

УДК 622.276.8

## ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОТ СТЕПЕНИ ОБВОДНЕННОСТИ НЕФТИ

© 2016 г. Е. В. Кирбижекова, И. В. Прозорова, Н. А. Небогина, А. А. Гринько<sup>1</sup>, Н. В. Юдина

*Институт химии нефти СО РАН, Томск*

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский Томский политехнический университет*

*E-mail: nebogina@ipc.tsc.ru, piv@ipc.tsc.ru, grinko@tpu.ru*

Поступила в редакцию 02.02.2016 г.

Представлены результаты исследования процесса осадкообразования в водонефтяных эмульсиях на основе высокопарафинистой смолистой нефти с различным содержанием водной фазы. Показано, что с увеличением содержания водной фазы эмульсии скорость осадкообразования значительно возрастает. Установлены зависимости компонентного состава парафиновых углеводородов и структурно-группового состава асфальтенов асфальтосмолопарафиновых отложений от содержания водной фазы в эмульсиях.

**Ключевые слова:** высокопарафинистая нефть, водонефтяная эмульсия, асфальтосмолопарафиновые отложения, парафиновые углеводороды, смолисто-асфальтеновые компоненты.

DOI: 10.7868/S0028242116050105

Процесс добычи высокопарафинистых нефтей сопровождается рядом осложнений вследствие образования асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) в призабойной зоне пласта и на поверхностях нефтепромыслового оборудования, что приводит к снижению продуктивности скважин и пропускной способности нефтепроводов. В пределах одного нефтедобывающего региона и даже отдельного месторождения компонентный состав АСПО может значительно изменяться в зависимости от условий их формирования [1]. Вступление многих месторождений в позднюю стадию разработки приводит к интенсивному росту обводненности добываемой продукции и образованию стойких водонефтяных эмульсий. Поэтому особую актуальность в настоящее время приобретает установление закономерностей изменения состава АСПО в зависимости от содержания водной фазы эмульсий. Большой научный и практический интерес представляет исследование высокомолекулярных компонентов нефти при осадкообразовании из водонефтяных эмульсий, так как именно они определяют характер процессов структурообразования в нефтяных дисперсных системах. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для прогнозирования динамики образования и состава АСПО при добыче и транспорте обводненных нефтей с высоким содержанием парафиновых углеводородов и смолисто-асфальтеновых компонентов.

Цель данной работы – установление зависимости состава АСПО от содержания водной фазы

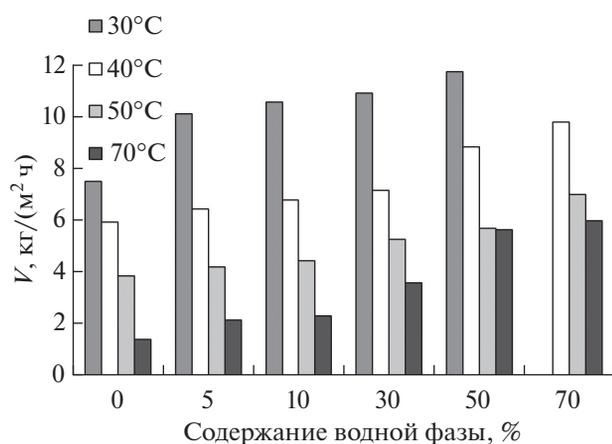
эмульсий на основе высокопарафинистой смолистой нефти.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – АСПО, выделенные из обратных водонефтяных эмульсий на основе высокопарафинистой смолистой нефти (содержание парафиновых углеводородов, смол и асфальтенов составляет 18.2, 9.9 и 2.8 мас. %, соответственно). Модельные водонефтяные эмульсии готовили на перемешивающем устройстве ПЭ-0118 мощностью 150 Вт со скоростью вращения лопасти 2000 об/мин в течение 10 мин. В качестве дисперсной фазы для модельных объектов, содержание которой варьировалось от 10 до 70 об. %, использовали дистиллированную воду (ДВ).

Количественную оценку процесса осадкообразования проводили на установке, разработанной на основе известного метода “холодного стержня” (температуру среды изменяли в диапазоне от 30 до 70°C, температура осадкообразующей поверхности составляла 12°C). Экспериментально отработаны оптимальные режимы: время эксперимента 1 ч, навеска нефти 40 г, площадь стержня 0.0047 м<sup>2</sup>.

Количество АСПО, образовавшихся на стержне, определяли гравиметрически. Результаты – среднее арифметическое трех параллельных опытов, погрешность метода 5–10%. Скорость осадкообразования рассчитывалась по формуле:  $V = m / (St)$ ,



**Рис. 1.** Скорость осадкообразования  $V$  в водонефтяных эмульсиях в зависимости от содержания водной фазы при различных температурах среды.

где  $m$  – масса осадка, кг;  $S$  – площадь осадкообразующей поверхности, м<sup>2</sup>;  $t$  – время эксперимента, ч.

Дисперсность водонефтяных эмульсий оценивали методом оптической микроскопии. Микрофотографию исследуемых образцов снимали с помощью биологического микроскопа Axio Lab A1 (Carl Zeiss), оснащенного цифровой камерой AxioCam ERc 5s. Применяли 400-кратное увеличение. Для каждой концентрации эмульсии получали несколько фотоснимков, из которых для дальнейшего анализа выбирали лучшие по качеству. На основе анализа микрофотографий эмульсий с дистиллированной и пластовой водой строили кривые распределения размеров капель (РРК), определяли максимальные диаметры глобул воды и рассчитывали среднеарифметические диаметры по формуле:

$$d_{cp} = \frac{\sum N_i d_i}{\sum N_i},$$

где  $N_i$  – число капель данного диаметра.

Определение содержания воды в отложениях и ее удаление из органической части проводили по методу Дина и Старка (ГОСТ 2477 – 65), основанного на азеотропной перегонке пробы нефти или нефтепродукта с растворителем и измерении объема сконденсированной воды. В качестве растворителя использовали толуол. Растворитель после перегонки отгоняли. Полученную органическую часть анализировали с помощью хроматографического (колоночно-адсорбционного) метода. Асфальтены выделяли “холодным” способом Гольде. Состав и содержание парафиновых углеводородов нормального строения (ПУ) анализировали с использованием метода высокотемпературной ГЖХ (хроматограф “Хромос 1000”).

Структурные параметры “средних” молекул асфальтенов рассчитывали методом структурно-группового анализа (СГА), разработанным в ИХН СО РАН [2] и основанном на использовании результатов определения элементного состава (элементный анализатор Vario El Cube), средних молекулярных масс (криоскопия в нафталине) и данных ПМР-спектроскопии (Фурье-спектрометр AVANCE-AV-300). Использование спектральных коэффициентов, рассчитанных на основе ИК-спектров асфальтеновых фракций АСПО [3] (ИК-Фурье спектрометр Nicolet–5700), позволило провести сравнение содержания различных структурных групп в их составе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вопрос о влиянии степени обводненности нефти и состава водной фазы на процесс образования АСПО является довольно сложным и требует детального изучения. К настоящему времени на этот счет в литературе встречаются достаточно противоречивые данные, свидетельствующие как об увеличении [4, 5], так и о снижении [6, 7] интенсивности образования АСПО с ростом обводненности нефтей.

В данной работе показано, что с увеличением содержания водной фазы обратных водонефтяных эмульсий наблюдается значительное возрастание скорости осадкообразования  $V$  во всем исследуемом интервале температур (рис. 1). Скорость осадкообразования увеличивается при понижении температуры как для нефти так и для водонефтяных эмульсий. При проведении эксперимента по определению количества осадка 70%-ная эмульсия при 30°C застыла, что связано с повышением значений температуры застывания с увеличением содержания воды в нефти. Максимальная  $V$  характерна для 70% эмульсии (почти в 3 раза выше по сравнению с исходной нефтью) в интервале температур от 40 до 70°C. Монотонное увеличение количества образующихся отложений с ростом доли водной фазы в эмульсии свидетельствует об устойчивости исследуемых водонефтяных эмульсий.

Известно [8], что свойства АСПО главным образом определяются составом ПУ, кристаллизация которых является основной причиной образования АСПО. В литературе приводятся сведения [8], что с увеличением содержания воды может происходить обращение фаз с образованием эмульсии прямого типа, и тогда смачивать осадкообразующую поверхность будет водная фаза, оттесняя нефть внутрь потока. При этом контакт поверхности оборудования с нефтью практически исключается и кристаллизация ПУ происходит в объеме нефти, вследствие чего такие системы, как правило, не осложнены образованием АСПО. Поскольку в данном случае обращения фаз не наблюдается, механизм формирования отложений

в эмульсиях остается прежним, т. е. заключается в возникновении и росте кристаллов ПУ на контактирующей с нефтью поверхности.

Анализ группового состава АСПО показал, что добавление воды в нефтяную систему приводит к значительному увеличению содержания асфальтенов и снижению доли смолистых веществ (табл. 1). Для осадка, выделенного из 10%-ой эмульсии при 70°C, наблюдается повышение доли асфальтенов в 5 раз и снижение содержания смол почти в 1.5 раза, по сравнению с осадком, полученным из безводной нефти. С ростом обводненности эмульсии до 70% содержание смолистых компонентов в составе АСПО практически не изменяется. Максимальное содержание асфальтенов приходится на осадки, выделенные из 30 и 50%-ых эмульсий. При этом в составе АСПО 50%-ой эмульсии наблюдается существенное увеличение доли ПУ – в 2 раза, по сравнению с АСПО из 30%-ой эмульсии. При обводненности 70% содержание ПУ в осадке выше в 2.5 раза, чем в осадке, выделенном из безводной нефти.

Установлено, что при образовании отложений из водонефтяных эмульсий в составе органической части АСПО доля низкомолекулярных ПУ ( $\Sigma C_{14}-C_{15}$ ) увеличивается в 2 раза по сравнению с составом АСПО из исходной нефти и с ростом водной фазы в эмульсии изменяется незначительно (табл. 2). Отмечено существенное возрастание доли высокомолекулярных ПУ ( $\Sigma C_{36}-C_{58}$ ) – в 2.2 раза для образца осадка, выделенного из 30%-ой эмульсии, по сравнению с осадком безводной нефти, но в отличие от низкомолекулярных ПУ при увеличении содержания водной фазы в эмульсии до 70% доля высокомолекулярных ПУ в АСПО снижается в 1.8 раза.

Так как асфальтеновые компоненты играют основную роль в стабилизации водонефтяных эмульсий и принимают непосредственное участие в процессе формирования АСПО, актуальным представляется установление взаимосвязи между содержанием водной фазы в эмульсии и составом асфальтенов, концентрирующихся в АСПО.

Установлено, что значение средней молекулярной массы (ММ) асфальтенов, выделенных из нефтяного осадка выше, чем ММ асфальтенов исходной нефти (1045 а.е.м.) в 1.6 раза. При добавлении воды в нефтяную систему в количестве 20 мас. % ММ асфальтенов резко возрастает: в 1.5 раза по сравнению с асфальтенами осадка безводной нефти (рис. 2). Однако ММ асфальтенов, выделенных из осадка 30%-ой эмульсии, уже практически не отличается от ММ асфальтенов, выделенных из осадка 10%-ой эмульсии. Увеличение содержания водной фазы в эмульсии до 50–70% приводит к снижению ММ асфальтенов в 1.6–2.1 раза.

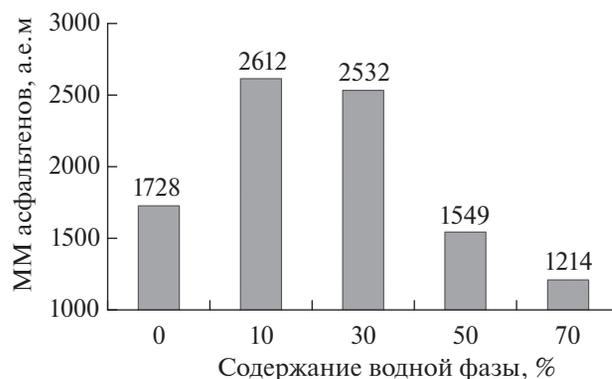
**Таблица 1.** Групповой состав органической части АСПО, выделенных из исходной нефти и эмульсий в зависимости от содержания водной фазы ( $T = 70^\circ\text{C}$ )

Образец	Содержание, мас. %		
	масла (ПУ)	смолы	асфальтены
Нефть	64.4 (11.6)	34.2	1.4
10% ДВ	69.4 (12.9)	23.2	7.4
30% ДВ	69.2 (13.8)	22.2	8.6
50% ДВ	69.1 (27.0)	22.2	8.7
70% ДВ	70.4 (31.9)	22.9	6.7

**Таблица 2.** Доля жидких ( $\Sigma C_{14}-C_{15}$ ) и твердых ( $\Sigma C_{16}-C_{35}$ ;  $\Sigma C_{36}-C_{58}$ ) парафиновых углеводородов в нефти, АСПО, выделенных из нефти и эмульсий, в зависимости от содержания водной фазы

Образец	Содержание, отн. %		
	$\Sigma C_{14}-C_{15}$	$\Sigma C_{16}-C_{35}$	$\Sigma C_{36}-C_{58}$
Нефть	3.3	91.7	5.0
АСПО нефти	2.0	90.9	7.1
АСПО 10% ДВ	4.0	83.6	12.0
АСПО 30% ДВ	3.9	80.7	15.4
АСПО 50% ДВ	4.1	87.4	8.5
АСПО 70% ДВ	3.4	88.2	8.4

Отмечен симбатный характер зависимостей ММ асфальтенов и доли высокомолекулярных ПУ ( $\Sigma C_{36}-C_{58}$ ) в составе АСПО от содержания водной фазы в эмульсии. Снижение данных параметров с ростом обводненности выше 30%, может быть связано со значительным увеличением межфазной поверхности, на которой происходит адсорбция природных эмульгаторов – асфальтенов и высокомолекулярных ПУ, что приводит к кон-



**Рис. 2.** Молекулярная масса асфальтенов, выделенных из нефти, АСПО нефти и эмульсий с различным содержанием водной фазы.

**Таблица 3.** Структурно-групповой состав асфальтенов, выделенных из нефти, АСПО нефти и эмульсий с различным содержанием водной фазы

Параметры		Асфальтены					
		Нефть	АСПО нефти	АСПО 10% ДВ	АСПО 30% ДВ	АСПО 50% ДВ	АСПО 70% ДВ
Число атомов в средней молекуле	C	76.1	125.2	189.2	183.1	111.5	87.3
	H	97.5	159.8	250.3	245.9	157.0	128.1
	N	0.4	0.6	1.0	0.9	0.6	0.4
	S	0.2	0.4	0.6	0.5	0.3	0.2
	O	1.3	2.6	3.6	3.5	2.1	1.5
Число ароматических колец	$K_a$	7.7	13.5	19.0	18.7	9.4	6.4
Распределение атомов углерода, %	$f_a$	44.9	46.8	47.7	46.4	43.1	38.8
	$f_{нас}$	55.0	53.2	52.3	53.6	56.9	61.1
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле	$C_a$	34.2	58.6	90.2	85.0	48.0	33.9
	$C_{п}$	29.2	55.7	99.0	98.1	63.5	51.6
	$C_{\alpha}$	10.6	16.9	22.4	21.6	16.7	11.9
	$C_{\gamma}$	2.8	4.3	7.8	7.5	3.7	4.1
Число блоков	$m_a$	2.5	3.7	5.5	5.5	5.9	5.0

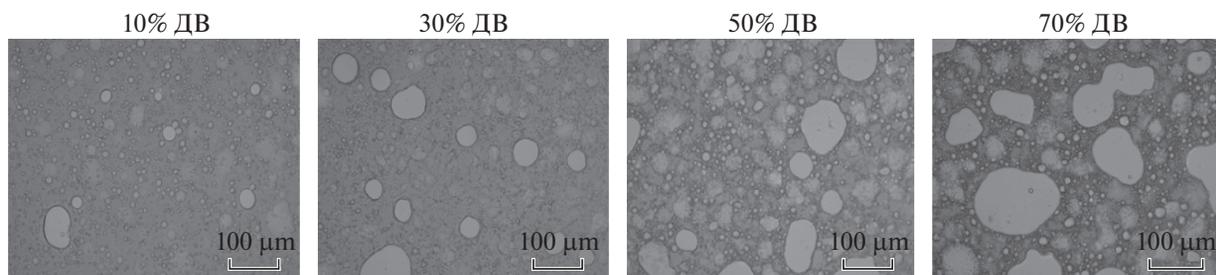
$C_a$  – углерод ароматический;  $C_{п}$  – углерод в алифатических заместителях;  $C_{\alpha}$  – углерод в  $\alpha$ -положении к циклическому кольцу;  $C_{\gamma}$  – углерод в терминальных метильных группах.

центрированию данных компонентов в межфазных слоях эмульсии. Кроме того, можно предположить, что увеличение количества и размера капель воды в эмульсии с ростом ее обводненности, подробно описанное в работе [9], может затруднять диффузию молекул ПУ и асфальтеновых компонентов к осадкообразующей поверхности, вследствие чего концентрация высокомолекулярных ПУ и асфальтенов в составе АСПО при содержании водной фазы в эмульсии выше 30% снижается.

Такое предположение находит свое подтверждение в обратной зависимости ММ асфальтенов от размера капель в исходной эмульсии (рис. 3, 4).

Установлено, что зависимость ММ асфальтенов, выделенных из АСПО, от максимального диаметра капель воды в эмульсиях носит линейный характер и описывается уравнением:  $MM_{асф} = -13.4d_{max} + 2971.6$ . Аналогичным уравнением можно описать зависимость ММ асфальтенов от среднего диаметра водных глобул в эмульсиях:  $MM_{асф} = -496.6d_{cp} + 4931.6$ .

По результатам СГА, представленным в табл. 3, была определена простейшая формула “средней” молекулы асфальтенов, полученная из расчета относительно 1 атома углерода (табл. 4). Это позволило выявить увеличение доли водорода с ростом содержания водной фазы в эмульсии и от-

**Рис. 3.** Микрофотографии водонефтяных эмульсий с различным содержанием водной фазы при увеличении в 400 раз.

сутствие влияния наличия воды в нефтяной системе на содержание гетероатомов в “средней” молекуле асфальтенов.

Из табл. 3 видно, что для асфальтенов, выделенных из нефтяного осадка, по сравнению с асфальтенами исходной нефти, характерно увеличение количества ароматических колец  $K_a$  в 1.8 раза, что может быть напрямую связано с возрастанием ММ асфальтенов. В “средней” молекуле асфальтенов нефтяного осадка увеличивается содержание ароматического углерода  $f_a$ , и, соответственно, снижается доля насыщенного углерода  $f_{нас}$ , по сравнению с асфальтенами исходной нефти, при этом число блоков в молекуле  $m_a$  возрастает в 1.5 раза.

При наличии воды в нефтяной системе параметры “средней” асфальтеновой молекулы значительно изменяются. Для асфальтенов, выделенных из осадка 10%-ой эмульсии, характерно увеличение количества атомов углерода ароматического типа  $C_a$  и углерода в алифатических заместителях  $C_n$  – в 1.5 и 1.8 раза соответственно. При этом общая доля ароматического углерода в составе “средней” молекулы асфальтенов также возрастает. Количество блоков в “средней” молекуле асфальтенов АСПО с ростом обводненности эмульсии практически не изменяется. Асфальтены, выделенные из осадков эмульсий, состоят преимущественно из пятиблочных молекул, в то время как молекулы асфальтенов осадка, полученного из безводной нефти, являются четырехблочными. Параметры “средней” молекулы асфальтенов, выделенных из осадков 10 и 30%-ых эмульсий, имеют близкие значения. С увеличением содержания водной фазы в эмульсии до 70% наблюдается снижение числа ароматических ядер  $K_a$  в 2 раза, уменьшается доля ароматического углерода в 1.2 раза, а доля насыщенного углерода возрастает.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают снижение степени ароматичности асфальтенов в АСПО с ростом обводненности нефти (табл. 5). Отмечено уменьшение значений спектральных коэффициентов, соответствующих содержанию конденсированных ароматических структур, и увеличение значения спектрального коэффициента, характеризующего содержание парафиновых структур. Также наблюдается снижение коэффициента разветвленности, что подтверждает результаты СГА по снижению количества атомов углерода в терминальных метильных группах  $C_T$ .

Таким образом, в работе показано, что увеличение доли водной фазы в составе водонефтяных эмульсий на основе высокопарафинистой смолистой нефти оказывает значительное влияние не только на скорость образования АСПО, но и на их состав. Установлено, что с увеличением обводненности нефти содержание парафиновых углеводородов нормального строения и асфальтеновых компонентов в составе АСПО существенно

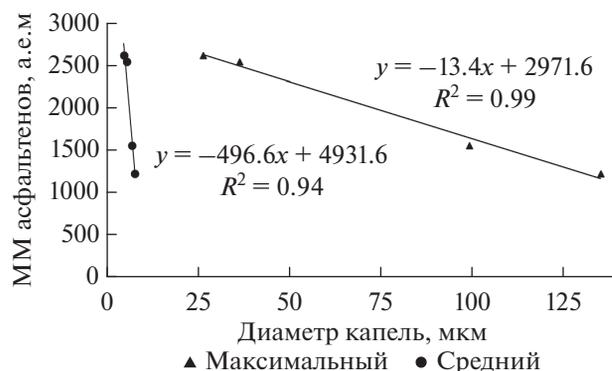


Рис. 4. Зависимость молекулярной массы асфальтенов в АСПО от максимального и среднего диаметров глобул воды в эмульсии.

возрастает, что приводит к изменению типа формирующихся АСПО. Увеличение водной фазы в эмульсии до 30% приводит к двукратному росту доли высокомолекулярных парафиновых углеводородов нормального строения в АСПО, а при содержании водной фазы в эмульсии 50–70% отмечено снижение их концентрации.

Выявлены особенности структурно-группового состава асфальтенов АСПО в зависимости от обводненности нефти. Асфальтены АСПО, выделенные из 10 и 30%-ых эмульсий, характеризуются максимальными значениями молекулярных масс. Установлено, что асфальтены, концентрирующиеся в АСПО, обладают большей степенью ароматичности, по сравнению с асфальтенами исходной нефти. Максимальная доля ароматических атомов углерода в “средней” молекуле асфальтенов характерна для осадка, выделенного из 10%-ой эмульсии. Увеличение содержания водной фазы эмуль-

Таблица 4. Простейшая формула “средней” молекулы асфальтенов, выделенных из АСПО эмульсий с различным содержанием водной фазы

Образец	Формула
Нефть	$CH_{1.282}N_{0.005}S_{0.003}O_{0.017}$
АСПО нефти	$CH_{1.276}N_{0.005}S_{0.003}O_{0.021}$
АСПО 10% ДВ	$CH_{1.323}N_{0.005}S_{0.003}O_{0.019}$
АСПО 30% ДВ	$CH_{1.343}N_{0.005}S_{0.003}O_{0.019}$
АСПО 50% ДВ	$CH_{1.409}N_{0.005}S_{0.003}O_{0.019}$
АСПО 70% ДВ	$CH_{1.468}N_{0.005}S_{0.003}O_{0.017}$

**Таблица 5.** Спектральные коэффициенты для асфальтеновой фракции АСПО, выделенных из эмульсий с различным содержанием водной фазы

Спектральные коэффициенты		Асфальтены				
		АСПО нефти	АСПО 10% ДВ	АСПО 30% ДВ	АСПО 50% ДВ	АСПО 70% ДВ
Условное содержание конденсированных ароматических фрагментов	$D_{750}/D_{725}$	0.79	0.82	0.81	0.78	0.72
Условное содержание ароматических структур	$D_{1610}/D_{1465}$	0.51	0.51	0.47	0.45	0.44
Условное содержание парафиновых структур	$D_{725}/D_{1465}$	0.42	0.41	0.43	0.44	0.44
Коэффициент разветвленности	$D_{1380}/D_{1465}$	0.62	0.64	0.61	0.55	0.60

сии приводит к снижению степени ароматичности асфальтенов, входящих в состав АСПО.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ибрагимов Г.З., Сорокин В.А., Хисамутдинов Н.И.* Химические реагенты для добычи нефти: Справочник рабочего. М.: Недра, 1986. 240 с.
2. *Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф.* // Нефтехимия. 1984. Т 24. № 4. С. 450 [Petrol. Chemistry. 1984. V. 24. № 4. P. 460.]
3. *Калугина Н.П.* Инфракрасная спектрометрия при геохимических исследованиях нефтей и конденсатов (на примере месторождений Туркменистана). Ашхабад: Ылым, 1986. 156 с.
4. *Анохин А.А., Гафаров Ш.А.* // Нефтегазовое дело. 2008. Т. 6. № 2. С. 63.
5. *Иванова Л.В., Васечкин А.А., Кошелев В.Н.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 6. С. 403 // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 6. P. 395.
6. *Zhang Y., Gong J., Ren Y., Wang P.* // Energy & Fuels. 2010. V. 24. P. 1146.
7. *Couto G.H., Chen H., Dellecase E., Sarica C., Volk M.* // SPE Production & Operations J. 2008. V. 23. № 1. P. 49.
8. *Тронов В.П.* Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними М.: Недра, 1969. 192 с.
9. *Кирбижекова Е.В., Прозорова И.В., Юдина Н.В., Марголис Н.Ю.* // Нефтяное хозяйство. 2013. № 10. С. 112.