

УДК 665.7.033.28:665.7.033.5

Г. П. Каюкова, И. Р. Якупов, А. Н. Михайлова,  
М. С. Петровнина, С. М. Петров

## ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТНОГО, СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО И МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА АСФАЛЬТЕНОВ ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ ПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ТАТАРСТАНА

*Ключевые слова: природные битумы, асфальтены, элементный и структурно-групповой состав, микроэлементы.*

*С применением комплекса физико-химических методов изучены особенности элементного, структурно-группового и микроэлементного состава асфальтенов природных битумов, выделенных экстракцией из битумосодержащих пород пермских отложений Татарстана. Исследованы взаимосвязи изменений значений спектральных показателей (ароматичности, окисленности и алифатичности), характеризующих структурно-групповой состав исходных битумов и их асфальтенов. Выявлены также особенности микроэлементного состава асфальтенов битумов различных типов.*

*Keywords: asphaltenes, bitumen composition element spectroscopy*

*Using a complex of physical and chemical methods studied features of the element, structural-group and microelement composition of natural bitumen asphaltene extracted from bituminous rocks of Tatarstan's Permian deposits. It are investigated interconnection of value changes of spectral parameters (of aromaticity, oxidation and aliphatic) characterizing of structural-group composition of original bitumen and asphaltene. It are identified also features microelement composition of different types bitumen's asphaltene.*

### Введение

Характерной особенностью тяжелых нефтей и природных битумов, широко распространенных в пермских отложениях на территории Татарстана, является высокое содержание в их составе смолисто-асфальтеновых компонентов, обогащенных гетероароматными соединениями и микроэлементами [1-4]. Под воздействием окислительных и биохимических процессов, протекающих в верхней части осадочной толщи, происходит закономерное преобразование углеводородов в смолы и асфальтены, что приводит к относительному обогащению последних микроэлементами. Особенности распределения микроэлементов отражают общие закономерности формирования углеводородных флюидов не только под воздействием природных, но и техногенных факторов [4].

Асфальтены представляют собой весьма сложные полициклические структуры, углеродный скелет которых содержит нафтеновые, ароматические, гибридные и гетероароматические циклы с алифатическими радикалами. В настоящее время они рассматриваются в виде «мицелл», ядро которых состоит из высокомолекулярных полициклических конденсированных соединений, а адсорбционный слой образуют более низкомолекулярные поверхностно-активные соединения [5-8]. Высокие значения молекулярной массы и степени ароматичности асфальтенов обуславливают их склонность к образованию молекулярных ассоциаций, вследствие чего их химическое и физическое поведение в нефтяных системах не всегда предсказуемо и создает многие проблемы в процессах добычи и переработки тяжелых углеводородов. В связи с этим изучение особенностей изменения структуры и микроэлементного состава асфальтенов в природных и техногенных процессах является важной и актуальной задачей при комплексном освоении тяжелого углеводородного сырья [2].

Целью данной работы является изучение структурно-группового и микроэлементного состава и свойств асфальтенов битумов из пород пермских отложений Татарстана.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования служили 8 образцов битумов, экстрагированных из битуминозных пород пермских отложений территории Татарстана, и выделенные из них асфальтены. Образцы битуминозных пород экстрагировали в аппарате Сокслета смесью растворителей: бензол – изопропиловый спирт – хлороформ, взятых в равных долях. Асфальтены выделяли из битумов путем их осаждения в 40-кратном количестве петролейного эфира с температурой кипения 40-70°C.

Элементный анализ асфальтенов определяли методом сжигания навесок массой 0,1 г на полуавтоматическом анализаторе CHN-3 при температуре 1000°C.

Определение структурно-группового состава асфальтенов проводили методом ИК Фурье спектроскопии [3, 9] на инфракрасном спектрофотометре Vector 22 (Bruker) в диапазоне 4000-400 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup> в спектральной лаборатории ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН. Образцы для анализа готовили прессованием смеси тонко растертых порошков асфальтенов и оптически чистого KBr. ИК-спектры поглощения сравнивались по оптической плотности в максимумах соответствующих полос поглощения, характерных для различных структурных групп: парафиновых при 720 см<sup>-1</sup> (метиленовые группы CH<sub>2</sub>), 1380 см<sup>-1</sup> и 1465 см<sup>-1</sup> (метильные группы CH<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); ароматических структур при 1600 см<sup>-1</sup> (C=C связи); кислородсодержащих соединений при 1710 (карбонильные группы в кислотах C=O) и 1740 см<sup>-1</sup> (карбонильные группы в сложных эфирах COO), а также сероорганических соединений при 1030 см<sup>-1</sup>

(сульфоксильные группы S=O). На основе значений оптической плотности рассчитывали спектральные коэффициенты:  $C_1=D_{1600}/D_{720}$  (ароматичности);  $C_2=D_{1710}/D_{1465}$  (окисленности);  $C_3=D_{1380}/D_{1465}$  (разветвленности);  $C_4=D_{720} + D_{1380}/D_{1600}$  (алифатичности);  $C_5=D_{1030}/D_{1465}$  (осерненности).

Микроэлементный состав асфальтенов определяли методом эмиссионного спектрального анализа [9] на дифракционном спектрографе ДФС-458. Исследования проводились в Геолнеруд согласно инструкции НСАМ № 246-С. В ходе анализа 25 мг образца сжигали из кратера угольного электрода в дуге переменного тока. Спектры эмиссии асфальтенов фиксировали при силе тока 18 А путем полного испарения изучаемого образца с последующей регистрацией спектральных линий на фотопластинках ПФС-03 и обработкой их на микрофотометре МФ-2. Для качественного определения микроэлементов, присутствующих в пробах образцов, снимали контрольный спектр железа. По спектру железа и atlasам спектральных линий расшифровывали спектры микроэлементного состава асфальтенов на полученных спектрограммах. Количественное содержание микроэлементов определяли к весу образца (мас. %).

### Результаты и обсуждение

Битумы пермских отложений Республики Татарстан сосредоточены в терригенных и карбонатных коллекторах и представляют собой в разной степени окисленные высоковязкие нефти жидкой, полужидкой и твердой консистенции (вязкость от 600 до 440 тыс. мПа·с), содержание серы (3,7 – 7 %), содержа-

ние масел от 5,8 до 88%, смол – от 8,7 до 57 %, асфальтенов – от 3,3 до 61%, парафинов 0,5-1,12 % [2, 3].

Исследованные битумы по содержанию асфальтенов и смол согласно классификации В.А. Успенского [2, 3] принадлежат к трем классам: мальтам, асфальтам и твердым асфальтитам (табл. 1). По углеводородному составу [3] в основном к двум типам. К парафинистому типу А<sup>1</sup> относятся битумы Алтайского и Олимпиадовского месторождений. Все остальные, за исключением битума из Бурейкинского месторождения, к типу Б<sup>1</sup>, в котором алканы практически отсутствуют. Бурейкинский битум можно отнести к смешанному типу А<sup>1</sup> и Б<sup>2</sup>: в нем присутствуют алканы нормального и изопреноидного строения как в легких девонских нефтях данного региона и в значительных концентрациях высокомолекулярные полициклические углеводороды, как в гипергенно-преобразованных нефтях.

**Элементный состав.** Элементный состав асфальтенов исследованных битумов приведен в таблице 1. Асфальтены имеют следующий элементный состав: 66,1-78,3% углерода, 7,3-10,0% водорода, 5,8-10,8% серы, до 1,8% азота. Отличительной особенностью является то, что асфальтены парафинистых нефтей (Алтайское, Олимпиадовское и Бурейкинского месторождения) более конденсированные:  $H/C_{ат} = 1,13 - 1,17$ , чем асфальтены окисленных битумов, для которых данное отношение имеет более высокие значения: 1,44 – 1,59 (Спиридоновское и Улеминское месторождение).

Таблица 1 – Элементный состав асфальтенов битумов из пород пермских отложений Татарстана

Месторождение, площадь	№ скв.	Возраст	Интервал отбора, м	Литология	С	Н	N	S	H/C <sub>ат</sub>
Мальты									
Сугушлинское	-	P2uf	обнаж.	песчаник	75,66	9,68	1,27	9,16	1,54
Алтайское	9737	P2uf	82-78	песчаник	78,30	7,36	-	8,60	1,13
Олимпиадовское	247	P2uf	128-228	песчаник	76,58	7,29	1,35	7,47	1,14
Бурейкинское	7064	P2 kz	343-350	карбонат	75,91	7,38	-	10,81	1,17
Асфальт									
Шугуровское	-	P2uf	обнаж.	песчаник	66,10	8,85	1,18	7,45	1,61
Асфальтиты									
Спиридоновское (образец 1)	-	P2uf	обнаж.	песчаник	72,47	8,68	1,77	5,95	1,44
Спиридоновское (образец 2)	-	P2uf	обнаж.	песчаник	68,58	8,72	-	5,79	1,53
Улеминское	5	P2 kz	3,0-5,0	доломит	75,68	10,02	-	7,20	1,59

Таблица 2 – Характеристика асфальтенов экстрактов из пород пермских отложений Татарстана методом ИК-Фурье спектроскопии

Месторождение, Площадь	Оптическая плотность D в макс полосы поглощения при $\lambda$ , см <sup>-1</sup>							Спектральные показатели				
	1740	1710	1600	1465	1380	1030	720	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
Мальты												
Сугушлинское	0,249	0,787	1,259	1,985	1,391	0,802	0,162	7,77	0,40	0,70	1,23	0,40
Алтайское	0,127	0,371	0,949	1,924	1,239	0,543	0,137	6,92	0,193	0,64	1,45	0,28
Олимпиадовское	0,147	0,406	0,914	1,914	1,152	0,563	0,117	7,81	0,212	0,60	1,39	0,29
Бурейкинское	0,147	0,645	1,178	1,985	1,442	1,203	0,096	12,27	0,324	0,73	1,31	0,61
Асфальт												
Шугуровское	0,168	0,411	1,107	1,985	1,381	0,670	0,152	7,28	0,21	0,70	1,38	0,34
Асфальтиты												
Спиридоновское (обра- зец 1)	0,665	1,376	1,817	1,985	1,812	1,218	0,071	25,59	0,759	0,91	1,04	0,61
Спиридоновское (обра- зец 2)	0,777	1,558	1,726	1,985	1,777	0,929	0,091	18,97	0,780	0,90	1,08	0,47
Улеминское	0,513	1,245	1,259	1,985	1,442	0,665	0,102	12,34	0,629	0,73	1,23	0,34

$$C_1=D_{1600}/D_{720}; \quad C_2=D_{1710}/D_{1465}; \quad C_3=D_{1380}/D_{1465}; \quad C_4=(D_{720}+D_{1380})/D_{1600}; \quad C_5=D_{1030}/D_{1465}$$

**Структурно-групповой состав.** В отличие от исходных битумов, в структурно-групповом составе, выделенных из них асфальтенов более высокое содержание ароматических, кислородсодержащих и сульфидных групп (табл. 2), что приводит к заметному повышению значений показателей: ароматичности  $C_1$  от 6,92 до 25,59, окисленности  $C_2$  от 0,207 до 0,876 и осерненности  $C_5$  от 0,29 до 0,61. Близкие значения показателя разветвленности парафинов  $C_3=D_{1380}/D_{1465}$  для битумов и их асфальтенов (1,22 и 1,25, соответственно) указывают на низкое содержание в их составе алканов.

Асфальтены, выделенные из асфальтитов, по сравнению с мальтами более окисленные, осерненные и конденсированные, о чем свидетельствует более высокие значения данных показателей. Значения показателя парафинистости  $C_4$  для асфальтенов, в отличие от исходных битумов, меняются не столь существенно в ряду исследованных битумов от 1,04 до 1,45. Самыми высокими значениями ароматичности  $C_1$  характеризуются асфальтены Спиридоновского асфальтита. Подобно исходному асфальтиту в его асфальтенах низкое содержание алифатических структур и они характеризуются высокой степенью окисленности.

Таким образом, изменения спектральных параметров в ряду исследованных битумов и выделенных из них асфальтенов (рис. 1) подчиняются одной и той же закономерности. Это подтверждается наличием корреляционных зависимостей между аналогичными спектральными параметрами, характеризующими структурно-групповой состав асфальтенов и исходных битумов, представленных на рис. 2 и 3.

**Микроэлементный состав.** В природных битумах обнаружено более 40 микроэлементов. В таблице 3 приведено содержание 16 основных микроэлементов, определенных в асфальтенах исследован-

ных битумов методом эмиссионной спектроскопии. Это As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn, Zr. Наибольшие концентрации по усредненным данным приходятся на ванадий ( $27\text{-}72 \cdot 10^{-3}$  мас.%) и никель ( $3,6\text{-}25 \cdot 10^{-3}$  мас.%).

Обращает внимание тот факт, что наибольшие концентрации V и Ni отмечаются в асфальтенах парафинистых битумов типа A<sup>1</sup> из Олимпиадного и Алтайского месторождений. Битумы Спиридоновского месторождения, отобранные из разных участков (образцы 1 и 2) отличаются различной концентрацией этих микроэлементов. Во втором образце содержание V и Ni примерно в три раза меньше, чем в первом образце, что подтверждает неоднородность состава битумов из одних и тех же залежей и интервалов отбора. Концентрации других микроэлементов заметно ниже. С позиции комплексного использования природных битумов особый интерес связан с возможностью попутного извлечения из битумов металлов, в первую очередь, ванадия и никеля. Однако присутствие в битумах тяжелых металлов связано с решением и экологических проблем, возникающих при их добыче и применении в промышленности [2].

Добыча битумов методом паротеплового воздействия и внутрислоевого горения сопровождается значительными потерями металлов. Повышенное содержание ванадия в сырье вызывает отравление катализаторов. При добыче переработке битумов и тяжелых нефтей, а так же при использовании топлив на их основе, часть экологически опасных тяжелых металлов (As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Pb, Zn, Sn и другие) попадают в атмосферу, почву и поверхностные воды. В связи с этим важно знать изменения в составе битумов во время различных технологических процессах, чтобы своевременно принимать меры, исключающие загрязнение окружающей среды.

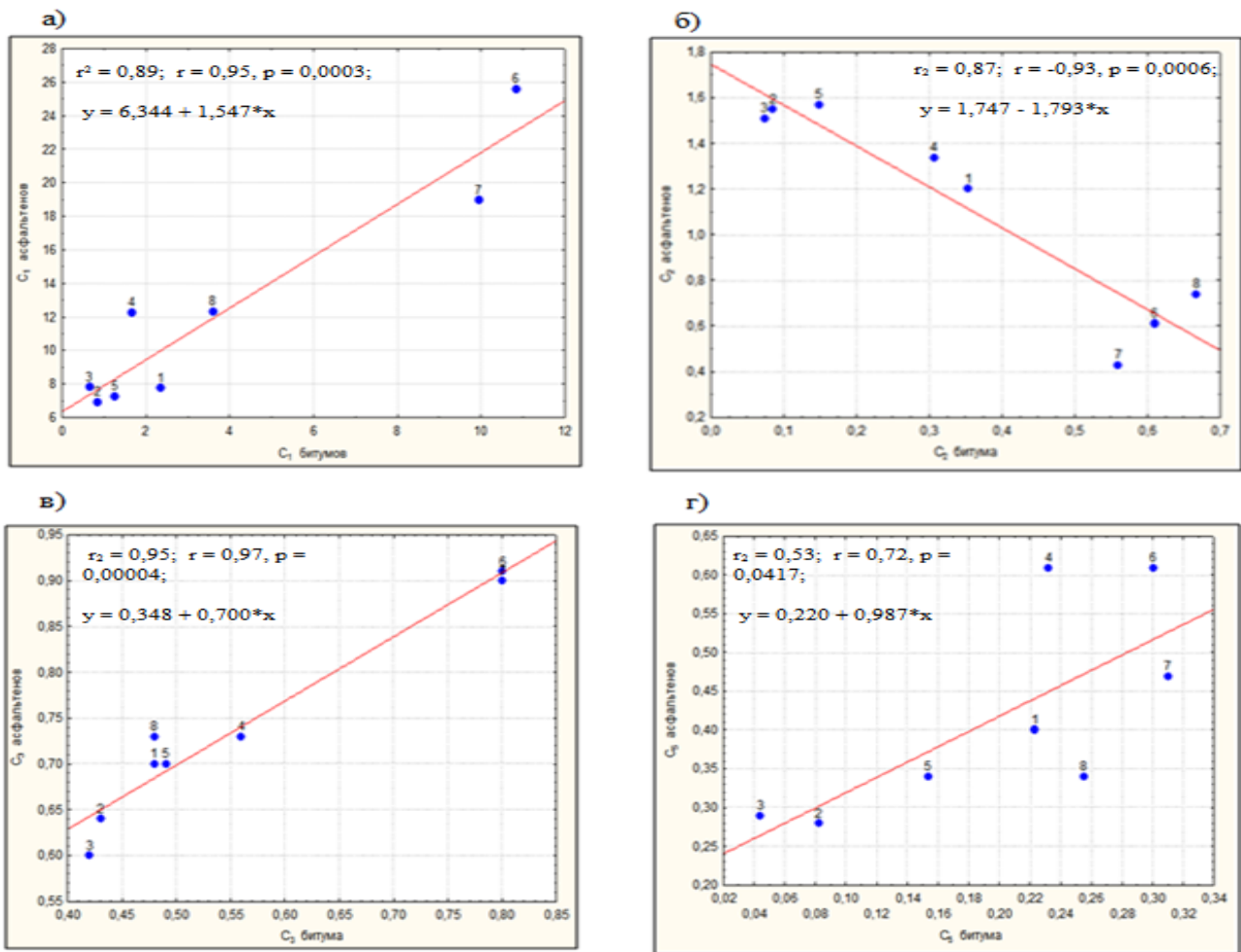


Рис. 1 - Зависимости между спектральными показателями для битумов и их асфальтенов: а) ароматичности -  $C_1$  б) окисленности -  $C_2$  в) разветвленности -  $C_3$  г) осерненности -  $C_5$

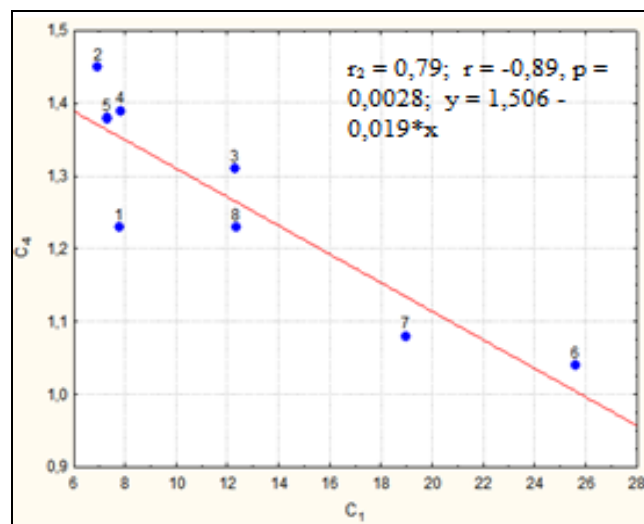


Рис. 2 – Зависимость между значениями спектральных показателей ароматичности ( $C_1$ ) и парафинистости ( $C_4$ )

Таблица 3 – Микроэлементный состав асфальтенов из экстрактов битуминозных пород пермских отложений Татарстана

Месторождение, площадь	P2 uf	Интервал отбора, м	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Sn	Ti	V	Zn	Zr
Асфальтены, C×10 <sup>n</sup> , мас. %			-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3
Мальты																		
Сугушлинское	P2 uf	обна ж.	0,9	0,5	1,0	0,1 8	0,2 0	0,1 0	1,7 0	4,0 0	0,1 2	7,50	0,6	0,2 2	0,5 0	27, 0	6,0	0,4 0
Алтайское	P2 uf	82- 78	0,6	6,4	3,0	0,1 8	0,2 0	0,1 0	4,0 0	0,9 0	0,1 2	12,0 0	0,1	0,2 0	1,5 0	68, 0	3,0 0	0,4 0
Олимпиадовское	P2 uf	128- 228	0,9	6,5	38, 0	0,1 5	0,2 0	0,2 0	3,5 0	5,0 0	0,1 5	25,0 0	0,5	0,2 0	4,0 0	72, 0	12, 0	0,7 0
Бурейкинское	P2 kz	343- 350	0,5	3,8	1,0	0,1 0	0,2 0	0,1 0	1,2 0	1,2 0	0,1 2	6,50	0,1 5	0,2 0	1,5 0	24, 0	2,0 0	0,3 0
Среднее:			0,7	4,3	11, 0	0,1 5	0,2 0	0,1 3	2,6 0	2,8	0,1 3	12,7 5	0,3 4	0,2 1	1,9 0	47, 8	5,7 5	0,4 5
Асфальт																		
Шугуровское	P2 uf	обна ж.	0,6	1,5	2,0	0,2 0	0,3 2	0,1 5	4,2 0	12, 0	0,1 8	14,0	0,7	0,2 2	8,0 0	68, 0	11, 0	0,8 0
Асфальтиты																		
Спиридоновское (образец 1)	P2 uf	обна ж.	0,8	3,2	8,0	0,2 2	0,1 5	6,2 0	4,4 0	15, 0	0,1 8	19,0 0	0,1 5	0,4 0	25, 0	72, 0	3,0 0	6,0 0
Спиридоновское (образец 2)	P2 uf	обна ж.	0,7	1,7	1,2	0,1 0	0,2 0	2,0 0	2,4 0	7,5 0	0,1 6	7,80	0,1	0,2 2	3,0 0	17, 0	2,5 0	0,5 0
Улеминское	P2 kz	3,0- 5,0	0,6	4,5	12, 0	0,1 0	0,2 5	0,1 0	0,5 0	2,0 0	0,1 5	3,60	0,1	0,2 0	0,3 0	14, 0	2,0 0	0,5 0
Среднее:			0,7	3,1 3	7,1	0,1 4	0,2 0	2,7 7	2,4 3	8,2 0	0,1 6	10,1 3	0,1 2	0,2 7	9,4 0	34, 3	2,5 0	2,3 0

\*n – порядок концентраций

### Выводы

1. Особенности химического строения и состава природных битумов разных классов (мальт, асфальтов и асфальтитов) и выделенных из них асфальтенов достаточно отчетливо проявляются в характеристиках, полученных методом молекулярной спектроскопии. В отличие от исходных битумов, в структурно-групповом составе асфальтенов по данным ИК Фурье спектроскопии, более высокое содержание ароматических структур, кислородсодержащих и сульфоксидных групп. Асфальтены, выделенные из асфальтитов, по сравнению с мальтами, более окисленные, осерненные и конденсированные.

2. Выявлены особенности микроэлементного состава асфальтенов битумов различных типов. Асфальтены, независимо от типа исходного битума, характеризуются повышенным содержанием V и Ni. Наибольшие концентрации V и Ni характерны для парафинистых битумов типа А<sup>1</sup>. Высокие концентрации данных металлов и в битумах типа Б<sup>1</sup> из поверхностных отложений.

3. В составе битумов, наряду с V и Ni, присутствуют в заметных концентрациях и другие микроэлементы, в том числе и тяжелые металлы: B, As, Cd, Cr, Pb, Mn, Ti, Zn и др., которые могут приводить к отравлению катализаторов при переработке данного вида углеводородного сырья и к созданию экологически опасных ситуаций при их добыче тепловыми методами, в результате возможного попадания в атмосферу, почву и поверхностные воды. Это исследование свидетельствует о том, что необходимо проводить контроль за качеством данного углеводородного сырья и принимать меры, исключая загрязнение окружающей среды.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-45-02689.

### Литература

1. Прищепа О., Халимов Э. Трудноизвлекаемая нефть: потенциал, состояние и возможности освоения // Нефтегазовая вертикаль. 2011. № 5. С. 24-29.
2. Мусимов, Р.Х. Комплексное освоение тяжелых нефтей и природных битумов пермской системы республики

- Татарстан / Р.Х. Муслимов, Г.В. Романов, Г.П. Каюкова, Н.И. Искрицкая и др. – Казань: ФЭН АН РТ, 2012. – 396 с.
3. *Каюкова Г.П., Петров С.М., Успенский Б.В.* Свойства тяжелых нефтей и битумов пермских отложений Татарстана в природных и техногенных процессах. – М.: ГЕОС, 2015. – 343 с.
  4. *Пуанова С.А.* Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и изучении процессов миграции. - М.: Недра, 1974. – 216 с.
  5. *Соколов В. А., Бестужев М. А., Тихомолова Т. В.* Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. – Недра, 1972.- 276 с
  6. *Шуткова С.А., Долматов М.Ю., Бахтизин Р.З., Телин А.Г., Шуляковская Д.О., Харисов Б.Р., Дезорцев С.В.* Исследование надмолекулярной структуры наночастиц нефтяных асфальтенов // Башкирский химический журнал, 2012. - Т.19, - №4. - С. 220-226.
  7. *Можайская М.В., Певнева Г.С., Головки А.К.* Изменение структурных характеристик молекул асфальтенов в зависимости от состава и химической природы дисперсионной среды // Химия нефти и газа: Материалы IX Международной конференции – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2015.-С 413-416.
  8. *Абдрахманов Р.А., Копылов А.Ю., Салахов И.И., Мосунова Л.Ю., Сафина И.Р.* Структурно-групповой состав и реологические характеристики сверхвязкой и компаундированных нефтей// Химия нефти и газа: Материалы IX Международной конференции – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2015.-С 437-442.
  9. *Богомолова А.И., Темянко М.Б., Хотынцевой А.М.* Современные методы исследования нефтей: справ.-метод. пособие / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, А.М. Хотынцевой. - Л.: Недра, 1984. - 431 с.

---

© **И. Р. Якупов** – магистр каф. «Химическая технология переработки нефти и газа» КНИТУ, yakupov25@mail.ru; **Г. П. Каюкова** – д-р хим. наук, проф. каф. «Химическая технология переработки нефти и газа» КНИТУ, kayukova@iopc.ru; **А. Н. Михайлова** – аспирант ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, stasu07@mail.ru; **М. С. Петровнина** - аспирант К(П)ФУ, stasu07@mail.ru; **С. М. Петров** – к.т.н., доцент каф. «Химическая технология переработки нефти и газа» КНИТУ.

© **I. R. Yakupov** – I undergraduate year of study KRNTU, yakupov25@mail.ru; **G. P. Kayukova** – professor KRNTU, kayukova@iopc.ru; **A.N. Mikhailova** – PhD student, Kazan Scientific center Russian academy of sciences, stasu07@mail.ru; **M. S. Petrovnina** - PhD student, KFU, stasu07@mail.ru; **S. M. Petrov** – PhD associate professor KNR TU.