zn	Br
Скв № 13808 исх.	2.09	0.27	0.16		0.12	0.06		0.060
1 + 15% HCl верх.	0.69	0.03	0.14		0.03	0.04	0.003	
2 + 15% HCl ниж.	Недостаточно образца							
3 + 15% СК св.	1.00	0.15	0.15		0.015	0.04		0.008
4 + 15% СК верх.	0.52	0.11	0.14		0.04	0.05	0.016	0.007
5 + 15% HCl + Fe(III) св.	0.54	0.13	0.16		0.05	0.05	0.04	0.010
6 + 15% HCl + Fe(III) верх.	3.60	0.07	0.10	0.001	1.68	0.06		0.008
7 + 15% СК + Fe(III) св.	0.96	0.13	0.15	0.004	0.08	0.05	0.06	0.011
8 + 15% СК + Fe(III) верх.	0.04	0.06	0.13	0.003	0.24	0.06		0.012

**Таблица 9.** ЭПР-данные асфальтенов из исходной нефти и различных слоев кислотных эмульсий

Образец	$I_R$	$I_{VO^{2+}}$	$\Delta H$	$\lg I_R$	$\lg I_{VO^{2+}}$	$\lg I_R / \lg I_{VO^{2+}}$
Скв № 13808 исх.	201.0	15.1	0.63	2.3	1.2	1.9
+ 15% HCl верх.	216.0	14.4	0.62	2.3	1.15	2.0
+ 15% HCl ниж.	Недостаточно образца					
+ 15% СК св.	216.0	15.2	0.64	2.3	1.2	1.9
+ 15% СК верх.	222.0	14.6	0.63	2.3	1.2	1.9
+ 15% HCl + Fe <sup>3+</sup> св.	179.0	11.3	0.61	2.25	1.1	2.0
+ 15% HCl + Fe <sup>3+</sup> верх.	1.7	1.2	0.87	0.23	0.1	2.3
+ 15% СК + Fe <sup>3+</sup> св.	223.0	15.0	0.64	2.3	1.2	1.9
+ 15% СК + Fe <sup>3+</sup> верх.	176.0	13.5	0.63	2.2	1.1	2.0

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rietjens M.* // European Formation Damage Conference, 2–3 June 1997, The Hague. Soc. Petrol. Engrs, Paper 38163.
2. *Rietjens M., Nieuwpoort M.* // Presented at the SPE European Formation Damage Conference, The Hague, Netherlands, 31 May–1 June 1999. SPE-54727-MS.
3. *O'Neil B., Maley D., Lalchan Ch.* // J. of Canadian Petrol. Technology. 2015. V. 54. № 1. SPE-164087-PA.s
4. *Al-Mubarak T., Al-Khaldi M., Al-Mubarak M., Rafie M., Al-Ibragim H., AlBokhari N.* // SPE Saudi Arabia Section Annual Technical Symposium and Exhibition, 21–23 April 2015, Al-Khobar, Saudi Arabia. SPE-178034-MS.
5. *Abdollahi R., Shadizadeh S. R., Zargar G.* // Energy Sources. 2014. Part A. V. 36. P. 1793.
6. *Антипенко В.Р., Певнева Г.С., Земцева Л.И.* // Нефтехимия. 1994. Т. 34. № 1. С. 82.
7. *Иванова Л.В., Кошелев В.Н., Васечкин А.А., Приморова О.В.* // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29. № 3. С. 120.
8. *Ермаков С.А., Мордвинов А.А.* // Нефтегазовое дело. 2007. <http://www.ogbus.ru>.
9. *Rietjens M., Nieuwpoort M.* // Fuel. 2001. V. 80. P. 33.
10. *Москва В.В.* // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 12. С. 33.
11. *Сафиева Р.З.* Физикохимия нефти. Физико-химические основы переработки нефти. М.: Химия, 1998. 448 с.