

УДК 62-634/8^552/52+665 6/03/28

## УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ УСТОЙЧИВЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ В ПРИСУТСТВИИ ГЛИНИСТЫХ ЧАСТИЦ

© 2025 г. Е. Е. Барская<sup>1,\*</sup>, Ю. М. Ганеева<sup>1</sup>, Е. С. Охотникова<sup>1</sup>,  
Т. Н. Юсупова<sup>1</sup>, Г. Р. Фазылзянова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН  
\* E-mail: [katarene@mail.ru](mailto:katarene@mail.ru)

Поступила в редакцию: 13.12.2024

После доработки: 07.03.2025

Принято к публикации: 26.03.2025

В представленной работе изучены условия образования устойчивых водонефтяных эмульсий, стабилизированных глинистыми частицами. На модельных системах «Чистый толуол–Дистиллированная вода» изучено влияние немодифицированного и модифицированного монтмориллонита на стабилизацию эмульсии. Модификация глинистых частиц проводилась смолисто-асфальтовыми компонентами нефти Ромашкинского месторождения. Выявлено влияние степени модификации глинистых частиц и их концентрации на стабильность водонефтяных эмульсий. Степень модификации оценивалась по данным ИК-спектроскопии. Показано, что смолисто-асфальтовыми компонентами модифицируют поверхность глинистых частиц. Степень модификации растет с увеличением времени модификации и концентрации нефтяных компонентов. С участием модифицированных глинистых частиц получены устойчивые образцы эмульсий, фаза толуола в которых стабилизирована микрочастицами глины, что характерно для эмульсий Пикеринга.

**Ключевые слова:** модельная водонефтяная эмульсия, асфальтены, смолы, глинистые минералы, модификация поверхности, степень модификации, эмульсия Пикеринга.

DOI: 10.53392/27823857-2025-5-1-59; EDN: IFRHMM

В нефтяной промышленности образование устойчивой эмульсии в ряде случаев крайне нежелательно, но неизбежно. Анализ научной литературы показывает, что изучению механизмов формирования устойчивых водонефтяных эмульсий (ВНЭ) посвящена значительная часть работ в области нефтяной науки в последние два десятилетия. Все исследования можно условно разделить на два направления: исследование состава и свойств ВНЭ, уже образованных на каком-либо этапе нефтяного производства, или «моделирование» процесса получения эмульсии с заданными составом и свойствами. В первом случае наиболее часто объектом исследования являются так называемые промежуточные слои (промслои) — ВНЭ с повышенной устойчивостью и вязкостью. Промслои характеризуются высоким содержанием воды (85% и выше) и механических примесей (15–25%) [1–3], представляющих собой тонкодисперсные частицы резервуарных пород и бурового раствора [4], про-

дукты коррозии [5], минеральные соли [6, 7] и пр. Химический состав органической составляющей промслоя может меняться в зависимости от источника нефти, характеристик нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих процессов, в результате которых он образуется, а также от близости расположения к водной фазе [2, 6, 8, 9]. Так, например, при исследовании добываемой нефти Ромашкинского месторождения показано [10], что в формировании межфазного слоя ВНЭ участвуют высокомолекулярные парафиновые углеводороды, полярные смолы и асфальтены с повышенным содержанием алкильных заместителей, а также микрочастицы резервуарной породы, на поверхности которых адсорбированы смолистые компоненты.

Модельные эксперименты, которые в основном проводятся с участием дистиллированной воды и бензолных/толуольных растворов нефтяных компонентов, подтверждают, что высокомолекулярные компоненты нефти играют важную роль в образо-

вании нефтяной эмульсии и ее устойчивости [11]. Считается, что смолы, асфальтены, твердые парафины, а также порфириновые комплексы и нафтеновые кислоты являются поверхностно-активными веществами, которые могут адсорбироваться на границе раздела нефть–вода или мигрировать к ней, образуя прочную межфазную пленку [11–15]. При этом особое внимание уделяется асфальтеновой фракции. Во многих работах отмечается, что способность асфальтенов стабилизировать ВНЭ зависит не только от концентрации [12–17], но и от их химической структуры [18–20], а именно, от степени ароматичности [18], наличия полярных групп [19, 20], соотношения агрегированных и неагрегированных молекул [21, 22].

Впервые вопрос о роли асфальтеновых агрегатов при формировании устойчивых ВНЭ был затронут в работах [13, 23]. Зафиксировано резкое изменение свойств межфазной пленки в точке онсет асфальтенов [21] — граница раздела вода/нефть становится жесткой за счет появления на ней мелких асфальтеновых агрегатов, время жизни пленки увеличивается. Установлено [22–27], что асфальтены вблизи водной поверхности «предпочитают» Т-образную укладку и что асфальтеновые агрегаты в межфазных пленках имеют почти в 2 раза большие размеры и менее плотную структуру по сравнению с агрегатами, остающимися в нефтяной фазе. Стабилизация ВНЭ асфальтеновыми агрегатами подтверждается и в работах [28, 29].

Таким образом, в настоящее время высокая устойчивость ВНЭ объясняется образованием эмульсий Пикеринга [30, 31], в которых роль твердых частиц отводится тонкодисперсным частицам механических примесей и асфальтеновым агрегатам. Изучение закономерностей образования эмульсий Пикеринга важно для объяснения устойчивости промышленных нефтяных эмульсий, стабилизированных твердыми компонентами, и для разрешения проблемы обезвоживания тяжелых нефтей. Цель представленной работы — выявить роль механических примесей в формировании устойчивых ВНЭ. На модельных системах «Чистый толуол–Дистиллированная вода» (ЧТ–ДВ) было изучено влияние немодифицированных и модифицированных глинистых частиц на стабилизацию ВНЭ. Модификация глинистых частиц проведена смолисто-асфальтеновыми компонентами, выделенными из нефти Ромашкинского месторождения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

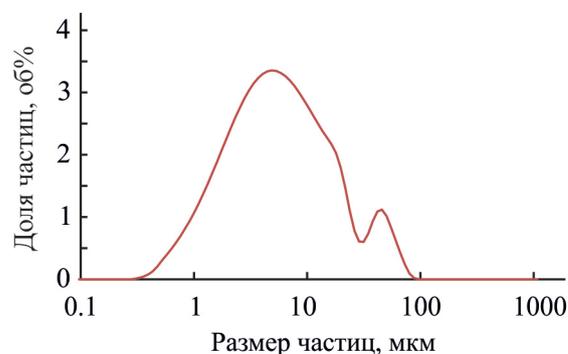
*Материалы.* Эксперименты по изучению устойчивости водонефтяных эмульсий проведены на мо-

дельных системах, содержащих толуол (х.ч., производства АО «ЭКОС-1»), *n*-гептан (х.ч., производства АО «ЭКОС-1»), дистиллированную воду, нефтяные компоненты и частицы глины, в том числе модифицированные нефтяными компонентами.

Использована глина Биклянского месторождения, состав которой представлен преимущественно монтмориллонитом (60–70%) с примесями гидрослюд (9–17%) и каолинита (5–30%) [32]. Согласно анализу гранулометрического состава, сделанного с помощью анализатора размера частиц Beckman Coulter LS 13 320 XR (США), в биклянской глине максимальную долю составили частицы с размером около 5.5 мкм, доля частиц с размером < 10 мкм составила 69.8 об% (рис. 1). Коэффициент фальности биклянской глины  $\beta > 1$ , что свидетельствует о гидрофильности поверхности глинистых частиц.

Нефтяные компоненты (НК) были выделены из нефти девонских отложений Ромашкинского месторождения (плотность — 867.4 кг/м<sup>3</sup>, вязкость — 18.0 м<sup>2</sup>/с, содержание смол — 17%, асфальтенов — 3%, твердых парафинов — 4%). Асфальтены выделялись по методике, описанной в работе [33]. Поверхностно-активная фракция (ПАФ), представляющая собой адсорбированные асфальтенами компоненты и проявляющая эмульгирующие свойства [34], выделялась из 0.5%-ного раствора асфальтенов в толуоле после добавления к нему *n*-гептана в соотношении *n*-гептан : толуол = 3 : 1 и удаления выпавших асфальтенов последовательно центрифугированием и фильтрованием. Бензолные (БС) и спиртобензолные (СБС) смолы выделяли из деасфальтенизированной нефти (мальтенов) после выделения из них масел, соответственно, бензолом и смесью изопропиловый спирт + бензол (1 : 1) методом жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии, как указано в [10].

1.0, 1.25, 2.5, 5.0 и 10.0 %-ные толуольные растворы нефтяных компонентов готовились добавле-



**Рис. 1.** Распределение частиц глины по размерам.

нием в толуол асфальтенов, смол и ПАФ, перемешиванием и выдерживанием в темноте при комнатной температуре в течение суток до полного растворения, как показано в [34].

Модельные эмульсионные системы готовились с использованием перемешивающего устройства ES-8300 D (Экромим, Россия) при комнатной температуре со скоростью 2500 об/мин в течение 10 мин смешением чистого толуола или толуольного раствора НК с дистиллированной водой в соотношении 4 : 1. Для получения систем с глинистыми минералами, в том числе модифицированными, частицы породы добавляли в толуольный раствор непосредственно перед перемешиванием. Полученные эмульсии переносили в закупоренные градуированные пробирки на 15 мл и термостатировали 8 ч при 25°C, после чего замеряли объем эмульсионного слоя и воды.

Модификация поверхности частиц глины проведена методом адсорбции нефтяных компонентов из их толуольных растворов, как описано в работе [35]. К приготовленным толуольным растворам нефтяных компонентов (смол, асфальтенов и ПАФ) добавляли частицы глины в количестве 1, 3, 5, 7%, тщательно перемешивали и оставляли в закрытых виалах на 2 ч, на 1 сут, на 1 неделю или на 2 недели. Время от времени содержимое виал встряхивали для получения равномерного покрытия поверхности частиц нефтяными компонентами. По истечении указанного времени смеси переносили в пробирки и центрифугировали, затем сливали толуольный раствор, остаток промывали чистым толуолом для удаления любых нефтяных компонентов, не адсорбированных на частицах, и сушили при температуре 80°C до постоянного веса.

*Методы.* Для отделения модифицированных нефтяными компонентами глинистых частиц от толуольных растворов и для исследования устойчивости свежеприготовленных образцов эмульсии использовали центрифугу ЦЛМН-Р10-01-ЭЛЕКОН (Liston, Россия). Центрифугирование образцов суспензий с модифицированными частицами глины проводили при скорости 3000 об/мин в течение 30 минут. Для получения кривых расслоения эмульсий использовали скорость центрифуги 1000 об/мин и замеряли объем выделяющихся фаз толуола и воды через определенные промежутки времени в течение 45 мин.

Визуальная характеристика эмульсий проводилась с использованием микроскопа с цифровой приставкой Atom-40x-800x (Микромед, Россия) в режиме 4-х и 10-кратного увеличения с использованием градуировочной шкалы с точностью до 0.1 мкм.

ИК-спектры нефтяных компонентов и глины получены на ИК-Фурье-спектрометре «Tensor 27» («Bruker», Германия) в области 4000–400 см<sup>-1</sup> с оп-

тическим разрешением 4 см<sup>-1</sup> и накоплением 32 сканов. Образцы смол и ПАФ были приготовлены в виде пленок, а образцы асфальтенов и глины — в виде таблеток с КВт. Спектры обработаны в программе OPUS.

Термический анализ образцов глины проведен на термоанализаторе STA 449 F3 Jupiter («Netzsch», Германия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее на модельных экспериментах показано, что при смешении дистиллированной воды с толуольными растворами смол эмульсии не образуются, а при смешении толуольных растворов асфальтенов с увеличением их концентрации от 0.13 до 2.0 мас% объем эмульсионного слоя и его стабильность растут. При этом влияния химической структуры нефтяных компонентов на характеристики эмульсионного слоя не выявлено [34]. Показано, что влияние структуры молекул асфальтенов («остров» или «архипелаг») сказывается при достижении в системе точки онсет. Установлено, что при прочих равных условиях агрегаты из молекул типа «архипелаг» в большей степени стабилизируют эмульсии по сравнению с агрегатами из молекул типа «остров». Кроме того, на примере модельных нефтяных систем показано, что за образование стойких ВНЭ ответственны фракция, обогащенная полярными сложноэфирными фрагментами и монозамещенными ароматическими соединениями (далее ПАФ — поверхностно-активная фракция), и асфальтеновые агрегаты. Первые выступают в качестве ПАВ — эмульгаторов и формируют на границе раздела нефть/вода тонкую оболочку, вторые выступают в качестве стабилизаторов — адсорбируются на эту тонкую оболочку и формируют бронирующие слои. По результатам проведенных исследований нами выдвинуто предположение, что стабилизация ВНЭ происходит по механизму эмульсий Пикеринга [34].

В представленной статье мы продолжили изучение влияния нефтяных компонентов (НК) на устойчивость ВНЭ, в том числе и в присутствии частиц породы.

Для начала еще раз более подробно изучен структурно-групповой состав нефтяных компонентов методом ИК-спектроскопии. На спектрах всех НК присутствуют группы полос, соответствующие валентным и деформационным колебаниям связи С–Н в СН<sub>3</sub>– и –СН<sub>2</sub>–группах (в области 3000–2800, 1460 и 1380 см<sup>-1</sup>), колебаниям ароматических С=C-связей (1600 см<sup>-1</sup>) и внеплоскостным деформационным колебаниям моно-, би- и тризамещенных ароматических фрагментов (750, 815 и 865 см<sup>-1</sup> соответ-

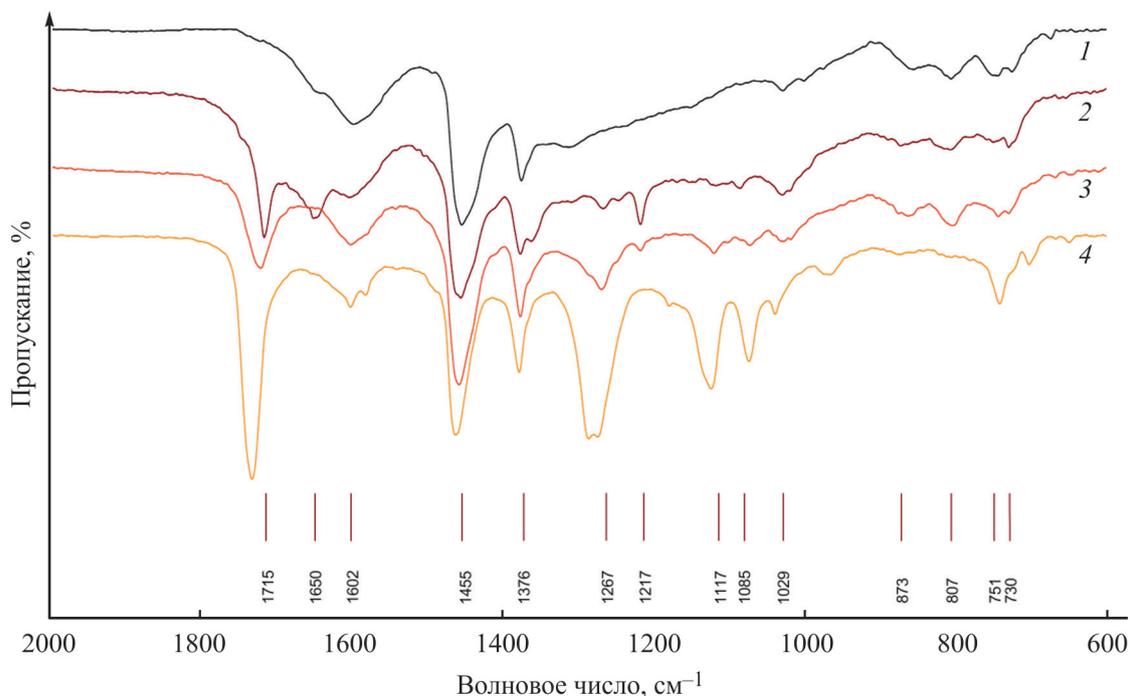
ственно), а также маятниковым колебаниям групп  $(-\text{CH}_2-)_n$ , где  $n > 4$  ( $720 \text{ см}^{-1}$ ) [35]. Наибольшие различия в структуре проявляются в области «отпечатков пальцев» (рис. 2). По сравнению с асфальтенами, СБС, БС и ПАФ содержат больше групп с гетероатомами, которым соответствуют следующие полосы поглощения:  $1730 \text{ см}^{-1}$  — валентные колебания карбонильной группы в сложных эфирах;  $1700$  и  $1650 \text{ см}^{-1}$  — валентные колебания карбонильной группы в несопряженных и в сопряженных (для СБС) структурах;  $1300$ – $1100 \text{ см}^{-1}$  — колебания С–О–С в сложных эфирах (так называемая «эфирная полоса») (наиболее ярко выражена для ПАФ);  $1030 \text{ см}^{-1}$  — валентные колебания S=O [35]. Кроме того, раздвоение полосы  $1380 \text{ см}^{-1}$  и присутствие пика в области  $1210 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре СБС может говорить о наличии *трет*-бутильных групп  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ - в структуре [36].

Таким образом, по содержанию и разнообразию гетероатомных соединений НК можно расположить в следующий ряд: Асфальтены < СБС < БС < ПАФ.

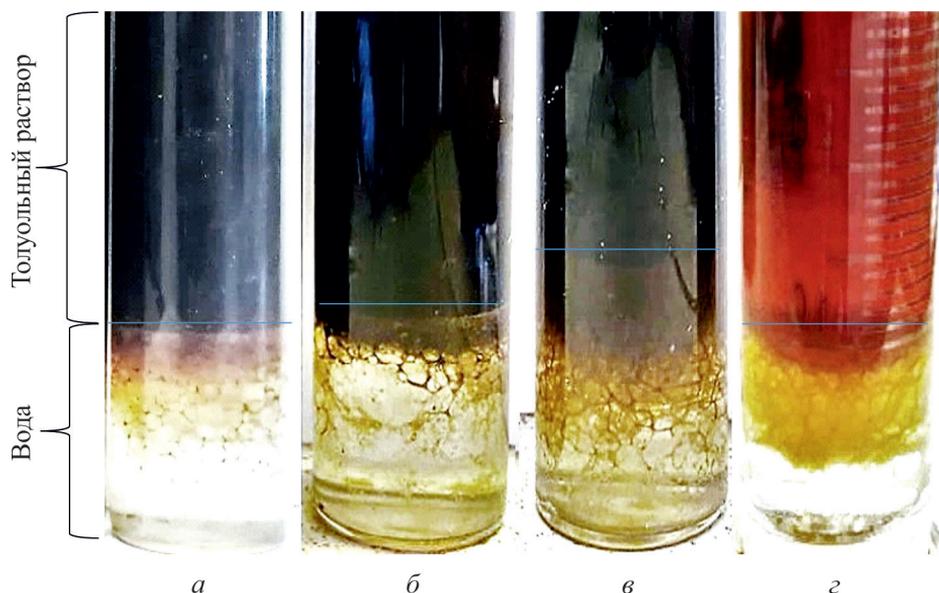
На рис. 3 приведены фотографии эмульсий, приготовленных на основе 1%-ных толуольных растворов исследуемых НК, спустя 1 ч термостатирования при комнатной температуре. По объему эмульсионного слоя можно заметить различные эмульгирующие свойства НК: БС и СБС по сравнению с асфальтенами и ПАФ в меньшей степени принимают участие в формировании эмульсий. ПАФ, со-

держащая в своем составе наибольшее количество разнообразных полярных групп, в том числе сложнэфирных, эмульгирует в основном водную фазу (рис. 3) с образованием, как нами было показано ранее [34], высококонцентрированной обратной эмульсии — «вода в масле». В случае раствора асфальтенов происходит смещение границы раздела фаз вверх по сравнению с другими образцами (рис. 3, в), т.е. асфальтены эмульгируют и водную, и толуольную фазы. Полученные результаты не противоречат выводам, полученным ранее, а именно, поверхностно-активная фракция, обогащенная полярными группами, выступает в качестве эмульгатора, а асфальтены, склонные к агрегированию, — в качестве стабилизаторов эмульсии. С этой точки зрения, устойчивые ВНЭ можно рассматривать как эмульсии Пикеринга, когда в качестве частиц, концентрирующихся на границе раздела, выступают асфальтеновые агрегаты.

На рис. 4 представлены микрофотографии наиболее устойчивых образцов эмульсий (с ПАФ и асфальтенами) через сутки термостатирования. Обращает на себя внимание тот факт, что размеры капель для обоих образцов примерно одинаковые, но их число в случае ПАФ значительно превосходит число капель в образце с асфальтенами. При этом хорошо видно (рис. 4, б), что в эмульсионном слое, образованном асфальтенами, присутствуют как капли воды (светлые капли), так и капли нефтяной фазы



**Рис. 2.** ИК-спектры нефтяных компонентов: 1 — асфальтенов; 2 — спирто-бензольных смол; 3 — бензольных смол; 4 — поверхностно-активной фракции (ПАФ).



**Рис. 3.** Фотографии эмульсий через час после приготовления на основе 1%-ных толуольных растворов: *а* — бензольных смол; *б* — спиртобензольных смол; *в* — асфальтенов; *г* — ПАФ. Синей линией отмечена верхняя граница межфазного слоя.

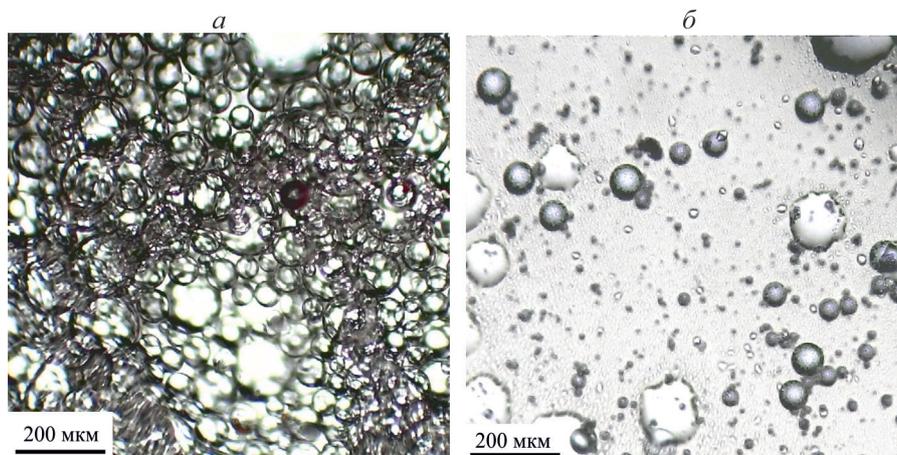
(темные капли), из-за чего можно предполагать, что механизм стабилизации эмульсии асфальтенами имеет более сложный характер.

На примере глинистых частиц, которые часто выступают в качестве цементирующего материала во многих типах резервуарных пород, рассмотрено влияние механических примесей на формирование устойчивых ВНЭ. Известно, что наночастицы монтмориллонита имеют пластинчатую форму длиной ~200 нм и толщиной 1 нм. Они гидрофильны, имеют отрицательный поверхностный заряд, в водных растворах агрегируют. Показано, что такие частицы стабилизируют эмульсии типа «масло в воде» за счет как адсорбции наночастиц глины на поверхно-

сти капель, так и образования гелеобразной сетки в дисперсионной среде эмульсий [37].

Перемешивание суспензии исходных глинистых частиц в толуоле с водой не приводит к образованию эмульсии (рис. 5) — немодифицированные частицы глины не стабилизируют поверхность раздела толуол/вода, большая их часть оседает на дно. Далее поверхность частиц глины была модифицирована нефтяными компонентами. Для оценки степени модификации глинистых частиц нефтяными компонентами была разработана методика по данным ИК-спектроскопии.

*Методика оценки степени модификации глинистых частиц.* Для монтмориллонита на ИК-спектре



**Рис. 4.** Микрофотографии эмульсий через сутки после приготовления на основе 1%-ных толуольных растворов: *а* — ПАФ; *б* — асфальтенов.



**Рис. 5.** Фотография модельной системы, содержащей 2% частиц исходной глины, на основе чистого толуола и дистиллированной воды.

(рис. 6) характерны три полосы поглощения ( $3698$ ,  $3621$  и  $3436$   $\text{см}^{-1}$ ), соответствующие внутривнешним и внутренним ОН-группам октаэдрических слоев и тетраэдрических слоев и валентным колебаниям ОН-групп, соответственно [38]. Полосы в области  $2000$ – $400$   $\text{см}^{-1}$  на ИК-спектрах образцов модифицированных глин далее не рассматривались, поскольку, как описано в [38], эти полосы очень чувствительны к разного рода воздействиям как физическим, так и химическим, в отличие от полосы  $3621$   $\text{см}^{-1}$ .

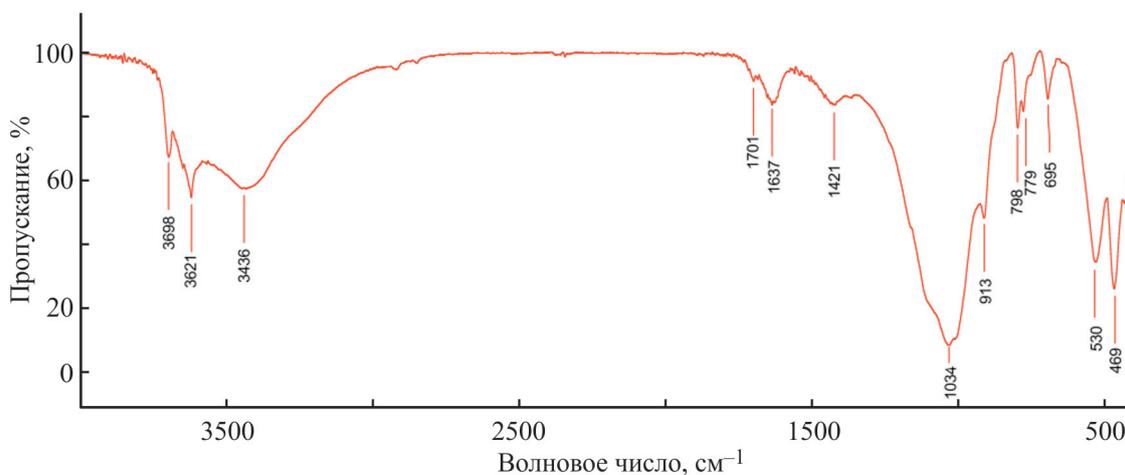
На рис. 7 приведены полученные для образцов модифицированной глины фрагменты ИК-спектров поглощения в области полос характерных для валентных колебаний связи С–Н в  $\text{CH}_3$ - и  $-\text{CH}_2$ - группах ( $3000$ – $2800$   $\text{см}^{-1}$ ) в молекулах НК, нормированные к полосе  $3621$   $\text{см}^{-1}$ , которая, как было отмечено

выше, наименее чувствительна к различного рода воздействиям. По сравнению с исходной глиной (5) для всех модифицированных образцов интенсивность полос поглощения в этой области значительно увеличена. Кроме того, интенсивность полос зависит не только от того, какой именно компонент адсорбируется, но и от концентрации модифицирующих растворов (рис. 8) и времени адсорбции (рис. 9).

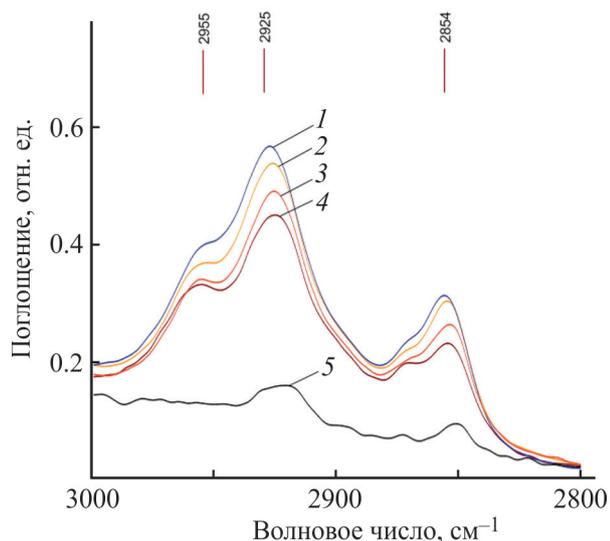
Таким образом, по данным ИК-спектроскопии о степени модификации поверхности глинистых частиц нефтяными компонентами можно судить по интенсивности полос поглощения в области  $3000$ – $2800$   $\text{см}^{-1}$ : чем больше интенсивность, тем выше степень модификации. Для подтверждения полученных методом ИК-спектроскопии данных проведен термический анализ образцов глин (рис. 10, табл. 1).

На рис. 10 представлены кривые термического анализа образцов исходной глины (а) и глины, модифицированной 5%-ным раствором БС (б). На кривых можно условно выделить два диапазона термодеструкции, характеризующихся эндотермическими эффектами: 1) до  $250^\circ\text{C}$ , где происходит испарение адсорбированной воды, остатков толуола, адсорбированных НК с потерей массы  $\Delta m_1$ ; 2) от  $250$  до  $600^\circ\text{C}$ , где происходит выделение конституционной воды, деструкция адсорбированных нефтяных компонентов [39] с потерей массы  $\Delta m_2$ . Степень модификации поверхности глинистых частиц нефтяными компонентами оценивали по второму диапазону термодеструкции, где потери массы обусловлены в большей степени деструкцией адсорбированных нефтяных компонентов (табл. 1). Можно заметить, что количество адсорбированных НК зависит от концентрации раствора, времени адсорбции и химического состава адсорбируемого нефтяного компонента.

Учитывая вышесказанное, можно предположить, что степень модификации глинистой поверхности



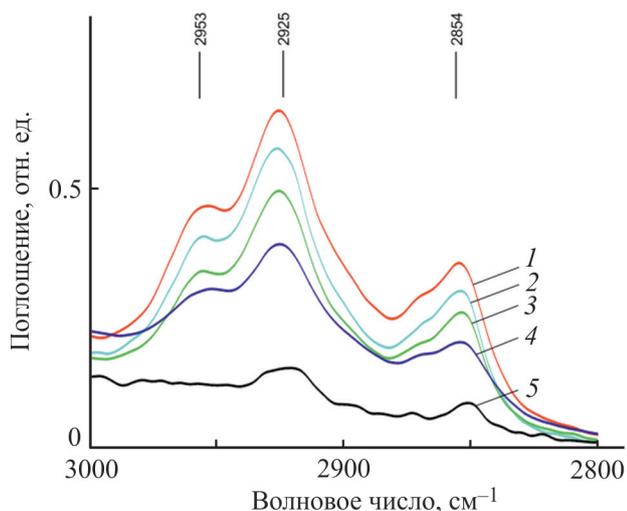
**Рис. 6.** ИК-спектр биклянской глины.



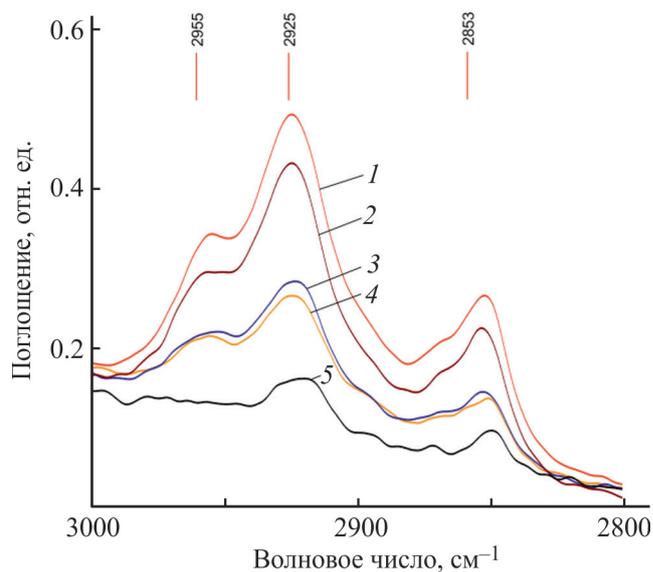
**Рис. 7.** Область поглощения органическими молекулами ( $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ ) на ИК-спектрах образцов глин, модифицированных 2.5%-ными растворами нефтяных компонентов: 1 — асфальтенами; 2 — ПАФ; 3 — бензольными смолами; 4 — спиртобензольными смолами; 5 — немодифицированная глина.

увеличивается в ряду: СБС < БС < ПАФ < Асфальтены, а также увеличивается с увеличением концентрации НК в толуольном растворе и времени выдерживания в нем.

Получение устойчивых эмульсий «чистый толуол–дистиллированная вода» («ЧТ–ДВ»), стабилизированных модифицированными частицами глины. Как было показано, с немодифицированными глина-



**Рис. 8.** Область поглощения органическими молекулами на ИК-спектрах образцов глин, модифицированных растворами бензольных смол в концентрациях: 1 — 10%; 2 — 5%; 3 — 2.5%; 4 — 1.25%; 5 — немодифицированная глина.

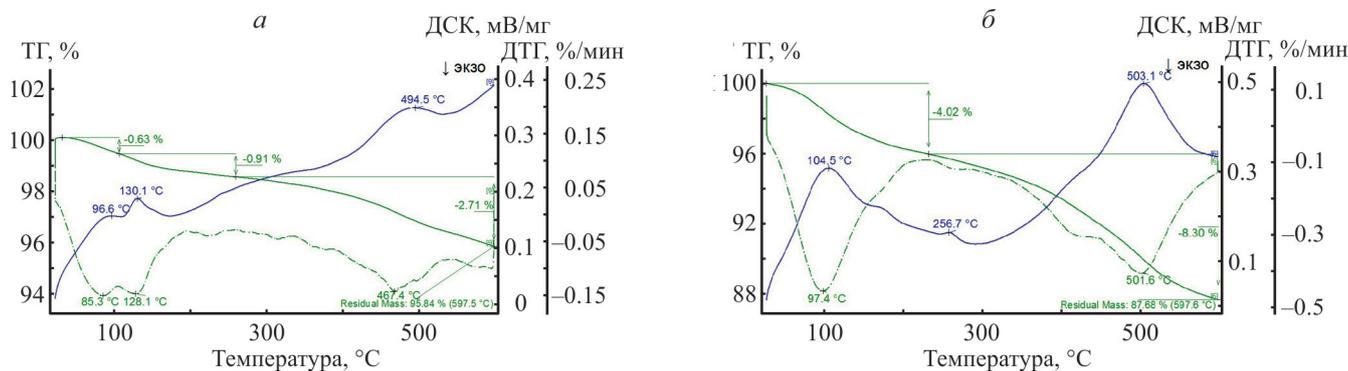


**Рис. 9.** Область поглощения органическими молекулами на ИК-спектрах образцов глин, модифицированных 2.5%-ными растворами бензольных смол в течение: 1 — 14 дней; 2 — 7 дней; 3 — 24 ч; 4 — 2 ч; 5 — немодифицированная глина.

ми эмульсия не образуется, все частицы глины (ввиду своей гидрофильности) распределены в водной фазе (рис. 5). На рис. 11 представлены микрофотографии систем «ЧТ–ДВ» с немодифицированными и модифицированными частицами глины. Во втором случае (рис. 11, б) образуется прямая эмульсия, фаза толуола в которой стабилизирована микрочастицами глины, что характерно для эмульсий Пикеринга. Можно заметить, что размеры стабилизированных капель варьируются в очень широком диапазоне: от 100 мкм и меньше до 1 мм. На поверхности капель хорошо видны частицы глины, причем некоторые из них темного цвета с адсорбированными на поверхности нефтяными компонентами.

В присутствии в системе модифицированных частиц глины были получены устойчивые прямые эмульсии, которые не расслаивались более 2 сут. Причем устойчивость полученных образцов в первую очередь зависела от степени модификации поверхности частиц: чем выше была интенсивность полос в области  $2975\text{--}2860\text{ см}^{-1}$  на ИК-спектре образцов глины, тем дольше не расслаивалась эмульсия. Например, на рис. 12 показано количество выделившейся воды после суток термостатирования из образцов эмульсий «Ч–ДВ» с частицами глины, модифицированными 2.5%-ным раствором ПАФ в течение разного времени. Частицы, модифицированные менее 1 сут, хуже стабилизируют эмульсии.

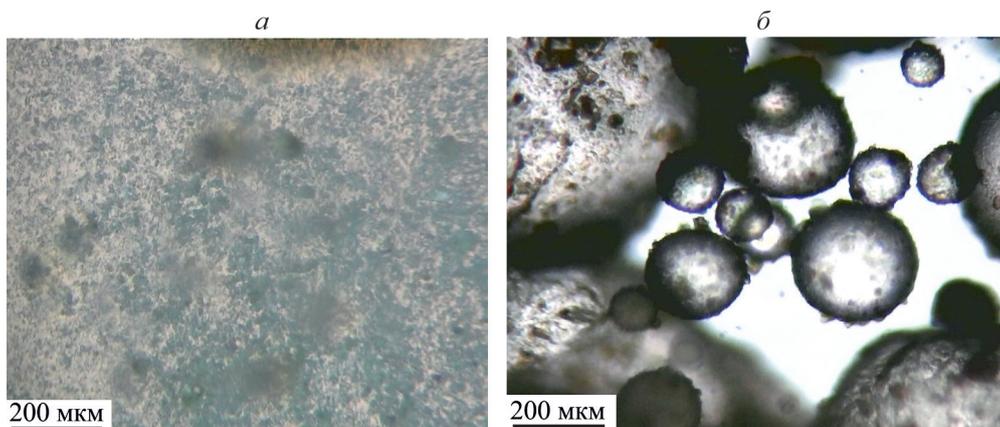
Получены кривые расслоения образцов полученных эмульсий. Показано, что их устойчивость



**Рис. 10.** Кривые термического анализа образцов исходной глины (а) и глины, модифицированной 5%-ным раствором БС (б).

**Таблица 1.** Данные термического анализа образцов глин

	Концентрация раствора НК, %	Время адсорбции	$\Delta m_2$ , %
Исходная глина			2.7
Глина, модифицированная НК:			
асфальтенами	2.5	14 дн	11.0
ПАФ	2.5	14 дн	10.8
СБС	2.5	14 дн	7.8
БС	2.5	2 ч	7.1
	2.5	24 ч	6.9
	2.5	7 дн	8.2
	1.5	14 дн	7.2
	2.5	14 дн	7.8
	5	14 дн	8.3
	10	14 дн	9.2



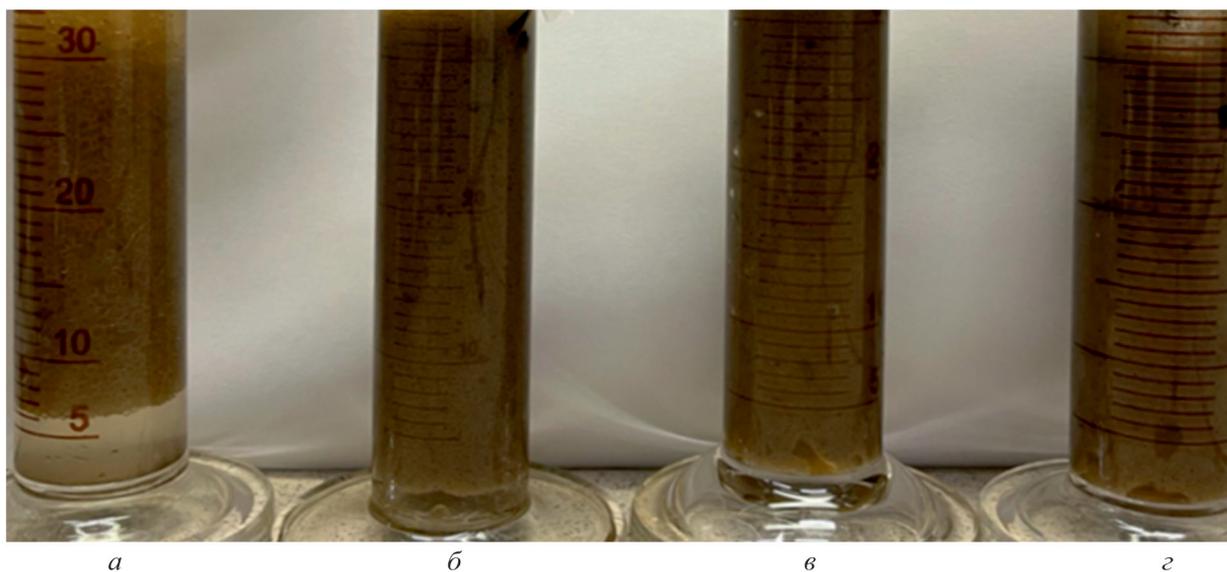
**Рис. 11.** Микрофотографии систем «ЧТ–ДВ» с немодифицированными (а) и модифицированными (б) (в течение недели 2.5%-ным раствором асфальтенов) частицами глины.

зависит и от количества модифицированных частиц. Кривые расслоения эмульсионного слоя, образованного с участием модифицированных частиц глины в количестве от 1 до 7%, представлены на рис. 13.

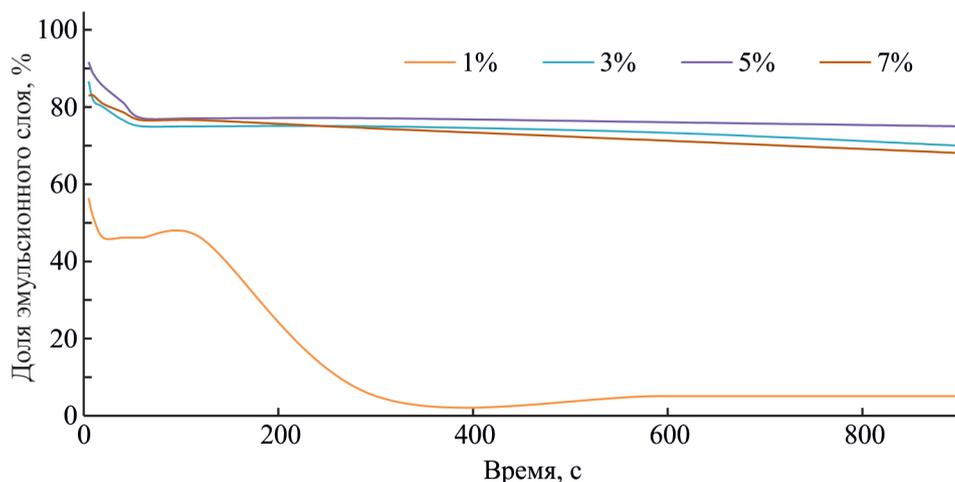
Таким образом, нами были получены образцы эмульсий, стабилизированные микрочастицами гли-

ны, поверхность которых модифицирована нефтяными компонентами. Показано, что устойчивость эмульсий растет с увеличением количества частиц и степени их модификации.

Несколько иные результаты были получены при смешении воды с суспензией немодифицированной



**Рис. 12.** Фотографии эмульсий «ЧТ–ДВ» с частицами глины, модифицированными 2.5%-ным раствором ПАФ: *а* – 2 ч; *б* – 24 ч; *в* – неделя; *г* – 2 недели.

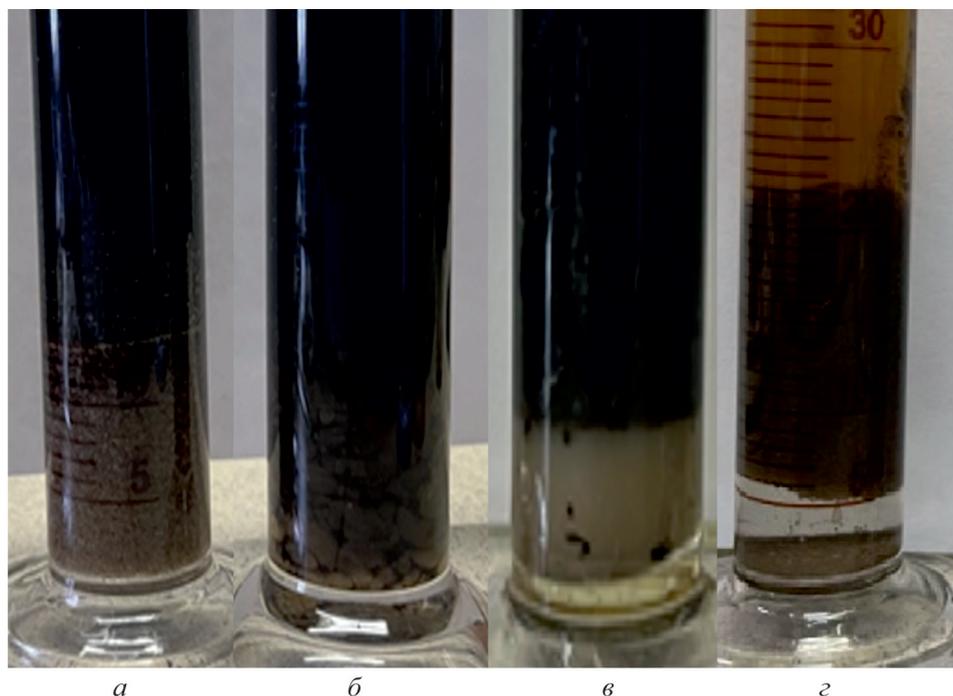


**Рис. 13.** Кривые расслоения эмульсий «ЧТ–ДВ» стабилизированные модифицированными частицами глины в количестве 1, 3, 5 и 7%.

глины в толуольном растворе нефтяных компонентов (рис. 14).

Если в системе «чистый толуол–дистиллированная вода» немодифицированные частицы глины после перемешивания остаются в водной фазе (рис. 5), то в системе «толуольный раствор ПАФ–дистиллированная вода» они при прочих равных условиях оказываются преимущественно в толуольной фазе (рис. 14, *г*) с образованием прямой эмульсии («масло в воде»). В случае использования вместо ПАФ смол (как БС, так и СБС) образуется эмульсионный слой типа «вода в масле» (рис. 14, *а, б*), а в случае асфальтенов — гелеобразная сетка в водной фазе без образования эмульсии (рис. 14, *в*).

Такое поведение, вероятно, связано, во-первых, с особенностями строения глин, а, во-вторых, с различиями в химической структуре нефтяных компонентов. Известно [40, 41], что в зависимости от размера и химического взаимодействия с молекулами среды, агрегат монтмориллонита способен расслаиваться на отдельные слои и образовывать связанную структуру. При этом отмечается [42], если гидрофильные глинистые частицы находятся в органической фазе эмульсии «нефть–вода», то они могут быстро перемещаться к межфазной поверхности, постепенно набухать на границе раздела нефть/вода и образовывать эмульсию Пикеринга с высоким межфазным модулем сдвига, обеспечивая высокую устойчивость



**Рис. 14.** Фотографии модельных систем, содержащих 2% частиц глины, на основе 1%-ных толуольных растворов: *а* — бензольных смол; *б* — спиртобензольных смол; *в* — асфальтенов; *г* — ПАФ.

к коалесценции. Можно предположить, что в случае раствора ПАФ механизм стабилизации полученной эмульсии подобен описанному. Для остальных нефтяных компонентов механизм стабилизации более сложный из-за более сложного химического строения их молекул. Скорее всего, при перемешивании происходит частичная модификация поверхности глинистых частиц нефтяными компонентами, растворенными в толуоле, и соотношение модифицированных и немодифицированных участков на поверхности глинистых частиц и будет определять тип образующихся структур.

Таким образом, присутствие минеральных частиц в нефтяной системе оказывает существенное влияние на образование водонефтяных эмульсий. Гидрофобизация поверхности глинистых частиц приводит к стабилизации ВНЭ, причем к тем большей, чем выше степень модификации. Учитывая полученные зависимости, можно предполагать, что образование в реальных нефтяных системах, состоящих из множества различных по химической структуре молекул, устойчивых ВНЭ, стабилизированных частицами глины вполне реально.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что смолисто-асфальтеновые компоненты модифицируют поверхность глинистых частиц. Степень модификации растет в ряду спир-

то-бензольные смолы—бензольные смолы—поверхностно-активная фракция асфальтенов—асфальтены, увеличивается с увеличением времени адсорбции нефтяных компонентов из растворов и их концентрации.

В стабилизации водонефтяных эмульсий участвуют модифицированные глинистые частицы. С увеличением степени модификации глинистых частиц увеличивается устойчивость водонефтяных эмульсий.

Подтверждена высокая эмульгирующая способность поверхностно-активной фракции асфальтенов и стабилизирующая способность асфальтенов при формировании водонефтяных эмульсий.

Разработана методика оценки степени модификации глинистой поверхности нефтяными компонентами с использованием данных ИК-спектроскопии.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за проведенные исследования методами ИК-спектроскопии и ТГ анализа.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Барская Екатерина Евгеньевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8476-4782>

Ганеева Юлия Муратовна, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0940-9377>

Охотникова Екатерина Сергеевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3309-3453>

Юсупова Татьяна Николаевна, д.х.н., профессор

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8338-0034>

Фазылзянова Гульнур Рафисовна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9799-5061>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chu Z., Li Y., Zhang C., Fang Y., Zhao J.* A review on resource utilization of oil sludge based on pyrolysis and gasification // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023. V. 11. Article 109692. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109692>
2. *Qunxing H., Feiyan M., Xu H., Jianhua Y., Yong C.* Characterization of emulsified water in petroleum sludge // *Fuel*. 2014. V. 118. P. 214–219. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.053>
3. *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. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.08.009>
4. *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. № 105. P. 156–161.
5. *Фатыхова А.А., Ямалиев В.У.* Проблемы промежуточных слоев в нефтесборных резервуарах // *Нефтегазовое дело*. 2019. № 4. С. 228–242.
6. *Xu H., Jianhua Y., Yong C.* Characterization of emulsified water in petroleum sludge // *Fuel*. 2014. V. 118. P. 214–219. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.053>
7. *Евдокимов И.Н.* Структурные характеристики промысловых водонефтяных эмульсий. М.: РГУ Нефти и газа имени И.М. Губкина, 2012. 477 с.
8. *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. N 1. Article 124117. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124117>
9. *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>
10. *Барская Е.Е., Охотникова Е.С., Ганеева Ю.М., Морозов В.И., Юсупова Т.Н.* Распределение и состав высокомолекулярных нефтяных компонентов в промежуточных слоях // *Петролеомика*. 2022. Т. 2. № 1. С. 29–39. <https://doi.org/10.53392/27823857-2022-2-1-29> [*Barskaya E.E., Okhotnikova E.S., Ganeeva Y.M., Morozov V.I., Yusupova T.N.* Distribution and composition of high-molecular-mass components in oily sludge // *Petroleum Chemistry*. 2022. V. 62. N 2. P. 151–160. <https://doi.org/10.1134/S0965544122060032>].
11. *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. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.07.081>
12. *Zaki N., Schoriing P.C., Rahimian I.* Effect of asphaltene and resins on the stability of water-in-waxy oil emulsions // *Petroleum Science and Technology*. 2000. V. 18. N 7–8. P. 45–963. <https://doi.org/10.1080/10916460008949884>
13. *Yarranton H.W., Hussein H., Masliyah J.H.* Water-in-Hydrocarbon Emulsions Stabilized by Asphaltenes at Low Concentrations // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2000. V. 228. N 1. P. 52–63. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6938>
14. *da Silva Ramos A.C., 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. N 2–4. С. 201–216. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(01\)00162-0](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(01)00162-0)
15. *Morales C.J., Riebel U., Guzmán N.M., Guerra M.* Formulation of water in paraffin emulsions. // *Latin American applied research*. 2011. V. 41. N 2. P. 105–112. <https://www.scielo.org.ar/pdf/laar/v41n2/v41n2a02.pdf>
16. *Aguilera B.M., Delgado J.G., Cárdenas A.L.* Water-in-oil emulsions stabilized by asphaltenes obtained from venezuelan crude oils // *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2010. V. 31. N 3. P. 359–363. <http://doi.org/10.1080/01932690903196144>
17. *Юдина Н.В., Небогина Н.А., Лоскутова Ю.В., Волкова Г.И.* Формирование эмульсий в парафинистых и высокосмолистых нефтях // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2019. Т. 27. № 1. С. 99–104.
18. *Yang X., Hamza H., Czarnecki J.* Investigation of Subfractions of Athabasca Asphaltenes and Their Role in Emulsion Stability // *Energy & Fuels*. 2004. V. 18. N 3. P. 770–777. <https://doi.org/10.1021/ef0301654>
19. *Muller H., Pauchard V.O., Hajji A.* Role of naphthenic acids in emulsion tightness for a low total acid number (TAN)/high asphaltenes oil: Characterization of the interfacial chemistry // *Energy & Fuels*. 2009. V. 23. P. 1280–1288. <https://doi.org/10.1021/ef800620e>
20. *Юдина Н.В., Небогина Н.А., Прозорова И.В.* Состав смолисто-асфальтеновых компонентов межфазных

- слоев водонефтяных эмульсий // *Петролеомика*. 2021. Т. 1. N 1. С. 49–56 [Yudina N.V., Nebogina N.A., Prozorova I.V. Composition of the resin-asphaltene components in the interfacial layers of water-in-oil emulsions // *Petroleum Chemistry*. 2021. Т. 61. N 5. С. 568–575].
21. Tchoukov P., Czarnecki J., Dabros T. Study of water-in-oil thin liquid films: Implications for the stability of petroleum emulsions // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010. V. 372. N 1–3. P. 15–21.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.09.007>
  22. Rocha J.A., Baydak E.N., Yarranton H.W. What Fraction of the Asphaltenes Stabilizes Water-in-Bitumen Emulsions? // *Energy & Fuels*. 2018. V. 32. P. 1440–1450.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03532>
  23. Sztukowski D.M., Yarranton H.W. Oilfield solids and water-in-oil emulsion stability // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. V. 285. N 2. P. 821–833.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.12.029>
  24. Ballard D. A., Qiao P., Cattoz B. et al. Aggregation behavior of E-SARA asphaltene fractions studied by small-angle neutron scattering // *Energy & Fuels*. 2020. V. 34. N 6. P. 6894–6903.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00596>
  25. Ballard D.A., Pickering J.H., Rosbottom I. et al. Molecular survey of strongly and weakly interfacially active asphaltenes: An intermolecular force field approach // *Energy & Fuels*. 2021. V. 35. N 21. P. 17424–17433.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02266>
  26. Gao F., Xu Z., Liu G., Yuan S. Molecular dynamics simulation: The behavior of asphaltene in crude oil and at the oil/water interface. // *Energy & Fuels*. 2014. V. 28. N 12. P. 7368–7376.  
<https://doi.org/10.1021/ef5020428>
  27. Lv G., Gao F., Liu G., Yuan S. The properties of asphaltene at the oil-water interface: A molecular dynamics simulation // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017. V. 515. P. 34–40.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.066>
  28. Tchoukov P., Yang F., Xu Z., Dabros T., Czarnecki J., Sjöblom J. Role of asphaltenes in stabilizing thin liquid emulsion films // *Langmuir*. 2014. V. 30. № 11. P. 3024–3033.  
<https://doi.org/10.1021/la404825g>
  29. Gray M.R., Yarranton H.W., Chacón-Patiño M.L., Rodgers R.P., Bouyssiere B., Giusti P. Distributed properties of asphaltene nanoaggregates in crude oils: A review // *Energy & Fuels*. 2021. V. 35. N 22. P. 18078–18103.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfu>
  30. Adilbekova A., Yertayeva A. Pickering emulsions stabilized by some inorganic materials. // *Chemical Bulletin of Kazakh National University*. 2021. V. 100. N 1. P. 30–49.  
<https://doi.org/10.15328/cb1135>
  31. Королева М.Ю., Юртов Е.В. Эмульсии Пикеринга: структура, свойства, использование в качестве коллоидосом и стимул-чувствительных эмульсий // *Успехи химии*. 2022. Т. 91. RCR5024.  
<https://doi.org/10.1070/RCR5024>  
[Koroleva M.Yu., Yurtov E.V. Pickering emulsions: structure, properties and the use as colloidosomes and stimuli-sensitive emulsions // *Russ. Chem. Rev.* 2022. V. 91. RCR5024.  
<https://doi.org/10.1070/RCR5024>].
  32. Сабитов А.А. Месторождения бентонитов Республики Татарстан: геология и генезис, направления использования сырья // *Георесурсы*. 2015. № 4–1(63). С. 38–43.
  33. Барская Е.Е., Ганеева Ю.М., Охотникова Е.С., Юсупова Т.Н., Карабут Ю.Л. Вязкостно-температурные характеристики нефтяных систем с повышенным содержанием асфальтенов и парафинов // *Петролеомика*. 2023. Т. 3. № 1. С. 141–152.  
<https://doi.org/10.53392/27823857-2023-3-1-141>  
[Barskaya E.E., Ganeeva Y.M., Okhotnikova E.S., Yusupova T.N., Karabut Y.L. Viscosity–temperature properties of model oil systems rich in asphaltenes and paraffins // *Petroleum Chemistry*. 2023, V. 63. N 1. P. 128–137.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544123020160>].
  34. Ganeeva Yu.M., Barskaya E.E., Okhotnikova E.S., Gazylzyanova G.R., Yusupova T.N., Karabut Yu.L., Kemalov R.A. Characteristics of asphaltene fractions responsible for the formation of stable water-oil emulsions // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2024. Т. 59. N 6. P. 1162–1168.  
<https://doi.org/10.1007/s10553-024-01631-y>
  35. Hannisdal A., Ese M.-H., Hemmingsen P.V., Sjöblom J. Particle-stabilized emulsions: Effect of heavy crude oil components pre-adsorbed onto stabilizing solids // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006. V. 276. N 1–3. P. 45–58.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.10.011>
  36. Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1979. 240 с.
  37. Guillot S., Bergaya F., Azevedo C., Warmont F., Tranchant J.-F. Internally structured pickering emulsions stabilized by clay mineral particles // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 333. N 563. P. 563–569.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.01.026>
  38. Четверикова А.Г., Каныгина О.Н., Алпысбаева Г.Ж., Юдин А.А., Сокабаева С.С. Инфракрасная спектроскопия как метод определения структурных откликов природных глин на СВЧ-воздействие // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019. Т. 21. N 3. С. 446–454.  
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/1155>
  39. Юсупова Т.Н., Ганеева Ю.М., Романов Г.В., Барская Е.Е. Физико-химические процессы в продуктивных нефтяных пластах. М.: Наука, 2015. 412 с.

40. *Kim J.K., Rühls P.A., Fischer P. et al.* Interfacial localization of nanoclay particles in oil-in-water emulsions and its reflection in interfacial moduli // *Rheol Acta*. 2013. V. 52. P. 327–335.  
<https://doi.org/10.1007/s00397-013-0689-3>
41. *Eriksson R., Schatz T.* Rheological properties of clay material at the solid/solution interface formed under quasi-free swelling conditions // *Applied Clay Science*. 2015. V. 108. P. 12–18.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.018>
42. *Hong J.S.* Aggregation of hydrophilic/hydrophobic montmorillonites at oil–water interface // *Applied Clay Science*. 2016. V. 119. Part 2. P. 257–265.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.025>
-