

УДК 544.422: 544.461

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ (АСПО) В РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМАХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИ УДАЛЕНИИ ОТЛОЖЕНИЙ

Иванова И.К.

ФГБУН «Институт проблем нефти и газа СО РАН», Якутск, e-mail: iva-izabella@yandex.ru

В работе приведены результаты оценки эффективности растворения асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), образующихся в нефтяном оборудовании на Иреляхском газонефтяном месторождении Республики Саха (Якутия) в газовом конденсате, гексане и гексан-бензольной смеси при температурах эксплуатации скважины. Установлено, что для удаления АСПО при низких температурах наиболее эффективными являются алифатико-ароматические растворители.

Ключевые слова: асфальтосмолопарафиновые отложения, газовый конденсат, эффективные растворители, пластовые температуры, порядок и константа скорости реакции, диффузионный и кинетический режим

INVESTIGATION OF THE ASPHALTENE-RESIN-PARAFFIN DEPOSITS DISSOLUTION PROCESSES IN THE DIFFERENT HYDROCARBON SYSTEMS TO DETERMINE THEIR EFFICIENCY FOR ELIMINATION OF DEPOSITS

Ivanova I.K.

Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk, e-mail: iva-izabella@yandex.ru

The paper considers the results of the effectiveness evaluation of dissolution of the asphaltene-resin-paraffin deposits (ARPD) formed in the oil equipment of the Irelyakh gas and oil field of the Republic of Sakha (Yakutia) in gas condensate, hexane and hexane – benzene mixture at the well operation temperatures. It was established that the most effective solvents to remove the ARPD at low temperatures are aliphatic- aromatic one.

Keywords: asphaltene-resin-paraffin deposits, gas condensate, effective solvents, reservoir temperature, order and reaction rate constant, diffusion and the kinetic regime

Проблема образования АСПО на Иреляхском газонефтяном месторождении РС (Я) возникла с момента его эксплуатации в 1992 г. Это можно объяснить тем, что рассматриваемое месторождение расположено в зоне сплошного распространения многолетнемерзлых пород, поэтому, для продуктивных горизонтов присущи регионально прослеженные низкие пластовые температуры (10-15 °С) и аномально низкие пластовые давления. Перечисленные факторы в сочетании с метаново-нафтеновым составом флюидов [1] приводят к интенсивному протеканию процессов кристаллизации и коагуляции АСПО непосредственно в пласте, в его призабойной зоне (ПЗ) и на поверхности нефтепромыслового оборудования.

Известно [2–6], что наибольшей эффективностью при удалении АСПО обладают углеводородные (УВ) растворители, представляющие собой композиции алифатических и ароматических УВ. Поскольку такое сочетание компонентов соответствует составу АСПО и является наиболее выгодным для их растворения. Основное назначение обработок ПЗ с использованием таких растворителей это разрушение водонефтяных эмульсий в призабойной зоне пласта (ПЗП) и удаление АСПО. Следует отметить, что

большинство УВ растворителей (газовый бензин, ароматические УВ, нефтяные дистилляты и т.д.) растворяют АСПО и не выделяют их после охлаждения раствора.

В настоящий момент на Иреляхском месторождении, для ликвидации последствий образования АСПО в лифт насосно-компрессорных труб (НКТ) каждый год закачивается около 300 м³ газового конденсата, добываемого там же, однако полностью очистить оборудование от отложений не удается. Причем, для удаления АСПО в осенне-зимний сезон работы необходим большой объем конденсата по сравнению с весенне-летним периодом [7].

Таким образом, **целью исследования** является изучение процесса растворения АСПО при низких температурах в газовом конденсате, а также в различных УВ реагентах и определения наиболее эффективного растворителя АСПО.

Экспериментальная часть. В экспериментах использовали АСПО (Иреляхском ГНМ), образующиеся на поверхностях НКТ. Поскольку температура поверхности НКТ в осенне- зимний период составляет не более 10 °С, а весной и летом не превышает 25 °С – эксперименты были проведены при этих температурах. Групповой состав АСПО определен адсорбционным методом

по Маркусону [8], установлено, что исследуемое АСПО относится к парафиновому типу (тип ПЗ) [7]. В качестве растворителей АСПО были изучены: газовый конденсат [7], гексан, как модель легкой фракции конденсата и композиционная алифатико-ароматическая смесь, состоящая из гексана и бензола (ГБС) в соотношении 1:1.

Оценку эффективности растворителей производили двумя способами: методом НИИ «Нефтепромхим» – «методом корзинок» [9] и по результатам кинетических исследований. «Методом корзинок» эффективность реагента оценивалась по изменению массы отложений при их контакте с растворителями, время контакта – 4 ч, статические условия. По результатам исследования были определены следующие характеристики растворителя:

– Способность растворителя разрушать АСПО на более мелкие фрагменты. Это

диспергирующая способность растворителя. Этот показатель должен быть оптимальным, так как при очень высокой диспергирующей способности растворителя существует вероятность образования фрагментов АСПО, которые могут забивать коллектор ПЗ.

– Способность растворителя образовывать с компонентами АСПО истинный раствор. Это растворяющая способность растворителя. Значение этого показателя должно быть как можно большим.

– Способности растворителя одновременно растворять и разрушать компоненты АСПО. Это так называемая моющая способность растворителя. Этот показатель можно считать универсальным. Чем выше эта величина, тем выше эффективность растворителя.

Результаты определения диспергирующей, растворяющей и моющей способности растворителей, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Диспергирующая, растворяющая и моющая способности УВ растворителей, % мас.

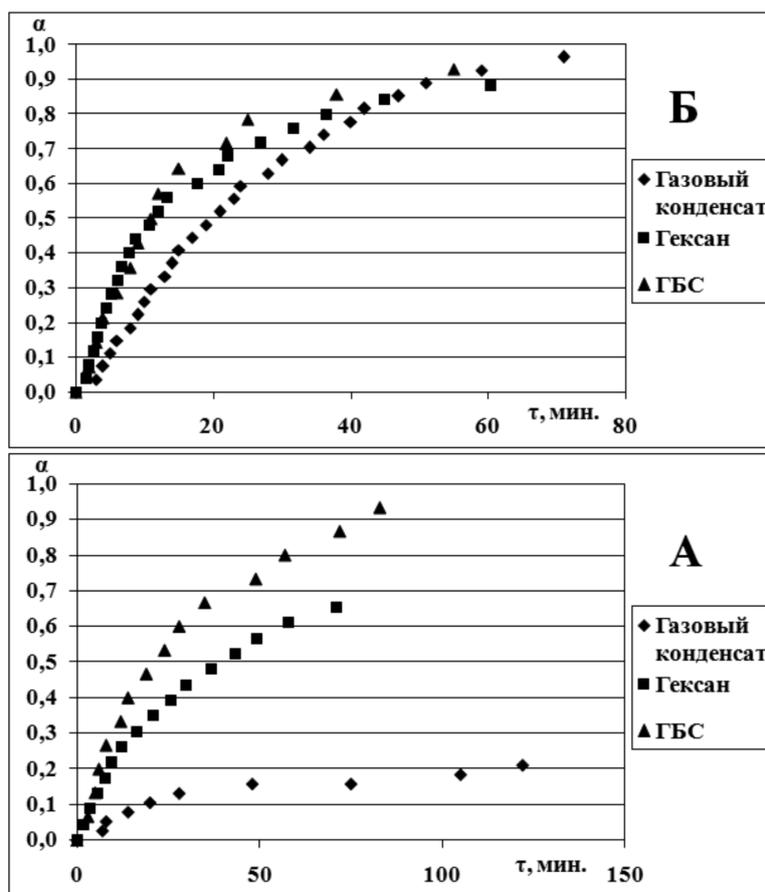
Растворитель	t °С	Способность, % мас.		
		Диспергирующая	Растворяющая	Моющая
Газовый конденсат	10	15	23	38
	25	10	53	63
Гексан	10	15	72	87
	25	11	86	97
Гексан+Бензол=1:1	10	20	80	100
	25	7	93	100

Установлено, что применение газового конденсата при любых температурах является не лучшим выбором для удаления отложений с поверхности нефтепромыслового оборудования. Наиболее эффективно разрушают структуру парафинистого АСПО гексан и ГБС, т.к. в состав этих реагентов входят низкокипящие алифатические УВ, которые являются неплохими растворителями парафиновых УВ. Следует отметить, что при повышении температуры растворяющая способность всех реагентов увеличивается, тогда как диспергирующая – уменьшается. Видно, что композиционный алифатико-ароматического растворитель лучше всего подходит для удаления парафинистого АСПО в условиях низких пластовых температур.

Исследование кинетики растворения АСПО в вышеуказанных УВ проводилось гравиметрически в статических условиях при температурах 10 и 25 °С. В работах [10-12] показана возможность применения топахимической модели для описания кинетики растворения тяжелых нефтяных отложений. С использованием этой мето-

дики определены лимитирующие стадии процессов растворения (n), константы скоростей растворения (K), время за которое половина количества АСПО перейдет в раствор ($\tau_{1/2}$) и рассчитаны эффективные энергии активации (E_a) разрушения АСПО в исследуемых УВ системах (табл. 2).

На рисунке в координатах степень растворения (α) – время (τ) представлены полученные кинетические кривые растворения АСПО в УВ растворителях при различных температурах. Видно, что скорость растворения АСПО в газовом конденсате, по сравнению с гексаном и ГБС, существенно зависит от температуры. Анализ формы полученных кривых показал, что растворение АСПО в исследуемых растворителях относится к классу реакций с максимальной начальной скоростью. В случае гексана и ГБС это можно объяснить достаточно высокой химической активностью растворителя, а в случае газового конденсата – влиянием температуры. Однако с повышением степени растворения скорость процесса плавно снижается.



Кинетические кривые растворения АСПО в газовом конденсате, гексане и ГБС при 10 (А) и 25°С (Б)

В табл. 2 отражены константы скоростей, найденные по формуле Саковича, значения $\tau_{1/2}$ и эффективная энергия активации разрушения АСПО в газоконденсате, гексане и ГБС.

Таблица 2

Константы скоростей, $\tau_{1/2}$ и энергия активации растворения АСПО в конденсате, ГБС и гексане

Модель системы		K , мин ⁻¹	n	$\tau_{1/2}$, мин	E_a , кДж/моль
Образец	t , °С				
АСПО + Газовый конденсат	10	$8,45 \times 10^{-5}$	$0,50 \pm 0,04$	—	292,60
	25	$4,42 \times 10^{-2}$	$1,25 \pm 0,08$	15,68	
АСПО + ГБС	10	$3,10 \times 10^{-2}$	$0,99 \pm 0,07$	22,36	31,64
	25	$6,10 \times 10^{-2}$	$1,05 \pm 0,13$	11,36	
АСПО + Гексан	10	$1,61 \times 10^{-2}$	$0,84 \pm 0,04$	—	51,93
	25	$4,89 \times 10^{-2}$	$0,97 \pm 0,03$	12,60	

Видно, что процесс разрушения АСПО в газовом конденсате и в гексане, как модели легкой фракции конденсата, протекает в диффузионной области ($n < 1$), поэтому в осенне-зимний период эксплуатации скважин добиться полного удаления АСПО с поверхности нефтедобывающего оборудова-

ния, используя в качестве растворителей эти реагенты, практически невозможно. Но, при нагреве этих растворителей до 25 °С процесс начинает протекать как реакция первого порядка. Т.е. при повышении температуры происходит интенсификация диффузионных процессов, и скорость физико-

химического взаимодействия компонентов АСПО с растворителем становится соизмеримой со скоростью их диффузии. В ГБС процесс растворения АСПО при разных температурах протекает как реакция первого порядка. Константа скорости растворения АСПО в газовом конденсате при повышенной температуры возрастает на три порядка, а скорость растворения АСПО в ГБС и гексане тоже увеличивается, но незначительно, в пределах одного порядка. Константы скоростей растворения АСПО в ГБС при 10 °С и в нагретом конденсате и гексане, практически совпадают. Невысокое значение $\tau_{1/2}$ растворения АСПО в ГБС, также указывает на возможность эффективного применения ГБС для удаления АСПО при низких температурах. Кроме этого, процесс растворения АСПО парафинистого типа в ГБС характеризуется более низким значением эффективной энергии активации по сравнению с остальными растворителями.

Заключение

Таким образом, установлено, что применение газового конденсата или его легкой фракции для удаления отложений с поверхности нефтепромыслового оборудования в осенне-зимний период работы скважин на Иреляхском месторождении, является неэффективным, т.к. процесс растворения АСПО в этих реагентах лимитируется диффузией. Но и от обработок горячими растворителями, также следует воздержаться, поскольку такие процедуры приводят к перекристаллизации парафина и как следствие к образованию еще более труднорастворимых отложений. Весной и летом эффективность очистки оборудования этими растворителями несколько возрастает. Но, нами было показано, что в составе конденсата доминируют насыщенные УВ [7], а ароматические находятся в подчиненных количествах, что обуславливает низкую растворимость асфальто-смолистых веществ в конденсате и его легком дистилляте, что делает их использование не перспективным. Как показали результаты кинетических исследований, процесс растворения АСПО в алифатико-ароматическом растворителе имеет первый порядок, небольшое значение $\tau_{1/2}$ и характеризуется низкой эффективной энергией активации, а по методу «Нефтепромхим» моющая способность композита при сезонных температурах эксплуатации скважины достигает 100 % мас. Перечисленные факторы

говорят в пользу применения композиционных растворителей для удаления АСПО парафинистого типа на скважинах Иреляхского месторождения, как в холодное, так и в теплое время года. Следовательно, максимальный технический и, соответственно, экономический эффект при применении газового конденсата, в качестве растворителя АСПО на Иреляхском месторождении, может быть достигнут подбором и разработкой композиционного состава на основе конденсата или прямогонных нефтяных фракций с добавлением ароматических присадок.

Список литературы

1. Чалая О.Н., Зуева И.Н., Каширцев В.А., Трущелева Г.С., Лифшиц С.Х. Состав и свойства нефтей Иреляхского месторождения // материалы конференции: Физико-технические проблемы добычи, транспорта и переработки нефти и газа в северных регионах. – Якутск, ЯФ Изд-ва СО РАН, 2002. – С. 201-207.
2. Разработка нефтяных месторождений: Издание в 4-х т. / Под ред. Я.И. Хисамутдинова и Г.З. Ибрагимова. – М.: ВНИИОЭНГ, 1994. – Т.2: эксплуатация добывающих и нагнетательных скважин. – 287 с.
3. Химические реагенты в добыче и транспорте нефти: Справочник / Д.Л. Рахманкулов, С.С. Злотский, В.И. Мархасин, О.В. Пешкин, В.Я. Щекотурова, Б.Н. Мастобаев. – М.: Химия, 1987. – 144 с.
4. Орлов Г.А., Кендис М.Ш., Глушенко В.Н. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче. – М.: Недра, 1991. – 224 с.
5. Мамедов Т.М. Добыча нефти с применением углеводородных растворителей. – М.: Недра, 1984. – 152 с.
6. King S.R., Contey C.R. Natural solvents on paraffin and asphaltene problems // JPT. – 1996. – Vol. 48. – №8. – P. 723–724.
7. Иванова И.К., Шиц Е.Ю. Использование газового конденсата для борьбы с органическими отложениями в условиях аномально низких пластовых температур // Нефтяное хозяйство, 2009. – №12. – С. 99-101.
8. Рыбак М.С. Анализ нефти и нефтепродуктов. – М.: ГНТИНГТЛ, 1962. – 888 с.
9. Эффективность применения растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений в добыче нефти / С.Н. Головкин, Ю.В. Шамрай, В.И. Гусев, С.Ф. Люшин и др. – М., 1984. – 85 с. – (Обзор.информ. / ВНИИОЭНГ. Сер. «Нефтепромысловое дело»).
10. Иванова И.К., Шиц Е.Ю. Кинетические параметры процесса растворения асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) в некоторых углеводородных растворителях // Химия в интересах устойчивого развития, 2010. – №6. – Т. 18 – С.735–739.
11. Иванова И.К., Рыкунов А.А. Изучение процесса растворения асфальтосмолопарафиновых отложений с позиций формальной кинетики // Нефтяное хозяйство, 2010. – №11. – С. 108–110.
12. Иванова И.К., Рыкунов А.А. Шиц Е.Ю. Применение уравнения Ерофеева-Колмогорова для описания кинетики растворения асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) // Руды и металлы, 2011. – №3, 4. – С. 73–74.