

**УГЛЕВОДОРОДНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ГЕКСАНА
ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ НЕФТИ
ИРЕЛЯХСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Иванова И.К., Шиц Е.Ю.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Определен групповой состав асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) Иреляхского месторождения и их растворимость в композиционных растворителях на основе гексана с присадками, состоящими из неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) и концентратов ароматических углеводородов. Результаты исследований показали, что наибольшей эффективностью обладают присадки Неонол АФ-9-10 и жидкие продукты пиролиза (ЖПП). Использование этих присадок позволяет повысить эффективность разрушения и растворения АСПО в 1,3 – 1,6 раза по сравнению с базовым растворителем. Показано, что увеличение концентрации индивидуальных присадок от 0,5 до 3 % ведет к снижению эффективностей моющих составов.

1. Введение

В настоящее время на территории Якутии в опытно-промышленной эксплуатации находятся нефтяные залежи Талаканского, Среднеботуобинского и Иреляхского месторождений Непско-Ботуобинской антеклизы. Эти газонефтяные месторождения расположены в зоне сплошного распространения многолетне-мерзлых пород, поэтому для продуктивных горизонтов присущи регионально прослеженные низкие пластовые температуры (10-15 °С) и аномально низкие пластовые давления. Нефти Непско-Ботуобинской антеклизы являются малосернистыми и имеют преимущественно метановый состав (41-73 %), повышенное содержание асфальтенов (до 11 %) и смол (до 43 %) [1]. В процессе эксплуатации нефтедобывающих скважин при понижении температуры и давления, сопровождающихся разгазированием нефти, происходит резкое снижение растворимости в ней парафинов, асфальтенов и смолистых веществ, что в сочетании с шероховатостью поверхностей стенок насосно-компрессорных труб (НКТ), ведет к интенсивному осаждению АСПО на поверхности добывающего оборудования и в призабойной зоне пласта (ПЗП). В результате происходит снижение притока жидкости к забою и повышение гидравлических сопротивлений скважин.

Негативные последствия образования АСПО обусловили разработку огромного количества способов борьбы с этим явлением: механических, термических, физических, химических и микробиологических [2,3]. Однако, применение тех или иных методов зависит от условий на конкретных месторождениях. Например, применение биотехнологических методов ограничивается высокими пластовыми давлениями, газовыми факторами, повышенным содержанием сероводорода в нефти и температурой выше 40... 50 °С. Магнитная обработка имеет свои требования к обрабатываемой среде, такие как жесткость и минерализация попутной воды, газовый фактор (до 200 м³/ м³) и т.д. Электрические методы имеют довольно сложное наземное оборудование для подачи электроэнергии в подземные нагревательные установки. Поэтому как в России, так и за рубежом, интенсивно проводятся исследования по изучению разрушения и удаления АСПО [4]. Из всех методов, как известно, наибольшей эффективностью при удалении АСПО обладают углеводородные растворители [4, 5, 6, 7]. Основное назначение обработок ПЗ с использованием растворителей – разрушение водонефтяных эмульсий в ПЗП и удаление АСПО. Как известно, большинство углеводородных растворителей (газовый бензин, ароматические углеводороды, нефтяные дистилляты и т.д.) хорошо разрушают водонефтяные эмульсии, а также растворяют АСПО, образующиеся в НКТ, и не выделяют их после охлаждения раствора.

Основным способом борьбы с АСПО на Иреляхском месторождении в настоящий момент является периодическая обработка коллектора холодным конденсатом. Но, как показал опыт работ, этот метод оказался малоэффективен для борьбы с органическими отложениями. Таким образом, наиболее приемлемым и подходящим способом борьбы с АСПО в условиях аномально низких пластовых давлений и температур может являться использование композиционных растворителей.

Цель исследования - оценить эффективность углеводородных растворителей на основе гексана для разрушения асфальтосмолопарафиновых отложений Иреляхского месторождения.

2. Объекты и методы исследований

Объектом исследования являются АСПО нефти Иреляхского месторождения, отобранные с поверхности НКТ.

2.1. Определение группового состава АСПО

В исследуемых АСПО было определено содержание основных групповых компонентов (углеводородов (УВ) + твердых парафинов, смол, асфальтенов и неорганической части). Деление АСПО на групповые компоненты является правомерным и в значительной мере отражает различия в растворимостях этих компонентов в растворителях, применяющихся в практике анализа остаточных нефтепродуктов, ближайших аналогов АСПО [8]. Поэтому исследования проводились с использованием адсорбционных методов анализа остаточных нефтепродуктов по Маркусону [9]. Результаты приведены в табл.1

2.2. Оценка эффективности углеводородных растворов при удалении АСПО

Оценка эффективностей действия растворителей с присадками производилась в статических условиях по методике НПО «Нефтепромхим» [10]. Образец АСПО нагревался до температуры размягчения, тщательно перемешивался и формировался в виде цилиндра 12×20 мм. Далее он охлаждался и помещался в заранее взвешенную корзиночку из латунной (стальной) сетки с размером ячейки 1,5×1,5 мм. Размер корзиночки 70×15×15 мм. Корзиночка с навеской АСПО взвешивалась помещалась в стеклянную герметичную ячейку, куда наливался изучаемый растворитель объемом 100 мл. Температура эксперимента 10 °С. По истечении 4 ч корзиночка с оставшейся неразрушенной частью АСПО вынималась и высушивалась до постоянного веса. Разрушившаяся, но нерастворившаяся часть АСПО, выпавшая из корзиночки в ячейку, отфильтровывалась, высушивалась до постоянного веса и взвешивалась.

Согласно вышеописанной методике оценка эффективности растворителя производилась по трем показателям:

1. Способности растворителя разрушать АСПО на более мелкие фрагменты. Это диспергирующая способность растворителя. Оценивается по

количеству АСПО, оставшемуся на фильтре, выраженному в процентах. Этот показатель должен быть оптимальным, так как при очень высокой диспергирующей способности растворителя существует вероятность образования фрагментов АСПО, которые могут забивать коллектор ПЗ.

2. Способности растворителя образовывать с компонентами АСПО истинный раствор. Это растворяющая способность растворителя. Оценивается по количеству АСПО перешедшему в раствор, выраженному в процентах. Значение этого показателя должно быть как можно большим.

3. Способности растворителя одновременно растворять и разрушать компоненты АСПО. Это так называемая моющая способность растворителя. Оценивается по разнице между АСПО, взятым на анализ, и остатком АСПО в корзиночке в % масс. Этот показатель можно считать универсальным. Чем выше эта величина, тем выше эффективность растворителя вообще.

3. Обсуждение результатов

В табл. 1 отражен групповой состав АСПО Иреляхского месторождения.

Таблица 1

Групповой состав асфальтосмолопарафиновых отложений

| Место отбора проб | Массовый состав, % | | | |
|--------------------------|--------------------|----------------------|---------------------|------------|
| | Асфальтены | Силика-гелевые смолы | УВ+твердые парафины | Мехпримеси |
| Иреляхское месторождение | 7,6 | 15,1 | 72,9 | 4,4 |

Из табл. 1 видно, что АСПО характеризуется высоким содержанием парафиновых УВ. Парафинистый тип отложений и как следствие – их невысокая полярность указывают на то, что основу композиции для разрушения структуры АСПО должны составлять низкокипящие алифатические УВ, в качестве которого был выбран гексан.

Оценка эффективности растворителей проводилась по комплексу показателей: диспергирующей, растворяющей и моющей способностей базовых

растворителей (гексана) и углеводородных растворов, состоящих из гексана и присадки (смеси присадок различного функционального назначения). В качестве присадки, усиливающей растворяющую и сольватирующую функцию базового растворителя изучались концентраты ароматических УВ - полиалкилбензольная смола (ПАБС) [11]; жидкие продукты пиролиза (ЖПП) [12]; этилбензольная фракция (ЭБФ) [13], бутилбензольная фракция (ББФ) [14]. В качестве присадки, обладающей детергентно-диспергирующими свойствами, изучалось выпускаемое отечественной промышленностью НПАВ, представляющее собой оксиэтилированный алкилфенол - Неонол АФ-9-10.

В первую очередь была исследована эффективность использования индивидуальных присадок при массовом содержании их в базовом растворителе от 0,5 до 3 %. Как показывают результаты исследований, наибольшей эффективностью обладают присадки ЖПП и Неонол АФ-9-10 (табл. 2).

Таблица 2

Экспериментальные данные растворимости АСПО
Иреляхского месторождения

| Присадка | | Дисперг. способность, % масс. | Остаток АСПО, % масс. | Раствор. способность, % масс. | Моющая способность, % масс. |
|------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Компоненты | Концентрация в растворителе, % масс. | | | | |
| Базовый растворитель: Гексан | | | | | |
| Гексан | | 14,68 | 3,41 | 81,91 | 96,59 |
| ПАБС | 0,5 | 15,68 | 4,01 | 80,31 | 95,99 |
| | 1 | 18,82 | 7,13 | 74,05 | 92,87 |
| | 3 | 12,89 | 21,54 | 65,57 | 78,46 |
| ЭБФ | 0,5 | 13,92 | 4,85 | 81,23 | 95,15 |
| | 1 | 11,35 | 6,25 | 82,40 | 93,75 |
| | 3 | 11,52 | 11,19 | 77,29 | 88,81 |
| ББФ | 0,5 | 14,16 | 6,13 | 79,71 | 93,87 |
| | 1 | 14,39 | 8,63 | 76,98 | 91,37 |
| | 3 | 11,60 | 24,21 | 64,19 | 75,79 |
| ЖПП | 0,5 | 13,14 | 1,93 | 84,93 | 98,07 |
| | 1 | 11,89 | 8,00 | 80,11 | 92,00 |
| | 3 | 7,20 | 17,15 | 75,65 | 82,85 |
| НЕОНОЛ | 0,5 | 20,03 | 2,59 | 77,38 | 97,41 |
| | 1 | 30,83 | 9,29 | 59,88 | 90,71 |
| | 3 | 55,38 | 14,87 | 29,75 | 85,13 |

Использование этих присадок позволяет повысить эффективность разрушения и растворения АСПО в 1,3–1,6 раза по сравнению с базовым растворителем. Присадка Неонол АФ-9-10 в большей степени обладает диспергирующим действием по сравнению с ПАБС, ЭБФ, ББФ и ЖПП. Обнаружено, что увеличение концентрации индивидуальных присадок от 0,5 до 3 % ведет к снижению эффективностей моющих составов. По всей видимости, при концентрации присадок более 1,0 % масс., происходит их адсорбция на поверхности АСПО, а образующийся полимолекулярный слой в условиях статического режима препятствует дальнейшему проникновению молекул растворителя к АСПО, о чем свидетельствует, независимо от характера используемых присадок, наблюдаемая общая тенденция ухудшения моющей способности растворителей.

Представляет большой интерес определение эффективности действия композиций присадок, в связи с этим были изучены композиционные присадки Неонол + ПАБС, Неонол + ЖПП, Неонол + ЭБФ и Неонол + ББФ с общей концентрацией в базовом растворителе 0,5 % масс. (табл. 3).

Таблица 3

Экспериментальные данные растворимости АСПО Иреляхского месторождения (концентрация присадки в базовом растворителе 0,5 % масс.)

| Присадка | | Дисперг. способность, % масс. | Остаток АСПО, % масс. | Раствор. способность, % масс. | Моющая способность, % масс. |
|------------------------------|-------------------------|-------------------------------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Компоненты | Соотношение компонентов | | | | |
| Базовый растворитель: Гексан | | | | | |
| Гексан | | 14,68 | 3,41 | 81,91 | 96,59 |
| НЕОНОЛ:ЖПП | 100:0 | 20,03 | 2,59 | 77,38 | 97,41 |
| | 90:10 | 14,28 | 14,31 | 71,41 | 85,69 |
| | 80:20 | 20,05 | 17,55 | 62,40 | 82,45 |
| | 70:30 | 14,11 | 15,71 | 70,18 | 84,29 |
| | 60:40 | 17,27 | 14,49 | 68,24 | 85,51 |
| | 50:50 | 21,07 | 13,71 | 65,22 | 86,29 |
| | 40:60 | 10,31 | 12,30 | 79,38 | 89,69 |
| | 30:70 | 6,48 | 18,32 | 75,20 | 81,68 |
| | 20:80 | 9,82 | 22,29 | 67,89 | 77,71 |
| | 10:90 | 10,47 | 11,35 | 78,18 | 88,65 |
| 0:100 | 13,14 | 1,93 | 84,93 | 98,07 | |

| Присадка | | Дисперг. способность, % масс. | Остаток АСПО, % масс. | Раствор. способность, % масс. | Моющая способность, % масс. |
|------------------------------|-------------------------|-------------------------------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Компоненты | Соотношение компонентов | | | | |
| Базовый растворитель: Гексан | | | | | |
| НЕОНОЛ:ЭБФ | 100:0 | 20,03 | 2,59 | 77,38 | 97,41 |
| | 90:10 | 40,62 | 10,99 | 48,39 | 89,01 |
| | 80:20 | 29,37 | 18,64 | 51,99 | 81,36 |
| | 70:30 | 29,59 | 14,19 | 56,22 | 85,81 |
| | 60:40 | 20,91 | 20,62 | 58,47 | 79,38 |
| | 50:50 | 24,71 | 14,00 | 61,29 | 86,00 |
| | 40:60 | 14,97 | 9,39 | 75,64 | 90,61 |
| | 30:70 | 14,37 | 16,04 | 69,59 | 83,96 |
| | 20:80 | 8,69 | 17,47 | 73,84 | 82,53 |
| | 10:90 | 14,07 | 13,08 | 72,85 | 86,92 |
| 0:100 | 13,92 | 4,85 | 81,23 | 95,15 | |
| НЕОНОЛ:ББФ | 100:0 | 20,03 | 2,59 | 77,38 | 97,41 |
| | 90:10 | 12,95 | 7,19 | 79,86 | 92,81 |
| | 80:20 | 13,38 | 11,75 | 74,87 | 88,25 |
| | 70:30 | 11,95 | 14,68 | 73,37 | 85,32 |
| | 60:40 | 10,76 | 15,12 | 74,12 | 84,88 |
| | 50:50 | 11,74 | 20,78 | 67,48 | 79,22 |
| | 40:60 | 9,41 | 13,72 | 76,87 | 86,28 |
| | 30:70 | 9,15 | 13,47 | 77,38 | 86,53 |
| | 20:80 | 9,72 | 15,29 | 74,99 | 84,71 |
| | 10:90 | 7,30 | 16,86 | 75,84 | 83,14 |
| 0:100 | 14,16 | 6,13 | 79,71 | 93,87 | |
| НЕОНОЛ:ПАБС | 100:0 | 20,03 | 2,59 | 77,38 | 97,41 |
| | 90:10 | 20,47 | 14,99 | 64,54 | 85,01 |
| | 80:20 | 17,80 | 11,77 | 70,43 | 88,23 |
| | 70:30 | 13,65 | 15,79 | 70,56 | 84,21 |
| | 60:40 | 16,78 | 12,84 | 70,38 | 87,16 |
| | 50:50 | 16,68 | 21,53 | 61,79 | 78,47 |
| | 40:60 | 16,07 | 24,62 | 59,31 | 75,38 |
| | 30:70 | 11,54 | 18,00 | 70,46 | 82,00 |
| | 20:80 | 17,89 | 21,32 | 60,79 | 78,68 |
| | 10:90 | 10,07 | 12,11 | 77,82 | 87,89 |
| 0:100 | 15,68 | 4,01 | 80,31 | 95,99 | |

Как показывают экспериментальные данные, положительный синергетический эффект для исследованных композиций не наблюдается. По сравнению с индивидуально применяемыми присадками и чистым растворителем, моющая способность композиционных присадок снижается.

Таким образом, наиболее эффективной для удаления АСПО Иреляхского месторождения можно считать углеводородный растворитель с ЖПП с общей

концентрацией 0,5 % масс. в базовом растворителе. По сравнению с чистым гексаном этот растворитель обладает более высокой моющей и растворяющей способностью. Видимо, усиление растворяющей способности происходит, за счет того, что присадка ЖПП повышает растворимость смол, которые цементируют между собой отдельные кристаллы парафина, частицы асфальтенов и механических примесей.

4. Выводы

1. Установлено, что АСПО Иреляхского месторождения характеризуется высоким содержанием парафиновых УВ.

2. Показано, что лучший эффект при разрушении и растворении АСПО парафинистого основания достигается при использовании присадки, состоящей из жидких продуктов пиролиза с общей концентрацией в базовом растворителе 0,5 % масс.

3. С увеличением общей концентрации от 0,5 до 3 % масс. индивидуальных присадок в базовом растворителе, наблюдается снижение эффективности моющих составов.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации (МК – 4561.2007.5).

Литература

1. Каширцев В.А. Органическая геохимия нефтидов востока Сибирской платформы. РАН. Сиб. отд-ние. Объед. ин-т физико-техн. проблем Севера. Ин-т проблем нефти и газа; Отв. ред. А.Э. Конторович. - Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003. - 160 с.

2. Мазепа Б. Защита нефтепромыслового оборудования от парафиноотложений. -М.: Наука, 1966.

3. Бабалян Г. Борьба с отложениями парафина. – М.: Недра, 1972.

4. Разработка нефтяных месторождений: Издание в 4 т. / Под ред. Я.И. Хисамутдинова и Г.З. Ибрагимова. – М.: ВНИИОЭНГ, 1994. – Т.2: эксплуатация добывающих и нагнетательных скважин. -287 с.
5. 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.
6. Орлов Г.А., Кендис М.Ш., Глушенко В.Н. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче. – М.: Недра, 1991. -224 с.
7. Мамедов Т.М. Добыча нефти с применением углеводородных растворителей. –М.: Недра, 1984. -152 с.
8. Особенности состава АСПО Западной Сибири: Науч. тр. «Проблемы химии нефти» / А.Н. Садыков, Р.Ш. Нигматуллина, Д.Ф. Фазлыев, Ф.Р. Фаррахова, Р.Г. Шакирзянов.- Новосибирск: Наука, 1992.- С.302-305.
9. Рыбак М.С. Анализ нефти и нефтепродуктов. – М.: ГНТИНГТЛ, 1962. – 888 с.
10. Эффективность применения растворителей асфальто-смолопарафиновых отложений в добыче нефти / Головки С.Н., Шамрай Ю.В., Гусев В.И., Люшин С.Ф. и др. – М., 1984. – 85 с. – (Обзор.информ. / ВНИИОЭНГ. Сер. «Нефтепромысловое дело»).
11. Смола полиалкилбензольная. Технические условия. ТУ 38.102-96-83.
12. Жидкие продукты пиролиза. Технические условия. ТУ 38.402-62-144-93.
13. Этилбензольная фракция. Технические условия. ТУ 6-01-10-37-78.
14. Бутилбензольная фракция. Технические условия. ТУ 2414-175-00151727-2002.