

УДК 665.6/7

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И СОСТАВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ НЕФТЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СЛОЯХ

© 2022 г. Е. Е. Барская, Е. С. Охотникова*, Ю. М. Ганеева, В.И. Морозов, Т. Н. Юсупова

*Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,
Казань, 420088 Россия*

** E-mail: okhotnikova@iopc.ru*

Поступила в редакцию 29.10.2021 г.

После доработки 09.12.2021 г.

Принята к публикации 29.12.2021 г.

В промежуточном слое (промслое), полученном центрифугированием промысловой нефти Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения, нами выделено три вида органической составляющей — захваченная нефть, а также обратимо и необратимо адсорбированные на тонкодисперсных механических примесях промслоя нефтяные фракции. Захваченная нефть (порядка 4 об. %) обогащена смолистыми и обеднена масляными компонентами с повышенной долей низкомолекулярных *n*-алканов. Содержание обратимо адсорбированной нефтяной фракции не превышает 5 мас. %. В ее составе зафиксированы сложноэфирные фрагменты и повышенная доля высокомолекулярных алканов; установлено также, что эта фракция обогащена полярными смолами и «рыхлыми» по структуре асфальтенами. Содержание необратимо адсорбированной нефтяной фракции составляет примерно 3 мас. %. По данным термического анализа, необратимо адсорбированные компоненты представлены преимущественно слабокарбонизованными структурами, термоокислительная деструкция которых происходит до 300°C. Сравнительно высокое содержание углеводородов в составе захваченной нефти промслоя, в том числе *n*-алканов до C₂₄, делает промслои перспективным сырьем для получения широкого ассортимента нефтепродуктов.

Ключевые слова: промслои, стойкие водонефтяные эмульсии, высокомолекулярные компоненты

DOI: 10.53392/27823857-2022-2-1-29, EDN: DOPKMQ

Одним из самых серьезных негативных факторов поздней стадии разработки нефтяных месторождений является увеличение обводненности добываемой продукции. В зависимости от способа проведения технологических операций при нефтедобыче и подготовке нефти, особенностей состава нефти, минерализации пластовой воды, минерального состава и фильтрационно-емкостных свойств (ФЕС) пород пласта-коллектора возможно образование трех различных видов водонефтяных эмульсий (ВНЭ) [1]:

— эмульсии обратного типа («вода в масле»), в которых содержание воды (дисперсная фаза) в нефти (дисперсионная среда) может достигать 90–95%;

— эмульсии прямого типа («масло в воде»);

— множественные эмульсии, в которых дисперсная фаза сама является эмульсией, содержащей глобулы другой фазы. Множественные эмульсии являются аномально стойкими. В условиях длительной разработки месторождения с применением методов увеличения нефтеотдачи (МУН) различных поколений такие эмульсии образуются в резервуа-

рах установок первичной подготовки нефти (УПН) между отделившимися слоями свободной нефти и воды; среди работников нефтяной промышленности такие эмульсии принято называть промежуточными слоями, или промслоями [2–5]. Присутствие и накопление промслоя в аппаратах УПН и сырьевых резервуарах приводит к срыву подготовки нефти до необходимой группы качества [6].

Промслои состоят из воды, нефтяных углеводородов (УВ), механических примесей и металлов [7]. Устойчивость промслоев зависит от жесткости межфазных слоев (МФС) на границе раздела «глобула воды/нефть», которые препятствуют коагуляции капель воды друг с другом. Считается, что в состав МФС входят природные эмульгаторы (асфальтены и смолы, нефтерастворимые органические кислоты), мелкодисперсные твердые частицы, минеральные соли [8, 9]. Особый случай представляют устойчивые кислотные промслои, в МФС которых концентрируются асфальтены с высоким содержанием гетероэлементов и металлов, флокулированный

материал протонированных неполярных нефтяных компонентов, а также комплексы асфальтенов с Fe(III) [10–13]; все это придает этим слоям прочные армирующие свойства.

Состав промслоев меняется в широком диапазоне в зависимости от источника нефти, схемы обработки нефти, а также оборудования и реагентов, используемых в процессе нефтедобычи [14]. Содержание нефтяных УВ может меняться от 5 до 86 мас. %, (чаще от 15 до 50 мас. %), содержание воды и механических примесей составляет 30–85 и 4–46 мас. % соответственно [15, 16]. Органическая составляющая промслоев имеет повышенное содержание смолисто-асфальтеновых компонентов, а также гетеросоединений [17]. В составе органической составляющей зафиксированы такие химические соединения, как бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, полициклические ароматические УВ, которые растворяются в воде и характеризуются как нейротоксичные [8]. Особое влияние на устойчивость промслоев оказывает также и коллоидное состояние органических стабилизаторов, которое определяется содержанием в нефти парафиновых и ароматических УВ, а также веществ, обладающих дефлокулирующим действием [18–24].

Механические примеси, зафиксированные в промслое, представляют собой частицы поверхностного грунта, остатки бурового раствора [6], тонкодисперсные частицы резервуарных пород [25], продукты коррозии лифта скважин [26] и пр. Тонкодисперсные частицы концентрируются на поверхности раздела нефть/вода и диспергированы в нефти, тогда как крупные частицы диспергированы в крупных каплях воды [27]. При исследовании промслоя месторождения Тахе (КНР) [17] установлено, что механические примеси в основном представлены силикатными глинами с шероховатой поверхностью и пористой структурой, способствующей адсорбции нефтяных компонентов и других соединений. Показано [28], что тонкодисперсные частицы каолинита не только меняют вязкость промслоя, но и ответственны за тиксотропное поведение ВНЭ.

Изучен состав тяжелых металлов в промслое [8, 29, 30]. Наибольшие концентрации приходятся на такие металлы, как Zn, Pb, Cu, Ni, Cr, Fe, Cd. Тяжелые металлы разделены на четыре основные группы: 1) обменноспособные (exchangeable) и связанные с карбонатами (carbonate-bond) (наиболее токсичные); 2) связанные с оксидами Fe и Mn (Fe/Mn oxide-bond); 3) связанные с органическим веществом и сульфидами (organic matter/sulfide-bond); 4) остаточные. Показано, что такие металлы, как Cu, Pb и Cr в основном имеют неорганическое происхождение, в отличие от Zn и Cd.

В прошлые времена исследователи выделяли два [31, 32] или три подслоя [33] (по содержанию воды, органической составляющей и механических примесей) с различными функциями каждого подслоя [31] и своей устойчивостью [32]. Так, напр., в верхнем слое обычно фиксируются небольшие капли воды, в отличие от нижнего слоя, где концентрируются водяные капли большого размера [34]. Считается, что нижний подслой промслоя (непосредственно контактирующий с водной фазой) является наиболее устойчивым и высокообводненным, стабилизированным тонкодисперсными твердыми частицами [35], различного рода гелеобразующими системами, применяемыми для ограничения водопритока и гидроразрыва пласта, например [26, 36, 37], силоксанами [29]. При исследовании промслоя из нефтехранилища месторождения Ратави (Ирак) показано [38], что химический состав верхнего подслоя подобен химическому составу исходной нефти, в нижнем подслое концентрируются ароматические соединения с длинными алкильными цепочками и ванадий, а средний подслой содержит нефтяные соединения, средняя молекулярная масса которых заметно ниже по сравнению с нефтяными соединениями двух других подслоев.

Изучение природы промежуточного слоя является актуальной задачей, поскольку его состав и свойства оказывают определяющее влияние на выбор и разработку технологии обработки промслоя, а нефтяная составляющая промслоев является перспективным сырьем для получения широкого ассортимента нефтепродуктов. На сегодняшний день проблемы, связанные с промслоями, не решены в полной мере и требуют дополнительных исследований. В представленной работе проведен глубокий анализ состава промслоя, что позволило идентифицировать три типа органической составляющей, требующие различного подхода для их извлечения и использования.

Экспериментальная часть

Объект исследования. МФС выделяли из промслоя, полученного из промысловой нефти Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения по следующей схеме (рис. 1).

Сильно обводненная промысловая нефть в процессе отстаивания в течение недели разделялась на три слоя разного цвета и толщины: верхний, черный — практически безводная нефть (Нефть); средний, коричневый — водонефтяная эмульсия (ВНЭ); нижний, прозрачный — вода. Далее средний слой (ВНЭ) извлекали и подвергали центрифугированию. В результате центрифугирования ВНЭ

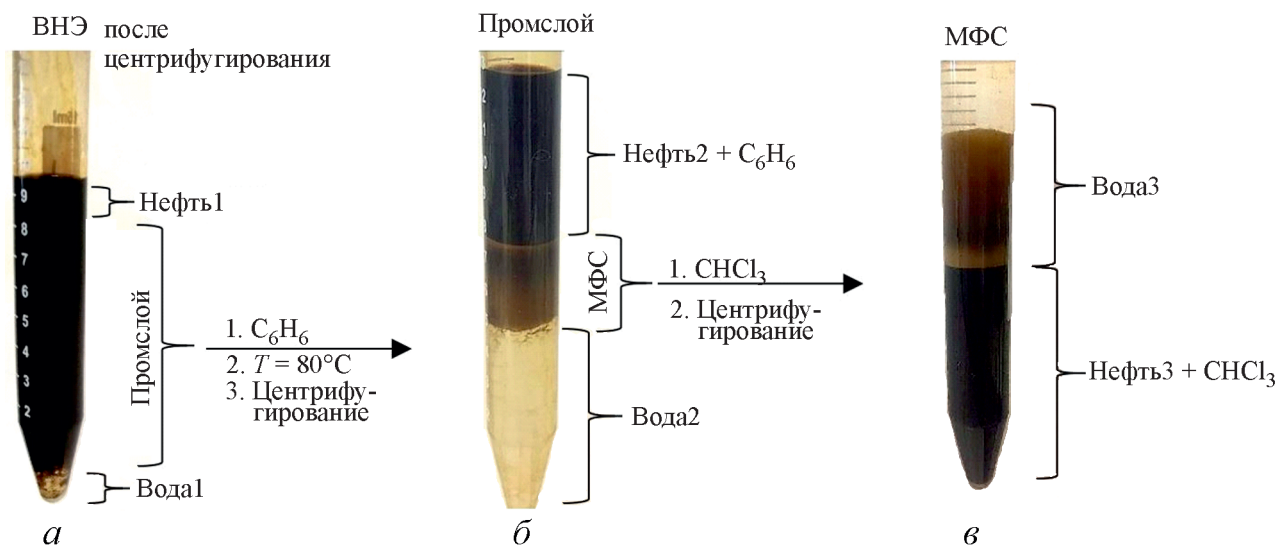


Рис. 1. Схема разделения водонефтяной эмульсии и получения МФС.

также разделалась на три слоя (рис. 1, а): верхний — практически безводная нефть (Нефть1), средний — Промслой, и нижний — вода (Вода1). Слои Нефть1 и Вода сливались, оставшийся Промслой растворяли в бензоле и кипятили в течение 10 и 60 мин, охлаждали до комнатной температуры и опять подвергали центрифугированию; в результате этого бензольный раствор Промслоя разделялся на три фракции (рис. 1, б): бензольный раствор нефти (после отгона растворителя — Нефть2, или захваченная нефть), межфазный слой (МФС) и Вода2. МФ-С растворяли в хлороформе и центрифугировали до разделения на две фракции (рис. 1, в): на водную суспензию (Вода3) и хлороформенный раствор нефтяной составляющей (после отгона хлороформа — Нефть3, или слабо адсорбированная нефть).

Методы исследования. Содержание воды в Нефти, Нефти1 и Нефти2 определяли методом Дина-Старка (ГОСТ 2477); ее количество не превышает 2 мас. %.

Для разрушения образцов эмульсий использовали лабораторную центрифугу ЦЛМН-Р10-01-Электрон. Пробы эмульсии разливали по 10 мл в пробирки вместимостью 15 мл (заполнение не более чем на 2/3 по объему). Центрифугирование проводилось при комнатной температуре в течение 30 мин при частоте вращения 3000 об/мин. После завершения центрифугирования разделившиеся слои переводили в отдельные емкости для дальнейших исследований.

Компонентный состав определяли по стандартной методике. Осаждение асфальтенов проводи-

ль 40-кратным избытком *n*-гептана. Разделение мальтенов на масла и смолы осуществляли методом жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии на силикагеле марки АСК с последовательным элюированием растворителями: *n*-гептан + CCl_4 (3:1) (элюат — масла); бензол (элюат — бензольные смолы); изопропиловый спирт + бензол (1:1) (элюат — спирто-бензольные смолы).

Структурно-групповой состав определяли методом ИК-спектроскопии. Спектры снимали на спектрометре Tensor 27 «Bruker» (Германия) в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} . Образец был выполнен в виде тонкой пленки между двумя плоскопараллельными пластинками из КВг. Спектры обработаны в программе OPUS 7/2012 с использованием общей базовой линии для группы полос в области $2000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Углеродородный состав образцов 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 программирования температуры от 150 до 320°C со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. Объем пробы — 1 мл, разведение — 1:20 в CCl_4 .

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, соответствующую ионам VO^{2+} , входящим в структуру ванадилпорфириновых комплексов. Содержание стабильных свободных радикалов (R^\bullet) оценивали по амплитуде одиночной линии в центре спектра ЭПР, скорректированной по ширине линии. Содержание ванадилных комплексов VO^{2+} определяли по амплитуде наиболее интенсивной линии, находящейся рядом с одиночной линией свободного радикала в области более слабого магнитного поля. Полученные значения интенсивностей соответствующих линий в ЭПР-спектре нормировали на массу использованной навески, получая значения содержания IR^\bullet и $I_{VO^{2+}}$ в относительных единицах.

Термический анализ образцов проводили на дериватографе Q-1500D фирмы MOM (Венгрия) в интервале температур $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева печи $10^\circ/\text{мин}$. Атмосфера в печи воздушная стационарная. В качестве инертного вещества использовали оксид алюминия. В опытах применяли платиновый тигель. Навеска образца составляла 100 мг.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) механических примесей МФС проводили на энергодис-

персионном флуоресцентном рентгеновском спектрометре EDX-800HS2 производства «Shimadzu» (Япония) полуколичественным методом (суммарное содержание всех элементов по каждому образцу составляет 100%).

Результаты и их обсуждение

Как уже неоднократно написано выше, промысловый слой — трудно разрушаемая ВНЭ, и причиной ее аномально высокой стойкости является межфазный слой (МФС), или бронирующая оболочка, образующаяся вокруг глобул воды в результате адсорбции природных эмульгаторов, содержащихся в нефти [39], а также механических примесей. Анализ литературных данных позволяет выделить следующие основные методы разрушения эмульсий: термический, электрический, механический, химический или их комбинации, биологический. Наиболее полный обзор методов извлечения нефти из промыслов дан в [8, 40].

В нашей работе для дестабилизации Промслоя мы использовали следующую комбинацию химического, термического и механического подходов:

1) Промслоем смешивали с бензолом в соотношении 1:1 по объему;

2) бензольный раствор Промслоя кипятили в течение 10 или 60 мин (для изучения зависимости состава промысла от времени температурного воздействия);

3) остывший бензольный раствор Промслоя центрифугировали в течение 30 мин (рис. 1, б).

Исследовано влияние длительности температурного воздействия бензольного раствора Промслоя на степень его разделения (рис. 1, б, в), а именно, на количество и состав выделившейся при этом нефтяной составляющей и состав МФС. Как оказалось, длительность температурного воздействия Промслоя практически не влияет на количество выделившейся углеводородной фазы — через 10 мин и через 1 ч выделилось около 22 об.% бензольного раствора Нефти2 (табл. 1), или порядка 4 об.% Нефти2.

Увеличение длительности температурного воздействия снижает в Промслое объемную долю МФС (с 63.8 до 29.5 об.%, соответственно) и увеличивает долю выделившейся при этом Воды2 (с 13.7 до 48.7 об.%, соответственно) (табл. 1).

МФС представляет собой водную суспензию мелкодисперсных минеральных частиц с незначительным содержанием обратимо и необратимо адсорбированной нефти. В результате холодной экстракции МФС хлороформом выделено 2.5 и 4.1 мас. % Нефти3 (обратно адсорбированной нефти) при 10 и 60 минутном температурном воздействии, соот-

Таблица 1. Состав Промслоя в зависимости от длительности температурного воздействия

Длительность температурного воздействия, мин.	Состав промслоя, об. %		
	бензольный раствор Нефти2	межфазный слой (МФС)	Вода2
10	22.5	63.8	13.7
60	21.7	29.5	48.7

ветственно, что в пересчете на Промслоя составляет порядка 2 мас. %.

Таким образом, с увеличением длительности температурного воздействия на Промслоя с 10 до 60 мин объемная доля МФС существенно снижается за счет выделения из него большего количества воды. При этом можно заметить, что доля нефтяной составляющей, выделяющейся из Промслоя в виде Нефти2 (захваченная нефть) и Нефти3 (обратно адсорбированная нефть), практически не зависит от времени прогрева Промслоя и составляет примерно 4 об. % и 2 мас. %, соответственно.

По данным ИК-спектроскопии изучен структурно-групповой состав проб нефтяной составляющей, выделенных на разных стадиях разбиения промышленной эмульсии (рис. 2).

На ИК-спектрах исходной Нефти зафиксированы полосы, соответствующие: колебаниям С—Н в метильных и метиленовых группах при 2954–2730, 1460, 1377 и 722 см⁻¹; колебаниям С—Н в ароматических кольцах 745, 806, 873 см⁻¹; колебаниям групп ОН при 1019, 1540, 1650 и 3350 см⁻¹ [41, 42]. По данным ИК спектроскопии, пробы Нефти 2 и Нефти3, высвобожденные после 10 и 60 минутного прогрева Промслоя, имеют практически такой же состав, что и исходная нефть (Нефть). Об этом сви-

детельствует совпадение практически всех полос поглощения в области «отпечатков пальцев» этих образцов — в диапазоне 1500–400 см⁻¹. Однако, замечены следующие различия.

1) Нефти2, выделившейся после 10 минутного прогрева Промслоя, практически отсутствует вода, о чем свидетельствует отсутствие или значительно меньшие интенсивности полос, соответствующие колебаниям ОН-групп.

2) Пробы Нефти3 отличаются появлением полос при 1724 и 1262 см⁻¹, отвечающих колебаниям С=О- и С—О-связей, соответственно, в сложноэфирных группах. Образование сложноэфирных фрагментов [43], скорее всего, обусловлено длительной разработкой Абдрахмановской площади методом заводнения. Кроме того, можно заметить тенденцию, что с увеличением времени прогрева Промслоя в Нефти3 увеличивается содержание воды. Так, в ИК спектрах Нефти3 после 60 минутного прогрева более ярко выражены полосы при 1019, 1540, 1650 и 3350 см⁻¹, отвечающие колебаниям ОН-групп.

По данным компонентного состава (табл. 2) Нефть2, захваченная в Промслое, имеет повышенное содержание смолистых и пониженное содержание масляных компонентов. Причем, в пробе Нефти2, выделенной из Промслоя, прогретого в течение

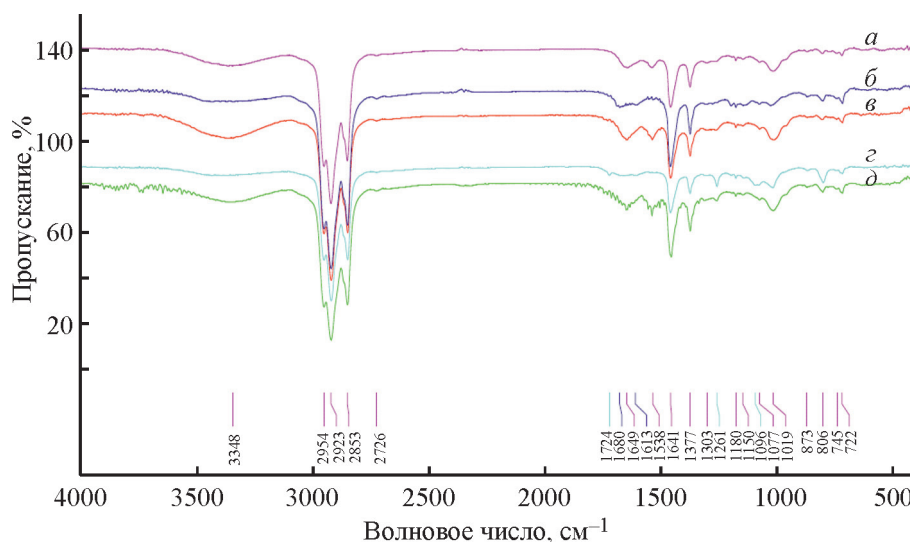


Рис. 2. ИК-спектры исходной нефти (а), Нефти2 после 10 (б) и 60 (в) минутного прогрева, Нефти3 после 10 (з) и 60 (д) минутного прогрева Промслоя.

Таблица 2. Компонентный состав нефти, выделенной на разных этапах разбienia Промслоя

Образец	Содержание компонентов, мас. %				
	масла	смолы бензолные	смолы спирто-бензолные	асфальтены	
Исходная нефть	79.8	10.9	6.1	3.2	
Нефть2	10 мин	51.7	26.9	17.9	3.5
(Захваченная нефть)	60 мин	60.8	10.6	23.8	4.8
Нефть3	10 мин	63.7	15.9	7.9	12.5
(Обратимо адсорбированная нефть)	60 мин	27.0	26.6	24.4	20.0

10 мин, наблюдается повышенное содержание полярных смол (26.9 мас.% против 10.9 мас.% в исходной Нефти), а в пробе Нефти2, выделенной из Промслоя, прогретого в течение 60 мин, — повышенное содержание полярной фракции смол (23.8 мас. % против 6.1 мас. % в исходной Нефти).

Такие же тенденции наблюдаются и для обратимо адсорбированной Нефти3 МФС. Разновременные пробы адсорбированной нефти МФС характеризуются повышенным содержанием смол и пониженным содержанием масляной фракции, а кроме того, высоким содержанием асфальтенов (12.5 и 20 мас. %).

Таким образом, с увеличением степени связывания нефтяной составляющей в Промслое (от захваченной к адсорбированной) в ней увеличивается доля смолисто-асфальтеновых компонентов и в большей степени полярной фракции. При этом более длительный прогрев Промслоя приводит к более заметному уменьшению содержания углеводородов (масляной фракции) в составе обратимо адсорбированной Нефти3 (до 27 мас %), что свидетельствует о переходе части углеводородных компонентов в состав захваченной Нефти2.

Изучен углеводородный состав нефти, выделенной из Промслоя на разных стадиях его разбienia. В исходной Нефти зафиксировано присутствие *n*-алканов с числом атомов углерода от C₁₁ до C₃₄ с максимумом при C₁₄, а также изопреноидных алканов от C₁₃ до C₂₀ (рис. 3, а). В захваченной Нефти2 содержание и распределение алканов практически идентично тому, что наблюдается в исходной Нефти, однако можно отметить некоторое увеличение доли низкомолекулярных *n*-алканов состава C₁₁–C₁₃ (рис. 3, б, в).

В углеводородном составе адсорбированной Нефти3 заметно снижена доля низкомолекулярных *n*-алканов (рис. 3, г, д), что, возможно, связано с их переходом из МФС в Нефть2 во время прогрева.

Асфальтены, выделенные из нефти, полученной на разных стадиях разбienia Промслоя, изучены

методом ЭПР. В большинстве случаев, ЭПР-спектры асфальтенов представляют собой интенсивный центральный сигнал с $g = 2.0023$, приписываемый стабильному свободному радикалу (ССР), и широкий сигнал со сверхтонкой структурой, приписываемый ванадил-иону в порфириновых комплексах. Основные параметры, получаемые из ЭПР-спектров асфальтенов, — амплитуда центрального сигнала I_{R^*} , коррелирующая с ароматичностью [44] и его ширина, а также амплитуда наиболее интенсивной линии в сверхтонкой структуре $I_{VO^{2+}}$, ближе всего расположенной к центральному сигналу ССР в слабом поле и характеризующей содержание ванадилпорфириновых комплексов в асфальтенах. Согласно Тагирзянову с соавт. [45], соотношение парамагнитных центров (ПМЦ) различного типа характеризует структуру асфальтеновых молекул.

В табл. 3 приведены данные ЭПР-спектроскопии асфальтенов, из которых следует, что асфальтены исходной Нефти, а также проб Нефти2, высвобожденной из Промслоя при нагревании в течение 10 и 60 мин, практически одинаковы по содержанию ССР и ванадил-ионов, а также схожи по соотношению $I_{R^*}/I_{VO^{2+}}$. Это, согласно [45], свидетельствует о схожести структуры асфальтеновых молекул Нефти и Нефти2. Таким образом, асфальтены захваченной в Промслое нефти по содержанию парамагнитных центров (ПМЦ) и структуре схожи с асфальтенами исходной Нефти, и длительность прогрева Промслоя не влияет на структуру высвобождаемых асфальтенов.

Асфальтены адсорбированной Нефти3 характеризуются пониженными значениями I_{R^*} и ванадил-ионов. Возможно, это связано с присутствием механических примесей в асфальтенах [46]. Почти в 2 раза более низкие значения показателя $I_{R^*}/I_{VO^{2+}}$ по сравнению с асфальтенами захваченной Нефти2 свидетельствуют о том, что в асфальтенах из МФС увеличена доля ванадилпорфириновых комплексов относительно содержания ССР. Такие асфальтены имеют более объемную форму молекул — компакт-

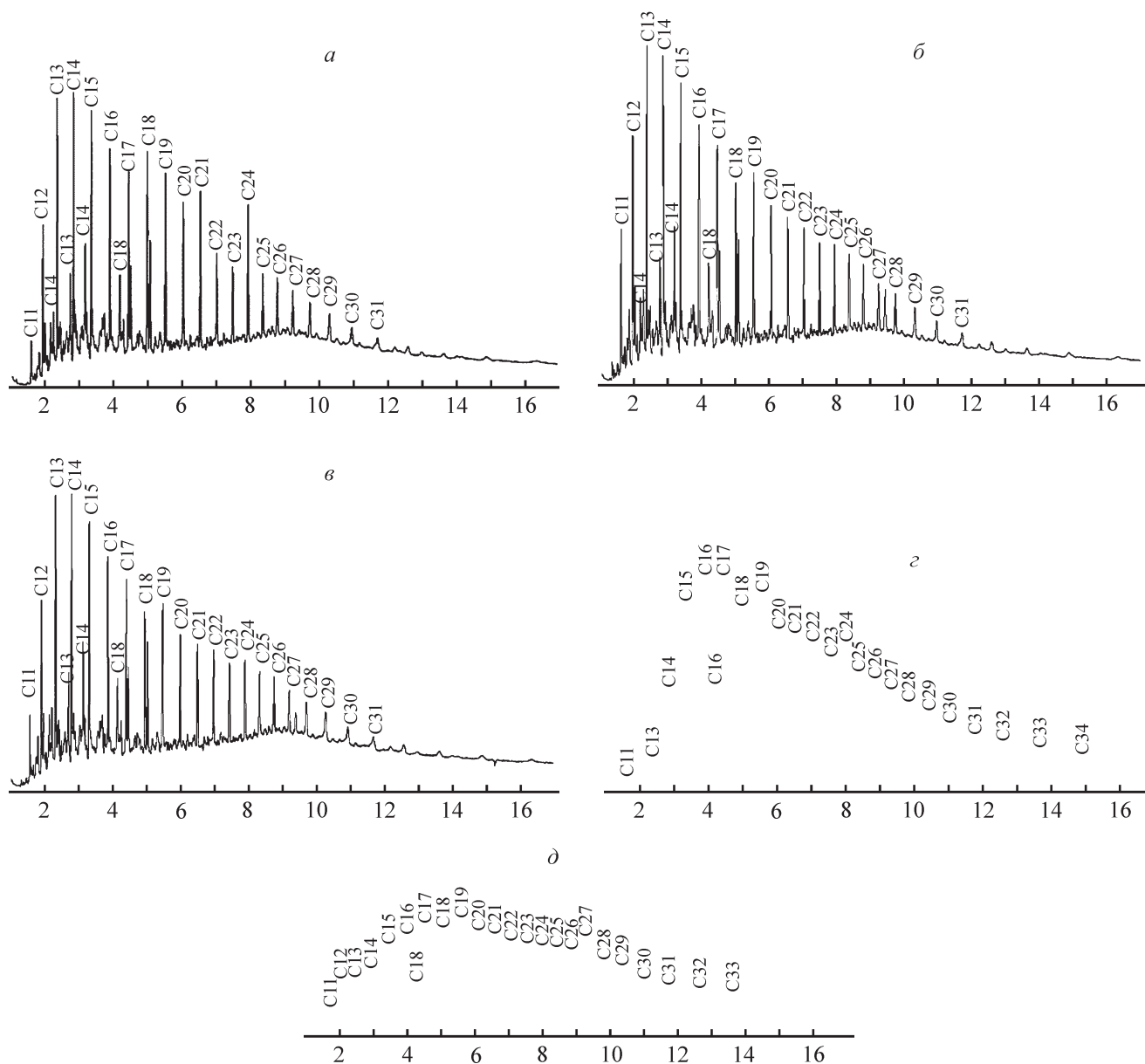


Рис. 3. Хроматограммы исходной Нефти (а), Нефти2 после 10 (б) и 60 (в) минут и Нефти3 после 10 (г) и 60 (д) минут термического воздействия Промслюя.

ное полиароматическое ядро, окруженное богатой периферией [45].

Таким образом, по данным ЭПР-спектроскопии асфальтены, выделенные из обратимо адсорбированной Нефти3, характеризуются повышенным содержанием механических примесей (что, возможно, отчасти объясняет такие высокие выходы асфальтенов из этой нефти (табл. 2)) и более рыхлой структурой (богатой периферийными заместителями) по сравнению с асфальтенами из исходной Нефти и захваченной Нефти2. Следует отметить, что выявленные особенности структуры асфальтенов обратимо адсорбированной Нефти3 несколько против-

речат выводам некоторых исследований, согласно которым на границе раздела нефть-вода устойчивых ВНЭ концентрируются асфальтены с повышенной ароматичностью [47] или пониженным содержанием алифатических заместителей [48].

Необратимо адсорбированная на механических примесях фракция нефти идентифицирована и охарактеризована с использованием методов термического анализа (ТА). По данным ТА (рис. 4), содержание этой фракции (потеря массы в температурном интервале 220–370°C, сопровождающаяся экзотермическим эффектом) составляет порядка 3 мас. %, и судя по тому, что большая ее часть сгорает до

Таблица 3. Содержание парамагнитных центров (ПМЦ) в асфальтенах по данным ЭПР в усл.ед.

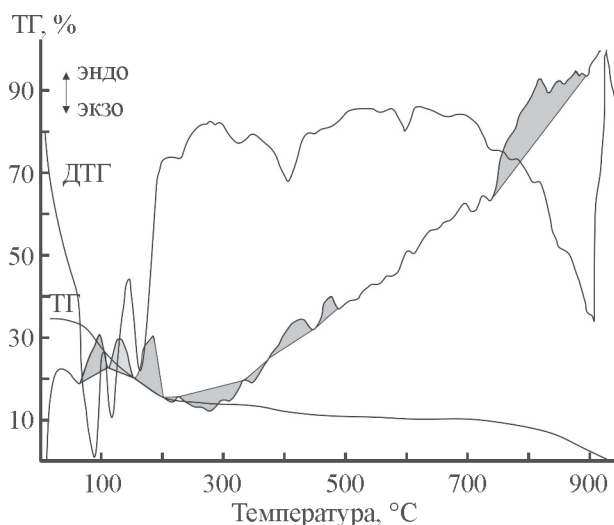
Асфальтены		I_R	$I_{VO^{2+}}$	$I_R/I_{VO^{2+}}$
исходная Нефть		2152.7	137.3	15.7
Нефть2	10 мин	3178.7	224.8	14.1
	60 мин	2410.7	162.4	15.2
Нефть3	10 мин	410.30	46.8	8.8
	60 мин	689.6	122.1	5.6

Таблица 4. Содержание микроэлементов в составе механических примесей МФС

Механические примеси	Относительное содержание микроэлементов, мас. %										
	Cl	Na	Ca	Mg	K	S	Al	Br	Fe	St	Si
10 мин	65.00	18.00	13.00	1.00	0.80	0.80	—	0.30	—	0.20	0.08
60 мин	67.00	22.00	7.00	0.90	0.60	0.50	0.40	0.10	0.10	0.05	—

300°C, эти необратимо адсорбированные нефтяные компоненты представлены в большей степени смолами. Кроме того, на основании данных ТА можно говорить о присутствии в составе механических примесей глинистых минералов типа монтмориллонит и каолинит (потери массы в температурных интервалах 90–130 и 400–450°C, обусловленные выделением адсорбированной и конституционной воды), гипса (двойной пик потери массы при выделении воды в интервале 130–200°C), следов карбонатных минералов (потери массы, обусловленные выделением CO₂ при температурах около 500°C и выше).

Изучение механических примесей методом РФА показало (табл. 4), что в их составе присутствуют

**Рис. 4.** Термограмма механических примесей, выделенных из Промслоя, прогретого в течение 10 мин.

хлориды Na, Ca, Mg с преобладанием первых. Наличие Al, Fe и Si свидетельствуют о присутствии частиц т.наз. резервуарной породы — глин и песчаника. Микроэлементный состав механических примесей практически не зависит от времени прогрева Промслоя.

Таким образом, по данным РФА и ТА, механические примеси в МФС представлены хлористыми солями Na, Ca, Mg, тонкодисперсными частицами глинистых и карбонатных минералов, гипса с адсорбированными на них смолистыми компонентами.

Заключение

В Промслое добываемой на Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения продукции идентифицировано 3 типа органической составляющей различного состава и с разной степенью связанности.

Наиболее слабо связанная нефть (захваченная нефть) составляет порядка 4 об.% и по сравнению с исходной нефтью характеризуется повышенной долей смолистых и пониженной долей масляных компонентов, в углеводородном составе которых увеличена доля низкомолекулярных *n*-алканов C₁₁–C₁₄.

Доля обратимо адсорбированной на механических примесях нефти в Промслое не превышает 2 мас. %. В ее составе преобладают смолисто-асфальтеновые компоненты, а в составе масел наблюдается дефицит низкомолекулярных алканов. Асфальтены адсорбированной нефти характеризуются пониженным содержанием парамагнитных центров и имеют более рыхлую структуру по сравнению с асфальтенами исходной нефти.

Доля необратимо адсорбированной на механических примесях нефти составляет порядка 3 мас. %. Необратимо адсорбированная фракция имеет преимущественно смолистую природу и обеспечивает прочную связь тонкодисперсных частиц Промсоя, представленных в основном хлористыми солями Na, Ca, Mg, глинистыми и карбонатными минералами, гипсом.

Состав промыслов и, главным образом, высокомолекулярных компонентов, являющихся стабилизаторами водонефтяных эмульсий, необходимо учитывать при разработке методов разрушения и дальнейшей утилизации промышленных эмульсий. Как показало исследование, в составе Промсоя содержится значительное количество ценных углеводородов, которые необходимо извлекать и вовлекать в процессы дальнейшей переработки.

Благодарности

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за проведенные исследования методом ИК и ЭПР спектроскопии.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Охотникова Екатерина Сергеевна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3309-3453>

Ганеева Юлия Муратовна, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0940-9377>

Барская Екатерина Евгеньевна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8476-4782>

Юсупова Татьяна Николаевна, д.х.н., профессор
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8338-0034>

Морозов Владимир Иванович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1512-3428>

Список литературы

1. Позднышев Г. Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. М.: Недра, 1982. 222 с.
2. Маркин А. Н., Низамов Р. Э., Суховерхов С. В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. Владивосток: Дальнаука, 2011. 288 с.
3. Тронов В. П. Промысловая подготовка нефти. Казань: Изд-во «Фэн», 2000. 416 с.
4. Сахабутдинов Р. З., Хамидуллин Р. Ф. Формирование и разрушение устойчивых водонефтяных эмульсий в промежуточных слоях. Методические указания. Казань: Изд-во Казанского гос. техн. ун-та, 2009. 60 с.

5. Аксарин А. В. Сбор и подготовка скважинной продукции: курс лекций. Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2000. 216 с.
6. Бурюкин Ф. А., Косицына А. С., Ковальчук А. А., Шаповалов П. Л. Борьба с осложнениями: водонефтяные эмульсии — исследование состава и причин образования стойких водонефтяных эмульсий промежуточного слоя на установках подготовки нефти // Деловой журнал Neftegaz.ru. 2020. V. 9. N 105. P. 156–161.
7. Mazlova E. A., Meshcheryakov S. V. Ecological characteristics of oil sludges // Chem. Technol. Fuels Oils. 1999. V. 35. P. 49–53.
8. Hu G., Li J., Zeng G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review // Journal of Hazardous Materials. 2013. V. 261. P. 470–490. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.069>
9. Евдокимов И. Н. Структурные характеристики промысловых водонефтяных эмульсий. М.: РГУ Нефти и газа имени И.М. Губкина, 2012. 477 с.
10. Ganeeva Y. M., Yusupova T. N., Barskaya E. E., Valiullova A. K., Okhotnikova E. S., Morozov V. I., Davletshina L. F. The composition of acid/oil interface in acid oil emulsions // Petrol. Sci. 2020. V. 17. P. 1345–1355. <https://doi.org/10.1007/s12182-020-00447-9>
11. Almubarak T., AlKhalidi M., Hong J., Nasr-El-Din H. A. Matrix Acidizing: a laboratory and field Investigation of sludge formation and removal of oil-based drilling mud filter cake // SPE Drill & Compl. V. 36. N 02. P. 281–299. <https://doi.org/10.2118/178034-PA>
12. Mirkhoshhal S. M., Mahani H., Ayatollahi S., Shirazi M. M. Pore-scale insights into sludge formation damage during acid stimulation and its underlying mechanisms // J. of Petroleum Science and Engineering. 2021. V. 196. I. 107679. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107679>
13. Gao X., Jiang J., Ma F., Cao K., Qi J. Analysis of the potential of generating acid sludge in the dense reservoir formations in block YD (Iran) and the prevention of the acid sludge generation // Drilling Fluid and Completion Fluid. 2016. V. 33. N 3. P. 107–111.
14. Цыганов Д. Г., Башикирцева Н. Ю. Исследование состава и свойств промежуточного эмульсионного слоя на УПСВ «Каменное» // Вестник Казанского технолог. ун-та. 2014. Т. 17. N 10. С. 212–215.
15. Ramaswamy B., Kar D. D., De S. A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation // J. of Environmental Management. 2007. V. 85. N 1. P. 150–154.
16. Ward O., Singh A., Van Hamme J. Accelerated biodegradation of petroleum hydrocarbon waste // J. of Industrial Microbiology and Biotechnology. 2003. V. 30. N 5. P. 260–270. <https://doi.org/10.1080/10916460802455582>
17. Ren H., Zhou S., Wang B., Peng L., Li X. Treatment mechanism of sludge containing highly viscous heavy oil using biosurfactant // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2020. V. 585. I. 124117. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124117>

18. *Борисов С. И., Петров А. А.* Роль отдельных компонентов высокомолекулярной части нефти в стабилизации нефтяных эмульсий. Труды Гипровостокнефть. 1975. № 26. С. 102–112.
19. *Петров А. А., Позднышев Г. Н.* Коллоидные стабилизаторы нефтяных эмульсий // Труды Гипровостокнефть. 1971. № 13. С. 3–8.
20. *Веретенникова И. В., Петров А. А., Валеев Б. Г.* Состав потенциальных стабилизаторов нефтяных эмульсий и их связь с параметрами обезвоживания при низких температурах // Труды Гипровостокнефть. 1975. № 26. С. 124–129.
21. *Левченко Д. Н.* Выделение и исследование эмульгаторов нефтяных эмульсий // Химия и технология топлив и масел. 1970. № 10. С. 21–25.
22. *Борисов С. И., Петров А. А.* Состав защитных слоев, величина адсорбции и дисперсности эмульсии типа В/М в зависимости от углеводородного состава растворителя высокомолекулярной части нефти // Труды Гипровостокнефть. 1975. № 24. С. 170–180.
23. *Ramos A. C. S., Haraguchi L., Notrispe F. R., Loh W., Mohamed R. S.* Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2001. V. 32(2–4). P. 201–216.
[https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(01\)00162-0](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(01)00162-0)
24. *Zhang J., Tian D., Lin M., Yang Z., Dong Z.* Effect of resins, waxes and asphaltenes on water-oil interfacial properties and emulsion stability // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2016. V. 507. P. 1–6.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.07.081>
25. *Тюгаева Е. С., Доломатов М. Ю.* Причины образования устойчивых нефтяных эмульсий и способы их разрушения // Universum: Технические науки. 2017. № 4 (37).
[https://7universum.com/pdf/tech/4\(37\)/Tyugaeva.pdf](https://7universum.com/pdf/tech/4(37)/Tyugaeva.pdf)
26. *Фатыхова А. А., Ямалиев В. У.* Проблемы промежуточных слоев в нефтесборных резервуарах // Нефтегазовое дело. 2019. № 4. С. 228–242.
27. *Duan M., Li C., Wang X., Fang S., Xiong Y., Shi P.* Solid separation from the heavy oil sludge produced from Liaohe Oilfield // J. of Petroleum Science and Engineering. 2019. V. 172. P. 1112–1119.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.09.019>
28. *Al Hadabi I., Sasaki K., Sugai Y.* Effect of kaolinite on water-in-oil emulsion formed by steam injection during tertiary oil recovery: a case study of an Omani heavy oil sandstone reservoir with a high kaolinite sludge content // Energy Fuels. 2016. V. 30. N 12. P. 10917–10924.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01822>
29. *Duan Y., Gao N., Tariq Sipra A., Tong K., Quan C.* Characterization of heavy metals and oil components in the products of oily sludge after hydrothermal treatment. Journal of Hazardous Materials. 2022. V. 424. 127293.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127293>
30. *Alhadj-Mallah M.-M., Huang Q., Cai X., Li X., Chi Y., Yan J.* The leaching behavior of toxic metals in petroleum sludge after thermal treatment // Petroleum Science and Technology. 2015 V. 33. N 1. P. 118–126.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2014.955920>
31. *Борисевич Ю. П., Краснова Г. З.* Механизм образования и методы борьбы с промежуточными слоями в технологическом оборудовании при подготовке продукции скважин // Труды VI Международной научно-практической конференции «Нефтегазовые технологии». 2010. Т. I. С. 77–80.
32. *Мухаметшин В. Х.* Разработка методов физико-химического воздействия на продукцию нефтяных скважин для предотвращения осложнений их эксплуатации. Дис. ... к-та техн. наук. Ин-т проблем транспорта энергоресурсов. Уфа, 2011. 118 с. РГБ ОД, 61 11-5/3075.
33. *Сахабутдинов Р. З., Губайдулин Ф. Р., Исмагилов И. Х., Космачева Т. Ф.* Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений. М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2005. 324 с.
34. *Qunxing H., Feiyan M., Xu H., Jianhua Y., Yong C.* Characterization of emulsified water in petroleum sludge // Fuel. 2014. V. 118. P. 214–219.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.053>
35. *Yang X., Tan W., Bu Y.* Demulsification of asphaltenes and resins stabilized emulsions via the freeze/thaw method // Energy&Fuel, 2009. V. 23. N 1. P. 481–486.
<https://doi.org/10.1021/ef800600v>
36. *Kralova I., Sjoblom J., Oye G., Simon S., Grimes B. A., Paso K.* Heavy crude oils/particles stabilized emulsion // Adv. Colloid Interface. 2011. V. 169. N 2. P. 106–127.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.09.001>
37. *Lu Z., Liu W., Bao M., Zhao L., Sun X., Lu J., Li Y.* Oil recovery from polymer-containing oil sludge in oilfield by thermochemical cleaning treatment // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2021. V. 611. I. 125887.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125887>
38. *Cho Y., Abed H.N., Kim S.* Molecular level investigation of oil sludge at the bottom of oil tank in Ratawi oil field by atmospheric pressure photo ionization ultrahigh-resolution mass spectrometry // Bulletin of the Korean Chemical Society. 2020. V. 41. N 4. P. 450–453.
<https://doi.org/10.1002/bkcs.11991>
39. *Заббаров Р. Р., Гончарова И. Н.* Разрушение высокоустойчивых эмульсий комбинированным методом // Вест. Казанского технологич. ун-та. 2012. Т. 15. N 11. С. 199–200.
40. *Hui K., Tang J., Lu H., Xi B., Qu C., Li J.* Status and prospect of oil recovery from oily sludge: A review // Arabian J. of Chemistry. 2020. V. 13. N 8. P. 6523–6543.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.009>
41. *Орловский В. М., Панарин В. А.* Изменение ИК-спектров питьевой воды, талой воды из снега и тяжелой воды при облучении электронным потоком наносекундной длительности // Оптика атмосферы и океана. 2018. Т. 31. N 3. С. 240–243.
<https://doi.org/10.15372/AOO20180316>

42. *Куражковская В. С., Боровикова Е. Ю.* Инфракрасная и мессбауэровская спектроскопия кристаллов. Учебное пособие. М.: МГУ. Геологический факультет, 2008. 98 с.
43. *Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O. P.* Molecular structure of Athabasca asphaltene: Sulfide, ether, and ester linkages // *Energy & Fuels*. 1997. V. 11. N 6. P. 1171–1187. <https://doi.org/10.1021/ef970027c>
44. *Yen T. F., Erdman J. G., Saraceno A. J.* Investigation of the nature of free radicals in petroleum asphaltenes and related substances by electron spin resonance // *Analytical Chemistry*. 1962. V.34 N 6. P. 694–700. <https://doi.org/10.1021/ac60186a034>
45. *Tagirzyanov M. I., Yakubov M. R., Romanov G. V.* A study of the processes related to coagulation of asphaltenes by electronic spin resonance // *J. of Canadian Petroleum Technology*. 2007. V. 46. N 9. P. 1–6. <https://doi.org/10.2118/2004-045>
46. *Ganeeva Yu. M., Yusupova T. N., Romanov G. V.* Asphaltene nano-aggregates: structure, phase transitions and effect on petroleum systems // *Russ. Chem. Rev.* 2011. V. 80. P. 993–1008. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004174>
47. *Rocha J. A., Baydak E. N., Yarranton H. W.* What fraction of the asphaltenes stabilizes water-in-bitumen emulsions? // *Energy Fuels*. 2018. V.32. N 2. P.1440–1450. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03532>
48. *Khadim M. A., Sarbar M. A.* Role of asphaltene and resin in oil field emulsions // *J Petrol Sci Eng.* 1999. V. 23. N 3–4. P. 213–21. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(99\)00024-8](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(99)00024-8)
-