



УДАЛЕНИЕ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

К.И.Матиев^{1*}, А.Д.Ага-заде¹, С.С.Келдибаева²

¹НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан;

²АО «КазНИПИМунайгаз», Актау, Казахстан

Removal of Asphaltene-Resin-Paraffin Deposits of Various Fields

¹K.I.Matiyev, ¹A.D.Aga-zade, ²S.S.Keldibayeva

¹«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan;

²«KazNIPIMunayGas» JSC, Aktau, Kazakhstan

Abstract

A composition comprising a hydrocarbon solvent and the additive has been developed to remove asphaltene-resin-paraffin deposits (ARPD). As an additive, it contains a block of copolymer ethylene oxide and propylene oxide based on glycerine - Laprol with a molecular weight of 3600-600. The efficacy of the compounds is identified on ARPD samples from various fields («Absheroneft» OGPU, large-sized oil-field «Muradkhanli», OGPU named after N. Narimanov and PU «Zhetybaymunaygaz»). The effectiveness of various fields ARPD removal using obtained compositions is very high. Depressor properties of the compositions were determined based on kinematic viscosity and pour point. It has been established that the presence of the prepared compounds in oil reduces the viscosity and pour point of oil produced at «Absheroneft» OGPU, OGPU named after N. Narimanov, and also there is a modification of the oil rheology at «Uzen» field from pseudoplastic flow to newtonian flow..

Keywords:

Asphaltene-resin-paraffin deposits;
Composition;
Laprol;
Removal efficiency;
Depressor effect;
Kinematic viscosity;
Pour point.

© 2016 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

Асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО), образующиеся в нефтепромысловом оборудовании - проблема, с которой постоянно сталкиваются нефтяники. Предлагаемые в настоящее время многочисленные методы предупреждения образования АСПО, как физические, так и химические, позволяют увеличить межремонтный период, но полностью избежать образования отложений не удастся. Так что, проблема удаления АСПО из нефтепромыслового оборудования, в конечном счете, присутствует всегда.

АСПО представляют собой темно-коричневую (черную) массу твердой или мазеобразной консистенции. В основном содержат органический материал, практически не растворяющийся повторно и не диспергирующийся в сырой нефти в условиях ее добычи, транспортировки и хранения [1,2].

Негативные последствия образования АСПО, а также трудности, возникающие при их уда-

лении (ингибировании), связаны с их структурно-механическими, химическими и коллоидно-химическими свойствами. Эти трудности усугубляются широким разнообразием состава и свойств отложений. Кроме того, не существует, унифицированных (стандартизованных) методов разделения АСПО на основные групповые компоненты, обеспечивающие заданную чистоту и степень разделения. Характер некоторых промысловых технологических операций, в том числе и процессов удаления и ингибирования АСПО, зависит от химического состава нефти, ее физико-химических свойств и специфики разработки месторождения [3].

В настоящее время наблюдается снижение темпов добычи нефти. Это связано с тем, что в процессе длительной эксплуатации нефтедобывающих скважин при понижении температуры и давления, сопровождающемся разгазированием нефти, происходит резкое снижение растворимости высокомолекулярных углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ (САВ). При этом темпы образования и накопления АСПО с увели-

*E-mail: kazim.matiyev@socar.az

<http://dx.doi.org/10.5510/OGP20160400299>

чением обводненности продукции не снизились, а наоборот на некоторых месторождениях даже увеличились. Наблюдается образование отложений не только на поверхности нефтепромыслового подземного и наземного оборудования, но и в призабойной зоне (ПЗ) и близлежащих к ней зонах продуктивного пласта [3].

В целом образование АСПО приводит:

- к снижению притока нефти, уменьшению межремонтного периода работы скважин (МРП), эффективности работы насосных установок, а также пропускной способности нефтепроводов;
- к ухудшению фильтрационных характеристик ПЗ пласта, снижению притока нефти к забою за счет резкого повышения гидравлических сопротивлений при добыче нефти и соответственно к уменьшению МРП;
- к снижению эффективности работы насосных установок, систем хранения нефти и пропускной способности нефтепроводов;
- к запечатыванию АСПО остаточной нефти в пластах, прилегающих к ПЗ.

Одним из перспективных путей повышения эффективности удаления (ингибирования) отложений является применение композиционных составов. Однако разработка таких реагентов ведется в основном эмпирически, путем апробации на узком круге объектов без учета физико-химических явлений (взаимодействий), протекающих как в системе композиционного реагента, так и в системе реагент-отложения-добываемая нефть, то есть отсутствует методология подбора веществ в композиции. Решение проблемы усложняется еще и тем, что эти процессы являются гетерофазными и неравновесными. Кроме того, к недостаткам большинства используемых композиционных составов можно отнести: высокую стоимость; присутствие в составе токсичных компонентов (индивидуальных ароматических углеводородов, галогенопроизводных); неравномерность эффекта на широком круге промышленных объектах нефтедобычи.

Разработка композиционных составов с регулируемыми свойствами для интенсификации процессов нефтеотдачи (прежде всего удаления и ингибирования отложений) на поздней стадии разработки нефтяных месторождений возможна на основе знаний о структуре и составе отложений и механизме взаимодействия реагентов с рассматриваемыми нефтяными системами (АСПО, добываемая нефть) [3].

Целью настоящей работы является разработка более эффективного состава для удаления АСПО с высоким содержанием асфальтенов, парафинов, а также смол, позволяющего расширить ассортимент имеющихся средств того же назначения

на основе доступного сырья.

Разработан состав для удаления АСПО, включающий углеводородный растворитель и присадку. В качестве присадки он содержит блок сополимер этилен-и пропиленоксида на основе глицерина – лапролы с молекулярной массой 3600 ± 600 . Блок сополимеры получают известным способом [4]. Лапролы – 3603-2-12, 5003-2Б-10, 6003-2Б-18 получают алколюлятной полимеризацией оксида пропилен с глицерином, и дальнейшей сополимеризацией оксидом этилена. Их молекулярные массы равны, соответственно, 3600 ± 300 , 5000 ± 300 , 6000 ± 300 . Все указанные лапролы производятся по ТУ АЗ 05757529-77-2003. В качестве углеводородного растворителя были использованы рафинат бензольного риформинга (РБР) или стабильный газовый конденсат (СГК) или тяжелая флегма или керосин. Тяжелая флегма была взята из установки каталитического крекинга (установка №55) нефтеперерабатывающего завода имени Г.Алиева. Показатели тяжелой флегмы представлены в таблице 1.

Введение высокомолекулярного поверхностно-активного вещества (лапрола) снижает поверхностное натяжение на границе АСПО-растворитель, что повышает эффективность растворения и разрушения АСПО, а присутствие сольватирующих компонентов в растворителе приводит к сольватации диспергированных частиц асфальтенов и парафинов, препятствуя их слипанию.

Разработанные составы получают при соотношении компонентов (мас.%) лапрол: растворитель=1:10-1:19. Физико-химические показатели приготовленных составов следующие: плот-

Таблица 1		
Показатели тяжелой флегмы из установки каталитического крекинга (установка №55) нефтеперерабатывающего завода имени Г.Алиева		
№№ п/п	Показатели качества	
1	Плотность, при 20 °С, кг/м ³	991.0
2	Кинематическая вязкость, при 20 °С, мм ² /с	15.66
3	Количество серы, мас.%	0.32
4	Температура воспламенения, °С	42
5	Температура застывания, °С	(-) 10 не застывает
6	Коксование 10%-ого остатка, мас.%	1.1
7	Количество азота, мас.%	0.0021
8	Анилиновая точка, °С	97
9	Химический состав, мас.%:	
	Ненасыщенные углеводороды	92.0
	Нафтеновые углеводороды	0.3
	Парафиновые углеводороды	7.7

Таблица 2				
Групповой состав АСПО различных нефтей				
Условное название АСПО	Место отбора	Состав АСПО, мас.%		
		Асфальтены	Парафины	Смолы
АСПО-1	ПО «Азнефть» НГДУ «Абшероннефть»	5.19	11.71	83.10
АСПО-2	ПО «Азнефть» УПН Мурадханлы	46.91	39.09	14.00
АСПО-3	ПО «Азнефть» НГДУ имени Н.Нариманова	6.57	49.07	44.36
АСПО-4	ПУ «Жетыбаймунайгаз»	5.53	60.34	34.13

ность (при 20 °С) 0.82-0.84 г/см³; кинематическая вязкость (при 20 °С) 17-24 мм²/с; динамическая вязкость (при 20 °С) 14-20 мПа·с; температура застывания -30-35 °С.

Предлагаемый состав испытывают по методике оценки эффективности удаления АСПО, разработанной в НИИнефтепромхим [5]. Эффективность действия составов определялась на образцах АСПО скважин НГДУ «Абшероннефть», Укрупненного Нефтяного Промысла (УНП) Мурадханлы, НГДУ имени Н.Нариманова ПО «Азнефть» и ПУ «Жетыбаймунайгаз» АО «Мангистаумунайгаз». Групповой состав АСПО приводится в таблице 2.

Согласно методике определения эффективности удаления АСПО образец АСПО нагревают до температуры размягчения и тщательно перемешивают. Подготовленный образец АСПО набивают в цилиндрическую форму высотой 16 мм, охлаждают в течение 2-х ч, затем выдавливают в заранее взвешенную корзиночку из латунной сетки с размером ячеек 1.5×1.5 мм. Размер корзиночки 70×15×15 мм. Корзиночку с образцом АСПО вновь взвешивают и находят массу навески АСПО с точностью до третьего знака после запятой. Корзиночку с навеской АСПО помещают в стеклянную герметичную ячейку объемом 100 мл, в которую налита навеска растворителя (60 мл). Время растворения 3 ч, температура растворения поддерживается термостатом 20±0.2 °С. По истечении 3 ч корзиночку с оставшимся в ней АСПО вынимают и высушивают при температуре не ниже 28 °С и не менее 24 ч. Находят массу АСПО после эксперимента с точностью 0.005 г. Эффективность удаления АСПО рассчитывают по формуле, мас. %:

$$\Theta = [(G_1 - G_2) / G_1] \times 100, \%$$

где G_1 - масса АСПО, взятого на эксперимент, г;
 G_2 - масса остатка АСПО в корзиночке после эксперимента, г.

Результаты испытаний приготовленных составов по удалению АСПО приведены в таблице 3.

Из результатов испытаний очевидно, что предложенные составы по удалению АСПО более эффективны. Так как, в случае с АСПО-1 эффективность удаления АСПО с полученными составами составляет 84.8-97.6%. В случаях с АСПО-2, АСПО-3 и АСПО-4, соответственно 84.7-97.2%, 85.7-97.1% и 84.4-94.7%. Известно, что при оценке метода отмыва АСПО с поверхности результат считается отличным, если доля, отмыва поверхности от АСПО в % составляет 90-100, хорошим 80-90 [6].

Изучены депрессорные свойства разработанных составов для удаления АСПО. Депрессорные свойства составов были установлены по определению кинематической вязкости и температуры застывания (по ГОСТ 20287-74).

Депрессорный эффект (ΔT) рассчитывается по формуле [7]:

$$\Delta T = (T_{\text{заст.исх}} - T_{\text{заст.состав}})$$

где: $T_{\text{заст.исх}}$ - температура застывания исходной нефти, °С;

$T_{\text{заст.состав}}$ - температура застывания нефти с составом, °С.

Концентрация депрессорной присадки составляет 0.01-0.02% на нефть.

Депрессорные свойства разработанных составов исследованы на образцах нефти НГДУ «Абшероннефть» и НГДУ имени Н.Нариманова ПО «Азнефть». Температура застывания и кинематическая вязкость (при 20 °С) этих нефтей, соответственно, равны -15 °С, 34.5 мм²/с и -20 °С, 16.4 мм²/с. Результаты работ проведенных по определению депрессорных свойств нефтей разработанными составами приведены в таблице 4.

Из таблицы 4 становится ясным, что кинематическая вязкость нефти НГДУ Абшероннефть, при концентрации состава в нефти 0.01%, от 34.5 мм²/с снижается до 28.84-30.73 мм²/с, а при концентрации 0.02% до 30.72-31.9 мм²/с. Депрессорный эффект, при концентрации состава в нефти 0.01%, составляет 12.5-13.5 °С, при концентрации 0.02% равно 13-14.5 °С. В случае

Таблица 3
Результаты испытаний по удалению АСПО

№ состава	Эффективность удаления АСПО, %			
	АСПО -1	АСПО -2	АСПО -3	АСПО -4
1	93.4	94.8	96.4	93.1
2	87.6	84.7	88.3	84.4
3	96.4	96.5	95.7	94.7
4	88.7	86.1	87.9	84.8
5	95.5	95.2	96.3	94.2
6	86.3	86.4	86.8	85.7
7	95.8	93.5	94.6	93.8
8	87.5	84.8	85.7	83.9
9	94.3	96.1	95.3	93.4
10	85.9	85.7	88.2	84.0
11	96.1	96.2	96.6	93.2
12	87.3	86.3	86.4	83.8
13	97.6	96.4	97.1	94.7
14	88.3	87.6	88.3	85.3
15	95.7	96.3	96.6	95.2
16	85.8	87.5	87.9	85.9
17	96.2	95.8	95.7	93.8
18	87.3	84.7	87.5	84.7
19	95.8	96.5	95.8	94.7
20	86.9	87.4	87.3	85.1
21	94.8	97.2	96.4	94.2
22	84.8	88.7	86.6	84.8
23	95.2	96.8	96.5	93.8
24	85.8	87.8	86.8	84.7

нефти НГДУ имени Н.Нариманова кинематическая вязкость от 16.4 мм²/с, при концентрации состава в нефти, снижается до 10.66-12.54 мм²/с. С увеличением концентрации состава в нефти (0.02%) кинематическая вязкость снижается до 10.66-14.42 мм²/с. Депрессорный эффект нефти НГДУ имени Н.Нариманова, в случае использования составов в нефти с концентрацией 0.01%, составляет 6-10 °С. Увеличение концентрации составов в нефти до 0.02% приводит к повышению депрессорного эффекта нефти до 8-11 °С.

Депрессорные свойства составов были установлены по определению кинематической вязкости и температуры застывания нефтей. Установлено, что присутствие приготовленных составов в нефти способствует снижению вязкости и температуры застывания нефти НГДУ «Абшероннефть», соответственно, от 34.5 мм²/с и -15 °С до 28.84-31.72 мм²/с и -27.5-29.5 °С (депрессорный эффект 12.5-14.5 °С). В случае нефти НГДУ имени Н.Нариманова, соответственно, от 16.64 мм²/с и -20 °С до 10.66-14.42 мм²/с и -27-31 °С (депрессорный эффект 6-11 °С).

Таблица 4
Результаты определения депрессорных свойств нефтей составами

№ состава	Концентрация состава в нефти, мас. %	Кинематическая вязкость, мм ² /с	T _{Заст.состав}	ΔT, °С
Нефть НГДУ «Абшероннефть» ПО «Азнефть»				
1	0.01	30.10	-28	13
	0.02	31.35	-29	14
2	0.01	28.84	-27.5	12.5
	0.02	31.90	-28	13
3	0.01	29.47	-28.5	13.5
	0.02	30.72	-29	14
4	0.01	30.73	-28	13
	0.02	31.72	-29.5	14.5
Нефть НГДУ имени Н.Нариманова ПО «Азнефть»				
1	0.01	12.0	-27.0	7
	0.02	12.54	-29	9
2	0.01	12.54	-27	7
	0.02	13.8	-28	8
3	0.01	10.66	-30	10
	0.02	10.66	-31	11
4	0.01	13.2	-26	6
	0.02	14.42	-28	8

Литература

1. Н.М.Шерстнев, Л.М.Гурвич, И.Г.Булина. Применение композиций ПАВ при эксплуатации скважин. М.: Недра, 1988.
2. Химические методы борьбы с отложениями парафинов: Нефтепромысловое дело. Обзор зарубежной литературы. М.: ВНИИОЭНГ, 1991.
3. А.В.Шарифуллин, В.Н.Шарифуллин. Композиционные составы для процессов удаления и ингибирования асфальтено-смоло-парафиновых отложений. Монография. Казань: КГТУ, 2010.
4. Н.Шенфельд. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М.: Химия, 1982.
5. Р.К.Ишкаев, Р.Н.Файзуллин, В.Г.Козин и др. Состав для удаления асфальтено-смолопарафиновых отложений. Патент РФ № 2163916, 2001.
6. О.А.Варнавская, Л.К.Хватова, Н.А.Лебедев и др. Состав для разрушения эмульсий, защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии и асфальтено-смолопарафиновых отложений. Патент РФ № 2140961, 1999.
7. И.В.Прозорова, В.Г.Бондалетов, М.А.Копытов и др. Депрессорная присадка комплексного действия. Патент РФ № 2285034, 2006.

References

1. N.M.Sherstnev, L.M.Gurvich, I.G.Bulina. The use of surfactant composition for well treatment. M.: Nedra, 1988.
2. Himicheskie metodyi borbyi s otlozheniyami parafinov: Neftepromyislovoe delo. Obzor zarubezhnoy literaturyi. M.: VNIIOENG, 1991.
3. A.V.Sharifullin, V.N.Sharifullin. Kompozitsionnyie sostavyi dlya protsessov udaleniya i ingibirovaniya asfalteno-smolo-parafinovyyih otlozheniy. Monografiya. Kazan: KGTU, 2010.
4. N.Shenfeld. Surfactants based on ethylene oxide. M.: Khimiya, 1982.
5. R.K.Ishkaev, R.N.Fajzullin, V.G.Kozin, et al. Composition for removing asphaltene-resin- paraffin deposits. RU Patent No. 2163916, 2001.
6. O.A.Varnavskaja, L.K.Khvatova, N.A.Lebedev, et al. Method of destructing water-in-oil emulsions, protection of oil field equipment from corrosion, and asphaltene-resin-paraffine deposits. RU Patent No. 2140961, 1999.
7. I.V.Prozorova, V.G.Bondaletov, M.A.Kopytov, et al. Various-destination depressant. RU Patent No. 2285034, 2006.

Удаление асфальтосмолопарафиновых отложений различных месторождений

К.И.Матиев¹, А.Д.Ага-заде¹, С.С.Келдибаева²

¹НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан,

²АО «КазНИПИМунайгаз», Актау, Казахстан

Реферат

Разработан состав для удаления АСПО, включающий углеводородный растворитель и присадку. В качестве присадки он содержит блок сополимер этилен-и пропиленоксида на основе глицерина – лапролы с молекулярной массой 3600±600. Эффективность действия составов определено на образцах АСПО различных месторождений (НГДУ «Абшеронефть», УНП «Мурадханлы», НГДУ имени Н.Нариманова и ПУ «Жетыбаймунайгаз»). Эффективность удаления АСПО различных месторождений с полученными составами очень высокая. Депрессорные свойства составов были установлены по определению кинематической вязкости и температуры застывания нефтей. Установлено, что присутствие приготовленных составов в нефти способствует снижению вязкости и температуры застывания нефти НГДУ «Абшеронефть», НГДУ имени Н.Нариманова, а также происходит модификация реологии нефти месторождения «Узень» от псевдопластического течения к ньютоновскому.

Ключевые слова: асфальтосмолопарафиновые отложения, состав, лапрол, эффективность удаления, депрессорный эффект, кинематическая вязкость, температура застывания.

Müxtəlif yataqların asfalt-qətran-parafin çöküntülərindən təmizlənməsi

K.İ.Mətiyev, A.D.Ağa-zadə, S.S.Keldibayeva

«Neftqazəlmətdəqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan,

«QazNİPİMunayQaz» SC, Aktau, Qazahstan

Xülasə

AQPÇ-nin təmizlənməsi üçün özündə karbohidrogen həlledicisi və aşqar birləşdirən tərkib işlənmişdir. Tərkib aşqar kimi sopolimer etilen və qliserin əsaslı propilenoksid blokundan ibarətdir – molekulyar kütləsi 3600-600 olan laprollar. Tərkiblərin təsirinin effektivliyi müxtəlif yataqların («Abşeronneft» NQÇİ, «Muradxanlı» İNM, N.Nərimanov adına NQÇİ və «Jətibaymunayqaz» İİ) AQPÇ nümunələrində müəyyən olunmuşdur. Alınmış tərkiblər ilə müxtəlif yataqların AQPÇ-dən təmizlənməsinin effektivliyi olduqca yüksəkdir. Tərkiblərin depressor xassələri neftlərin kinematik özlülüyünün və donma temperaturunun müəyyənləşdirilməsi üzrə təyin edilmişdir. Təyin edilmişdir ki, hazırlanmış tərkiblərin neftdə olması «Abşeronneft» NQÇİ, N.Nərimanov adına NQÇİ neftinin özlülüyünün və donma temperaturunun aşağı düşməsinə səbəb olur, həmçinin Uzen yatağı neftinin reologiyasının pсевдопластик axından Nyutona doğru modifikasiyası baş verir.

Açar sözlər: asfalt-qətran-parafin çöküntüləri, tərkib, laprol, təmizlənmə effektivliyi, depressor effekt, kinematik özlülük, donma temperaturu.