

УДК 66.061.1

АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАПАДНОГО КАЗАХСТАНА И КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ИХ УДАЛЕНИЯ

Г.И. Бойко, Н.П. Любченко, Г.С. Айткалиева, Р.Г. Сармурзина, У.С. Карабалин, Д.С. Тиесов, Г.А. Букаева

Созданы новые композиционные составы для удаления и растворения асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) месторождений Узень и Каражанбас. Осуществлен анализ структурно-группового состава АСПО и оценена растворяющая способность бинарных систем растворителей, содержащих прямогонный бензин и о-ксилол. В качестве активного компонента использован атактический полипропилен в количестве от 0,1 до 0,5% масс.

Подбор растворяющих составов АСПО и оценка их эффективности осуществлены в динамическом и статическом режимах.

Выявлено, что созданные композиционные системы обеспечивают полное разрушение и растворение АСПО, и наилучшим отмывающим, растворяющим и удаляющим эффектом обладает состав, содержащий 50% масс. о-ксилола, 50% масс. прямогонного бензина и 0,5% масс. атактического полипропилена (АПП). При использовании данной растворяющей композиции наблюдается максимальное увеличение насыщения растворителей высокомолекулярными соединениями АСПО.

Ключевые слова: асфальтосмолопарафиновые отложения, удалители, растворители, атактический полипропилен, тяжелая нефть.

В настоящее время в переработку поступают тяжелые нефти [1], которые насыщены высокоплавкими парафиновыми углеводородами, смолистыми и асфальтеновыми компонентами. По оценке Международного энергетического агентства (МЭА), тяжелая нефть представляет, по крайней мере, половину извлекаемых ресурсов нефти в мире [2]. Тяжелая нефть определяется как нефть, которая имеет плотность, равную или ниже 20 API.

Процессы добычи такой нефти серьезно осложнены формированием органических отложений, которые являются причинами снижения эффективности функционирования и появления технологических проблем в основных подсистемах единой нефтедобывающей системы: продуктивном пласте, призабойной зоне скважины, системе нефтесбора [3, 4].

Считается [3], что на интенсивность вы-

падения отложений влияют многие факторы, но основным является групповой химический состав нефти, а именно, количественное содержание в ней высокомолекулярных соединений, прежде всего парафинов, смол и асфальтенов, которые определяют характер процессов структурообразования в нефтяной системе, причем не только их количественное содержание, но и состав, строение и взаимное соотношение [5, 6]. Последнее определяет характер взаимодействия высокомолекулярных компонентов нефти и при пониженных температурах, т.е. в условиях, когда возрастают силы межмолекулярного взаимодействия между отдельными компонентами.

Успешному решению проблемы формирования органических отложений препятствует ряд факторов природного и техногенного характера. Исследование

влияния техногенных условий эксплуатации нефтяных залежей на проблему формирования органических отложений является основой разработки и развития технологических решений, направленных на предупреждение и удаление отложений [3].

Наиболее эффективным способом борьбы с проблемой парафиноотложений является предотвращение их возникновения.

С целью прогнозирования эффектив-

ности обработки нефти ингибиторами АСПО были определены физико-химические свойства образцов нефти различных месторождений Казахстана. В качестве объектов исследования были взяты АСПО месторождений Узень и Каражанбас.

С использованием методов экстракции и жидкостной хроматографии АСПО разделены на механические примеси, асфальтены, парафины и силикагелевые смолы [7, 8]. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1. Состав и тип АСПО месторождений Казахстана

Место отбора проб АСПО	Состав, % масс.				Тип АСПО	Тпл, °С
	мех. примеси	асфальтены (А)	смолы (С)	парафины (П)		
м. Узень, НГДУ-4, скв. 253	42,90	5,42	11,68	40,00	П	70
м. Узень, ГУ-43, скв.4572	20,50	2,00	37,60	39,90	С	77
м. Каражанбас	57,21	20,80	9,90	12,09	А	85

Примечание: П – парафиновый тип отложений; А – асфальтеновый тип отложений; С – смолистый тип отложений.

Групповой состав асфальтосмолопарафиновых отложений существенно различается. Основу АСПО м. Узень составляют парафиновые углеводороды. Высокое содержание асфальтеновых углеводородов характерно для АСПО м. Каражанбас.

В зависимости от количества минеральных примесей в АСПО [9], отложения разделяются на три вида: с малым, средним и повышенным содержанием минеральных примесей. Согласно результатам табл. 1, данные АСПО были отнесены к типу с повышенным содержанием механических примесей.

Одной из важнейших характеристик АСПО является температура плавления, которая характеризует подвижность отложения, и она необходима для изучения высокотемпературного растворения АСПО в растворяющих составах. Для определения температурных характеристик АСПО применили метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Анализ данных табл. 1 свидетельствует о том, что по температурам плавления АСПО, извлеченные из скважин, значительно различаются. Наибольшей термической стабильностью характеризуется АСПО м. Каражанбас, что обусловлено значительным содержанием в данном АСПО высокомолекулярных смол и асфальтенов. Был сделан вывод, что при подборе оптимального растворяющего состава для АСПО м. Каражанбас рекомендуется поддерживать температуру в пределах 75–85°С.

При выборе депрессорных присадок и ингибиторов АСПО обычно руководствуются наличием следующих характерных признаков [10]:

- парафинообразные линейные алкильные цепи, кристаллизующиеся совместно с парафинами нефти;
- полярные группы, блокирующие совместную кристаллизацию;
- макромолекулярные цепи, создаю-

щие пространственные затруднения при совместной кристаллизации, что приводит к образованию мелких кристаллов;

– большая молекулярная масса по сравнению с высокомолекулярными соединениями нефти;

– температура застывания выше температуры объемной кристаллизации парафинов.

Из литературных источников известно [11], что в качестве растворителей АСПО используются как индивидуальные растворители, так и композиционные составы на их основе, состоящие из алканов и ароматических углеводородов. Эти данные можно объяснить благоприятной сольватацией АСПО растворителем, протекающей на молекулярном уровне.

С целью увеличения действия растворителей и удалителей АСПО предложены композиции, содержащие растворители и различные поверхностно-активные вещества [12].

В данной работе для удаления и рас-

творения «реальных» асфальтосмолопарафиновых отложений были изучены растворяющие композиции, содержащие в качестве активного компонента атактический полипропилен (АПП). Атактический полипропилен является технологическим отходом производства. Среди полиолефинов АПП является наиболее реакционноспособным полимером, который легко подвергается химической модификации.

Подбор растворяющих составов АСПО и оценка их эффективности осуществлены в динамическом и статическом режимах.

Эффективность композиций в качестве растворителей АСПО оценивали в динамическом режиме по методике выполнения измерений [13].

В табл. 2 приведены сравнительные результаты эффективности бинарных растворителей для удаления АСПО в пробе скважины № 4572 м. Узень в динамическом режиме с добавлением активного компонента АПП в количестве 0,5%.

Таблица 2. Эффективность разрушающих и растворяющих композиций АСПО

№	Растворители и их соотношение, % масс.		Моющая способность, %	Диспергирующая способность, %	Растворяющая способность, %
	бензин	о-ксилол			
1	0	100	95,00	86,50	8,50
2	10	90	45,16	70,16	-
3	20	80	54,95	41,95	13,95
4	30	70	61,77	42,38	19,39
5	40	60	63,79	44,20	19,59
6	50	50	95,15	35,44	59,71
7	60	40	92,70	49,38	43,32
8	70	30	99,08	53,78	45,30
9	80	20	91,82	56,34	35,48
10	90	10	90,50	61,10	39,40
11	100	0	94,80	92,30	2,50

$$W(\text{АПП}) = 0,5\%, \rho(\text{о-ксилол}) = 0,881 \text{ г/см}^3, \rho(\text{бензин}) = 0,745 \text{ г/см}^3, m(\text{смеси}) = 20 \text{ г}$$

Моющую способность композиций исследовали на вклад двух составляющих: диспергирующей и растворяющей способностей. При равенстве моющей и растворяющей способностей композиция является универсальной и пригодна для промывки насосно-компрессорных труб

(НКТ), для обработки призабойной зоны пласта (ПЗП). При преобладании растворяющей способности композиция эффективна при использовании в динамическом режиме.

В табл. 3 представлены сведения, определяющие оптимальное содержание

АПП в композиции [14]. Изучения проведены в динамическом режиме на АСПО

скважины № 4572 м. Узень при температуре 20°C.

Таблица 3. Зависимость эффективности разрушающей и растворяющей композиции «бензин – о-ксилол» (соотношение 50:50) от концентрации АПП

	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7
Моющая эффективность, %	85,06	90,47	92,24	93,82	100,00	100,00
Диспергирующая эффективность, %	39,08	43,05	44,63	47,73	35,44	34,60
Растворяющая эффективность, %	45,98	47,42	47,61	46,09	64,56	65,40

Данные табл. 3 свидетельствуют, что оптимальная разрушающая и растворяю-

щая способность характерны для композиции при содержании АПП 0,5% масс.

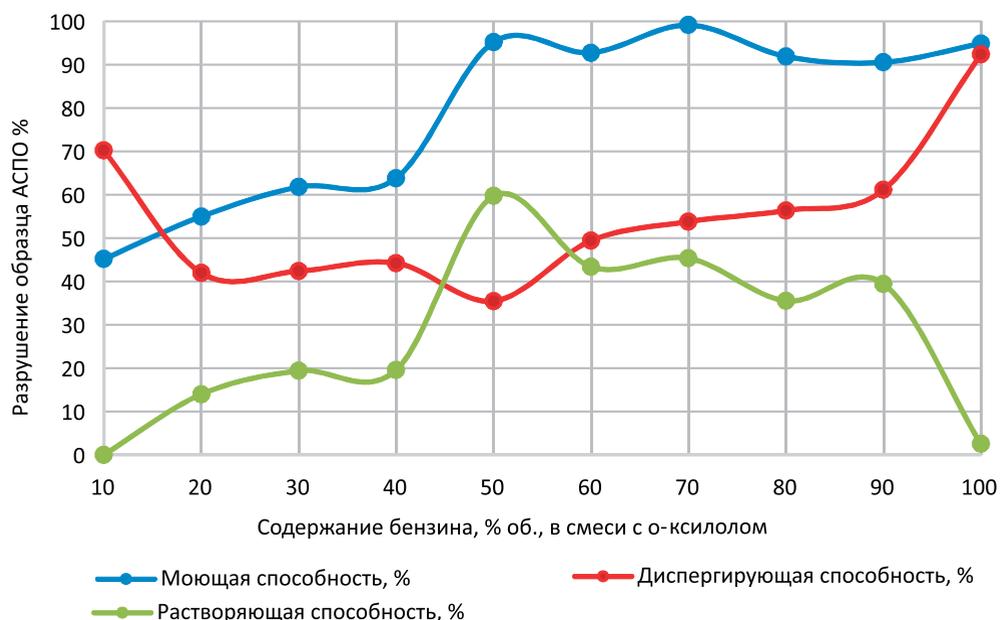


Рисунок 1. График эффективности бинарных растворителей АСПО (с АПП 0,5%)

График эффективности созданных композиционных составов на разрушение АСПО пробы скв. 253 м. Узень представлен на рис. 1. Согласно методике, исследования осуществлялись в течение 1 часа и при температуре 20°C. Анализ рис. 1 позволяет сделать заключение о том, что эффективность растворяющей композиции для АСПО м. Каражанбас зависит от соотношения «бензин – о-ксилол» в ее составе. При оптимальном

соотношении растворяющего состава, содержащего 50% масс. о-ксилола и 50% масс. бензина, моющая способность составила 100%, а растворяющая – 64,56%. Согласно классификации [15], растворитель относится к высокоэффективному, и его рекомендуется использовать на промысле.

Результаты по разработке эффективного растворяющего состава для АСПО м. Каражанбас приведены в табл. 4.

Таблица 4. Эффективность растворяющего состава для АСПО

№	Растворители и их соотношение, % масс.		Моющая способность, %	Диспергирующая способность, %	Растворяющая способность, %
	бензин	о-ксилол			
1	0	100	100,00	36,48	63,52
2	10	90	100,00	25,67	74,33
3	20	80	100,00	19,39	80,61
4	30	70	100,00	15,62	84,38
5	40	60	100,00	41,24	58,76
6	50	50	100,00	42,33	57,67
7	60	40	100,00	22,11	77,89
8	70	30	100,00	63,95	36,05
9	80	20	65,55	14,05	51,50
10	90	10	63,42	9,86	53,56
11	100	0	61,82	8,20	53,02

$W(\text{АПП}) = 0,5\%$, $\rho(\text{о-ксилол}) = 0,881 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{бензин}) = 0,745 \text{ г/см}^3$, $m(\text{смеси}) = 20 \text{ г}$

Из табл. 4 следует, что композиции 1–8 обладают максимальной моющей способностью (100%), которая включает параллельно протекающие процессы растворения и диспергирования.

Высокая эффективность растворяющей композиции с высоким содержанием ароматических углеводородов обусловлена типом АСПО данного месторождения (содержание асфальтосмолистых компонентов > 30%).

Наилучший эффект растворения достигается композицией, состоящей из бензина и о-ксилола при их соотношении в смеси, равном 30 : 70, с добавкой АПП 0,5%. Отмечено, что осаждение диспергированных АСПО не происходит.

Анализ литературных источников свидетельствует о том, что лабораторные тесты растворителей рекомендуется проводить в статическом режиме, в котором разрушение испытуемого образца происходит при фиксированной температуре

20°C только за счет физико-химического воздействия растворителя. Рекомендуемый метод позволяет получить минимальную эффективность растворителя. Реальная эффективность при проведении работ на скважине будет выше за счет динамического режима промывки или подогрева растворителя [16].

В связи с этим были проведены работы по определению растворяющей, моющей и диспергирующей АСПО эффективности оптимальной растворяющей композиции, состоящей из о-ксилола и бензина при их соотношении в смеси, равном 50 : 50, с добавкой АПП (0,5% масс.), в стационарном режиме при температуре 20°C [17]. Испытания проводили по «методике корзинок», разработанной АНК «Башнефть». В качестве объекта исследований служили парафиноотложения проб скважины № 4572 м. Узень, имеющие смешанный тип. Результаты исследований представлены в табл. 5 и на рис. 2.

Таблица 5. Эффективность разрушения и растворения АСПО в статическом режиме

№	Время, мин	Моющая эффективность, %	Диспергирующая эффективность, %	Растворяющая эффективность, %
1	30	65,78	50,22	15,56
2	60	82,57	60,57	22,00
3	90	83,68	61,49	22,19
4	120	84,20	41,00	43,20
5	150	92,49	39,16	53,33
6	180	98,43	37,20	61,23
7	210	100,00	35,30	64,70

$W(\text{АПП})=0,5\%$, $\rho(\text{o-ксилол})=0,881 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{бензин})=0,745 \text{ г/см}^3$, $m(\text{смеси})=20 \text{ г}$

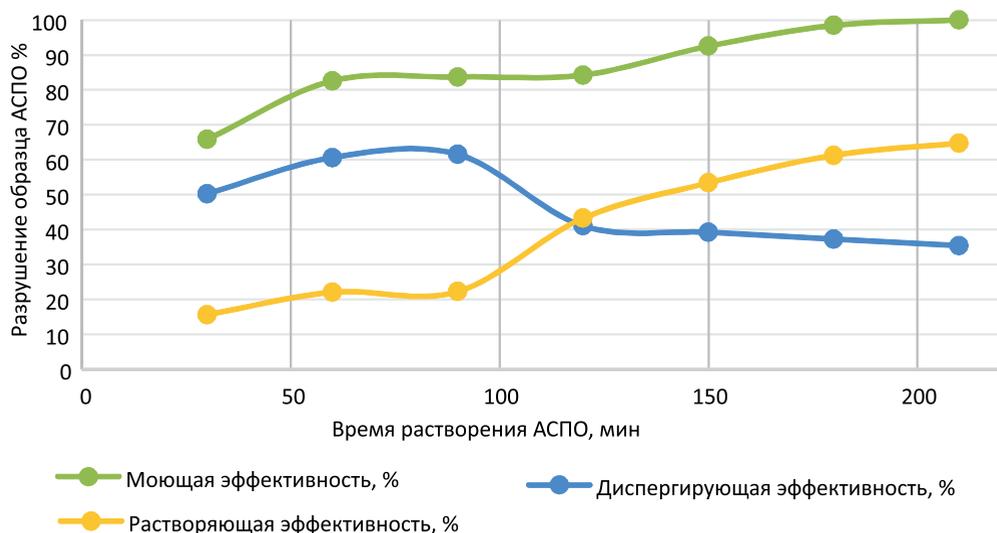


Рисунок 2. Эффективность разрушения и растворения АСПО в композиции (бензин : о-ксилол и АПП 0,5%) в статическом режиме

Из анализа рис. 2 следует, что оптимальным условием разрушения и растворения АСПО при температуре 20°C является время контакта АСПО с композиционным растворителем 180 мин. Таким образом, можно сделать вывод, что созданный композиционный состав можно применять и для промывки НКТ, и для обработки ПЗП [18].

В целях изучения эффективности растворяющих композиций в стацио-

нарном режиме определяли их способность удерживать во взвешенном состоянии высокомолекулярные соединения АСПО. Исследования степени насыщения композиции осуществляли согласно СТ-17-03-02 АНК «Башнефть».

Результаты по определению степени насыщения растворяющих композиций АСПО проб нефти скважины № 4572 м. Узень представлены в табл. 6.

Таблица 6. Результаты по определению степени насыщения растворяющих композиций АСПО м. Узень

Растворители и их соотношение, %масс.		C _n , %	Плотность, г/см ³
бензин	о-ксилол		
100	0	13,625	0,790
90	10	14,100	0,805
80	20	15,350	0,814
70	30	17,150	0,836
60	40	18,125	0,849
50	50	18,325	0,869
40	60	16,500	0,863
30	70	15,350	0,850
20	80	13,125	0,862
10	90	12,900	0,873

$W(\text{АПП})=0,5\%$, $\rho(\text{о-ксилол})=0,881 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{бензин})=0,745 \text{ г/см}^3$, $m(\text{смеси})=20 \text{ г}$

Из результатов табл. 6 следует, что степень насыщения растворителя АСПО для чистого бензина с добавлением 0,5% масс. АПП составляет 13,625%, и после ввода в систему о-ксилола степень насыщения растворителя увеличивается.

Из табл. 6 также можно сделать вывод о том, что наблюдается линейная зависимость между плотностью растворов и степенью насыщения их АСПО.

Максимальная степень насыщения и наивысшая плотность у раствора АСПО, содержащего «бензин : о-ксилол» при соотношении 50 : 50 с добавкой 0,5% масс. АПП.

Выводы

Таким образом, опираясь на изученный состав и строение АСПО месторождений Западного Казахстана, разработаны композиционные системы с содержанием модификатора в количестве 0,5% масс.

Впервые предложено использование атактического полипропилена в качестве модификатора. В качестве бинарных растворителей композиционных систем используется смесь прямогонного бензина и о-ксилола. Выявлено, что соотношение применяемых алифатического и ароматического растворителей в составе композиции обусловлены содержанием асфальтосмолистых компонентов и парафиновых углеводородов в изучаемом АСПО.

Из всех известных методов удаления и борьбы с асфальтосмолопарафиновыми отложениями использование химических реагентов заслуживает большего внимания и наиболее перспективно. Разработанные композиционные системы обладают высокой растворяющей и разрушающей АСПО эффективностью как в динамическом, так и в статическом режимах.

Список использованной литературы

1. Юдина Н.В., Прозорова И.В., Турфакина Л.М., Лоскутова Ю.В. Композиции для очистки нефтепромыслового оборудования от асфальтосмолопарафиновых отложений. – Химия в интересах устойчивого развития, 1999, №7, с. 315-319.
2. Martínez-Palou R., Mosqueira M., Zapata-Rendón B., Mar-Juárez E., Bernal-Huicochea C., Clavel-López J., Aburto J. Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. – Journal of Petroleum Science and Engineering, 2011, № 75, p. 274–282.

3. Гуторов А.Ю., Петрова Л.В. Механизм и условия образования асфальтосмолопарафиновых отложений в условиях завершающей стадии разработки нефтяных месторождений. – Нефтепромысловое дело, 2014, № 2, с. 23–26.

4. Иванова Л.В., Кошелев В.Н., Васечкин А.А., Буров Е.А., Примерова О.В. Особенности образования асфальтосмолопарафиновых отложений на поздней стадии разработки месторождений. – Труды РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2011, № 4 (265), с. 159–167.

5. Какюмов М.Ш., Тронов В.П., Гуськов И.А., Липаев А.А. Учет особенностей образования асфальтосмолопарафиновых отложений на поздней стадии разработки нефтяных месторождений. – Нефтяное хозяйство, 2006, № 3, с. 48–49.

6. Минеев Б.П., Болигатова О.В. Два вида парафина, выпадающего на подземном оборудовании скважин в процессе добычи нефти. – Нефтепромысловое дело, 2004, № 12, с. 41–43.

7. ГОСТ 10577–78. Нефтепродукты. Метод определения содержания механических примесей. – М., 1980.

8. ГОСТ 11851–85. Нефть. Метод определения парафина. – М., 1986.

9. Нелюбов Д.В., Важенин Д.А., Петелин А.Н. Асфальтосмолопарафиновые отложения Аганского месторождения. – Нефтепереработка и нефтехимия, 2012, № 4, с. 35–39.

10. Уэнг С.Л., Фламберг А., Кикабхай Г. Выбор оптимальной депрессорной присадки. – Нефтегазовые технологии, 1999, № 3, с. 90–92.

11. Гайле А.А., Зайченко Л.П., Сайфидинов Б.М., Колдобская Л.Л. Растворимость асфальтосмолопарафиновых отложений в сернистоароматическом экстракте дизельной фракции. – Нефтепереработка и нефтехимия, 2011, № 9, с. 3–4.

12. Акчурин В.А., Марьин В.И., Демахин А.Г. Химические методы удаления и предотвращения образования АСПО при добыче нефти. – Саратов, Изд-во ГОС УНЦ «Колледж», 2001, 140 с.

13. Герасимова Е.В., Ахметов Е.В., Десяткин А.А., Красильникова Ю.В. Лабораторная методика оценки эффективности растворителей асфальтосмолистых и парафиновых отложений. – Нефтегазовое дело, 2010, 10 с.

14. Бойко Г.И., Шайхутдинов Е.М., Любченко Н.П., Сармурзина Р.Г., Карабакин У.С., Маймаков Т.П. Композиция для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений нефти. – Инновационный патент № 29036, бюлл. № 10 от 15.10.2014 г.

15. Бойко Г.И., Любченко Н.П., Айткалиева Г.С., Ни Г.Ф., Алиев Э.Ф. Оценка эффективности отмыва и растворения АСПО месторождения Узень в динамическом и статическом режимах. – Труды Международной научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития геологического кластера: образование – наука – производство», Алматы, 2014, с. 475–478.

16. Иванова И.К., Рыкунов А.А. Расчет кинетических параметров процесса растворения асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) в алифатико-ароматическом растворителе. – Нефтегазовое дело, 2011, № 2, с. 242–247.

17. Бойко Г.И., Любченко Н.П., Шайхутдинов Е.М., Айткалиева Г.С., Байсарина С.С., Сармурзина Р.Г. Изучение состава АСПО нефти месторождения Узень и разработка эффективного растворяющего состава. – Труды Международного симпозиума «Современные проблемы высшего образования и науки в области химии и химической технологии», КазНУ, Алматы, 2013, 487с.

18. Турукалов М.Б. Критерии выбора эффективных углеводородных растворителей для удаления АСПО. – Автореф. дисс. канд. хим. наук, Краснодар, 2005.

БАТЫС ҚАЗАҚСТАН КЕНОРЫНДАРЫНЫҢ АСФАЛТ-ШАЙЫР-ПАРАФИН ҚАТПАРЛАРЫ ЖӘНЕ ОНЫ ЖОЮҒА АРНАЛҒАН ҚҰРАМДАР

**Г.И. Бойко, Н.П. Любченко, Г.С. Айткалиева, Р.Г. Сармурзина, У.С. Карабалин,
Д.С. Тиесов, Г.А. Букаева**

Түйіндеме

Өзен және Қаражанбас кен орындарының асфальт-шайырлы-парафинді қатпарларын (АШПҚ) жою және еріту үшін жаңа композициялық құрамдар жасалды. Асфальт-шайырлы-парафинді шөгінділердің құрылымдық-топтық құрамына талдау жасалды және бензин мен о-ксилолдан тұратын екілік еріткіш жүйелерінің қатпарларды еріту қабілеттілігі бағаланды. Белсенді компонент ретінде массаның 0,1-ден 0,5% -ға дейінгі мөлшердегі атактикалық полипропилен қолданылды.

АШПҚ еріткіш композицияларын таңдау және олардың тиімділігін бағалау динамикалық және статикалық режимдерде жүргізілді.

АШПҚ-ның толық ыдырауы және еруін қамтамасыз етеді, ең жақсы жуу, еріту мен жою тиімділігі құрамында 50% масс. о-ксилол, 50% масс. біріншілік айдау бензині және 0,5% масс. атактикалық полипропилен (АПП) еріткіш композициясы ие. Бұл еріткіш құрамын қолданған кезде жоғары молекулалық қосылыстармен еріткіш қанықтылығының максималды жоғарылауы байқалады.

ASPHALT-RESIN-PARAFFIN DEPOSITS OF THE WESTERN KAZAKHSTAN AND COMPOSITIONS FOR THEIR REMOVAL

**G.I. Boyko, N.P. Lyubchenko, G.S. Aytkaliyeva, R.G. Sarmurzina, U.S. Karabalin,
D.S. Tiyessov, G.A. Bukayeva**

Abstract

New composite mixtures have been created to remove and dissolve asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD) of the Uzen and Karazhanbas oilfields. The analysis of the structural-group composition of ARPD was carried out and the solvent capacity of binary solvent systems containing straight-run gasoline and o-xylene was evaluated. Atactic polypropylene in an amount of 0.1 - 0.5 mass. % was used as the active component.

The selection of ARPD solvent compositions and an assessment of their effectiveness were carried out in dynamic and static modes.

It was revealed that the created composite systems provide complete destruction and dissolution of the ARPD, the solvent composition containing 50 mass.% of the o-xylene, 50 mass.% of the straight-run gasoline and 0.5 mass.% of the atactic polypropylene (APP) has the best washing, dissolving and removing effect. When using this solvent composition, a maximum increase in solvent saturation with high molecular weight paraffin compounds is observed.

Информация об авторах

Бойко Галина Ильясовна – докт. хим. наук, профессор, Satbayev University, *g.boiko@satbayev.university*;

Любченко Нина Павловна – канд. хим. наук, доцент, Satbayev University, *amtek@bk.ru*;

Айткалиева Гульзат Сляшевна – PhD, сеньор-лектор, Satbayev University, *gulzat_slyashevna@mail.ru*;

Сармурзина Раушан Гайсиевна – докт. хим. наук, профессор, советник генерального директора Ассоциации «KAZENERGY»;

Карабалин Узакбай Сулейменович – докт. техн. наук, заместитель председателя Ассоциации «KAZENERGY»;

Тиесов Данияр Суиншликович – Председатель правления АО «Kazakhstan Petrochemical Industries»;

Букаева Гильдиян Адъяновна – сеньор- лектор, Satbayev University, +7 775 375 0318.