

УДК 622.276

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ И ПУТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Иванова Л.В.¹, Кошелев В.Н.², Стоколос О.А.

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина
г. Москва, e-mail: ¹ivanovalv@gubkin.ru, ²koshelev@gubkin.ru

Аннотация. Асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО), образующиеся в процессах нефтедобычи, транспорта и хранения нефти представляют серьезную проблему для предприятий нефтедобычи и нефтепереработки как с технической, экономической, так и экологической точек зрения. Важным фактором, определяющим эффективность мероприятий по удалению АСПО и поисков путей дальнейшего использования, являются их качественные показатели. В работе исследованы физико-химические свойства и групповой химический состав АСПО нефтезаводского и промышленного происхождения. Показана взаимосвязь между химическим составом АСПО и их физико-химическими свойствами: плотностью, температурой плавления. Установлено, что свойства АСПО определяются не только количественным содержанием в отложениях высокомолекулярных компонентов: парафинов, смол и асфальтенов, но и их качественным составом и взаимным соотношением. Приведены результаты испытания двух образцов АСПО с различным химическим составом в качестве защитных покрытий. Показано, что АСПО с преобладанием полярных компонентов в составе проявляет лучшие эксплуатационные свойства: более высокую адгезию к металлу, большую защиту от коррозии.

Ключевые слова: физико-химические свойства асфальтосмолопарафиновых отложений, химический состав, использование асфальтосмолопарафиновых отложений

С расширением использования в технологических процессах тяжелых, высоковязких и парафинистых нефтей все большее значение приобретают проблемы, связанные с образованием асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) в промышленном и нефтезаводском оборудовании.

Необходимость борьбы с этими негативными явлениями, удорожает добычу, снижает пропускную способность нефтепроводов и приводит к большим перерасходам энергии на перекачку и неизбежным затратам на очистку оборудования. Все это усложняет технологию нефтеобеспечения, повышает стоимость нефти, а скопившиеся в амбарах-хранилищах смолопарафиновые шламы, образовавшиеся при зачистке труб и оборудования, являются потенциальными источниками загрязнения окружающей среды, представляют пожароопасность и создают серьезные экологические проблемы.

При этом, необходимо отметить, что образующиеся асфальтосмолопарафиновые отложения по своей ценности не являются неизбежными отходами нефтеобеспечения, напротив, сохранение их в составе товарной нефти могло бы расширить ассортимент получаемых из нее продуктов нефтепереработки. Кроме того,

следует отметить, что АСПО, образующиеся в технологическом оборудовании на различных стадиях нефтеобеспечения: добычи, транспорта, хранения, переработки, содержат в своем составе много ценных компонентов, которые могут быть с успехом использованы в качестве добавок к топочному мазуту, использоваться в строительной индустрии, при приготовлении смазочных композиций и др. [1-3].

Одним из способов удаления АСПО из нефтепромыслового и нефтезаводского оборудования является применение растворителей. Несмотря на возросшее число отечественных и зарубежных публикаций по химическим методам очистки нефтепромыслового и нефтезаводского оборудования, прогнозных рекомендаций по применению определенных универсальных составов для удаления того или иного типа АСПО, пока нет и, скорее всего, не будет. Это объясняется в основном, различием в составах АСПО, отсутствием теоретических разработок по взаимодействию твердых углеводородов и реагентов. Чаще всего предлагаются удалители на углеводородной основе, наиболее близкие по природе к АСПО, такие как газоконденсат, газовый бензин, смесь сжиженных нефтяных газов, легкая нефть [4-5]. К этой группе примыкают такие реагенты, как этил- и бутилбензольная фракция, толуольная и ксилольная фракции, нефрас, керосиновая фракция, нефтяной сольвент, уайт-спирит [6, 7].

Управление процессом подбора эффективных растворителей по удалению асфальтосмолопарафиновых отложений в нефтепромысловом и нефтезаводском оборудовании, а так же поиски их квалифицированного использования требуют хорошего знания их физико-химических свойств. Многие из этих свойств, прямо или косвенно, определяются химическим составом АСПО, который влияет на межмолекулярные взаимодействия и структурные особенности данной нефтяной системы. В данной работе исследовались физико-химические свойства и химический состав АСПО, отобранных на различных участках технологического оборудования: нефтезаводские АСПО: отложения в связующих коммуникациях Московского НПЗ (АСПО-1), донные отложения товарного резервуара (АСПО-2) и мазутового резервуара (АСПО-3) Рязанского НПЗ; и нефтепромысловые АСПО: отложения, образовавшиеся в нефтепромысловых скважинах, выкидных коммуникациях Асомкинского (АСПО-4), Вьенгапуровского (АСПО-5) месторождений и отложения с месторождений Калмыкии (АСПО-6).

В табл. 1 приведены физико-химические характеристики исследованных АСПО.

Плотность является параметром, характеризующим химическую природу и происхождение АСПО. Плотность АСПО, как правило, превышает плотность нефтей, что связано с большим содержанием в них смол и асфальтенов по сравнению с нефтью. Плотность АСПО можно предсказать, исходя из состава исходной нефти, из которой они образуются. Так, плотность АСПО наименьшая, если они выделены из парафинистых нефтей, и наибольшая, если они получены из нефтей с высо-

ким содержанием смолисто-асфальтовых веществ. АСПО, выделившиеся из наф-тено-парафинистых нефтей, занимают по плотности промежуточное положение. Как видно из табл. 1, для исследованных АСПО плотность меняется от 0,81 г/см³ (АСПО-6) до 1,3 г/см³ (АСПО-3)

Таблица 1. Физико-химические характеристики АСПО

	Показатели	АСПО1	АСПО 2	АСПО 3	АСПО 4	АСПО 5	АСПО 6
		нефтезаводские АСПО			нефтепромысловые АСПО		
1	Плотность, г/см ³	0,94	1,0	1,3	1,0	0,9	0,81
2	Содержание мех,примесей, % масс	6,97	49,9	44,5	37,34	12,06	18,53
3	Содержание воды, % об,	5	2,6	1,4	-	0,3	4
4	Температура плавления, °С	44	57	53,4	75	70	66
5	Содержание серы, % масс	0,3	1,7	1,5	0,4	0,2	0,1

Содержание механических примесей так же варьирует в широких пределах. Данный показатель зависит от условий добычи (для нефтепромысловых АСПО), от определенного участка технологического оборудования, где произведен отбор АСПО (нефтезаводские АСПО: донные отложения товарных резервуаров содержат больше мехпримесей, чем отложения в связующих коммуникациях). Механические примеси в АСПО представляют собой песок, продукты коррозии, глинистые частицы. Они могут являться центрами зародышеобразования, что способствует структурообразованию в нефтяной системе и приводит к увеличению количества отложений.

Вода часто сопровождает нефть при ее добыче. Особенно это касается месторождения на поздней стадии разработки, когда для увеличения нефтеотдачи пласта применяется метод заводнения. Вода способствует образованию эмульсий, стабилизированных полярными компонентами нефти (смолы и асфальтены) и вовлекается в состав АСПО. В присутствии воды образуются более плотные отложения. Как видно из табл. содержание воды во всех исследованных случаях невысокое.

Важным показателем для процессов удаления АСПО является температура плавления, которая позволяет оценить подвижность АСПО и определяется, прежде всего, химическим составом АСПО. Чем выше температура плавления АСПО,

тем выше в нем содержание высокомолекулярных, тугоплавких соединений, прежде всего *n*-парафинов и тем хуже данные отложения поддаются удалению. Как видно из табл. 1 среди исследованных АСПО наиболее тугоплавкими являются отложения, отобранные из нефтепромыслового оборудования, с температурой плавления от 66 °С (АСПО-6) до 75 °С (АСПО-4). Нефтезаводские АСПО имеют меньшую температуру плавления, которая находится в пределах от 44 до 57 °С, что указывает, что в их составе содержится более низкомолекулярные алканы.

Интенсивность формирования и состав АСПО на поверхности насосно-компрессорных труб, нефтепромыслового и нефтезаводского оборудования определяется во многом содержанием в нефти парафинов, смол и асфальтенов и их взаимным соотношением. Присутствие данных компонентов в АСПО изменяется в широком интервале. В табл. 2 приведены данные по структурно-групповому составу исследованных АСПО, полученных с помощью метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЖХ). Определение структурно-группового состава АСПО проводилось на хроматографе типа ХЖ-1 ТУ 38.115-203-81.

Таблица 2. Структурно-групповой состав АСПО

Показатели	АСПО 1	АСПО 2	АСПО 3	АСПО 4	АСПО 5	АСПО 6
	нефтезаводские АСПО			нефтепромысловые АСПО		
Углеводороды:						
- парафино- афтеновые	51,63	26,0	48,1	75,1	78,61	84,51
<i>n</i> -парафины >C ₁₉ *	14,2	10,4	13,8	4,7	4,6	12,3
- ароматические	33,18	44,4	37,9	20,6	10,57	7,63
- моноциклические	13,17	10,5	11,6	14,0	5,99	2,88
- бициклические	10,51	14,3	8,1	2,7	1,44	1,78
- полициклические	9,50	19,6	18,2	3,9	3,14	2,97
Смолы	8,75	12,1	9,4	2,3	2,04	3,47
Асфальтены	7,24	17,5	4,6	2,0	8,78	4,39
Σ(смолы+асфальтены)	15,19	29,6	14,0	4,3	10,82	7,86
Смолы : асфальтены	1,21	0,70	2,04	1,15	0,24	0,80

* Содержание *n*-парафинов определялось методом ГЖХ

Парафино-нафтеновые углеводороды являются основными структурообразующими компонентами АСПО. Как правило, на их долю приходится основная часть отложений. Среди исследованных АСПО нефтепромыслового происхождения на долю парафино-нафтенных углеводородов приходится от 75 % (АСПО-4) до 84 % (АСПО-6). Именно этим объясняется высокая температура плавления этих отложений. В нефтезаводских АСПО содержание данной группы углеводородов заметно ниже и находится, в среднем, в районе 50%.

Наиболее склонными к образованию АСПО считаются высокомолекулярные n-парафины и углеводороды других классов с длинными неразветвленными боковыми цепями. Нами было определено содержание n-алканов C₁₉ - C₃₈ в исследуемых АСПО методом ГЖХ. Определения проводились на хроматографе Кристаллюкс-4000 на кварцевой капиллярной колонке длиной 25 м и диаметром 0,24 мм с использованием в качестве неподвижной фазы SE-30 в условиях программирования температуры термостата от 100 до 310 °С со скоростью 6 град/мин. Детектор – пламенно-ионизационный (ПИД).

Как видно из табл. 2, наибольшее относительное содержание высокомолекулярных n-алканов наблюдается для нефтезаводских АСПО: от 10,4 % (АСПО-2) до 14,2 % (АСПО-1). В нефтепромысловых АСПО относительное содержание высокомолекулярных парафинов ниже, вероятно, за счет преобладания нафтенных структур с длинными боковыми цепями.

Нефтезаводские АСПО характеризуются высоким содержанием ароматических углеводородов и высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (табл. 2). Как видно из рис. 1 наибольшее содержание суммы смолисто-асфальтеновых веществ наблюдается в АСПО-2.

Однако при выборе способа удаления АСПО может играть роль не только суммарное содержание смолисто-асфальтеновых веществ, но и их соотношение (смолы/асфальтены). Так для АСПО-1 и АСПО-4 это соотношение ≈ 1 , для АСПО-3 ≈ 2 , а для остальных исследованных АСПО меньше 1, причем для АСПО -5 $\approx 0,25$ (рис. 1).

Поскольку смолы и асфальтены характеризуются разной растворимостью в углеводородных растворителях, например, асфальтены хорошо растворимы в ароматических углеводородах и плохо растворимы в парафиновых, соотношение смолы/асфальтены может играть существенную роль при выборе растворителя для отмыва АСПО.

Химический состав АСПО играет существенную роль и при выборе областей применения отмывных АСПО. Нами были испытаны два образца АСПО, отличающиеся по структурно-групповому составу в качестве консервационных смазок. Опыты были проведены с использованием АСПО-2, имеющего в своем составе наибольшее количество ароматических углеводородов, смол и асфальтенов и наименьшее количество парафино-нафтенных углеводородов, а также АСПО-6,

характеризующееся наибольшим количеством парафино-нафтеновых углеводородов и наименьшим количеством ароматических углеводородов. В качестве сравнения была выбрана пушечная смазка ПВК.

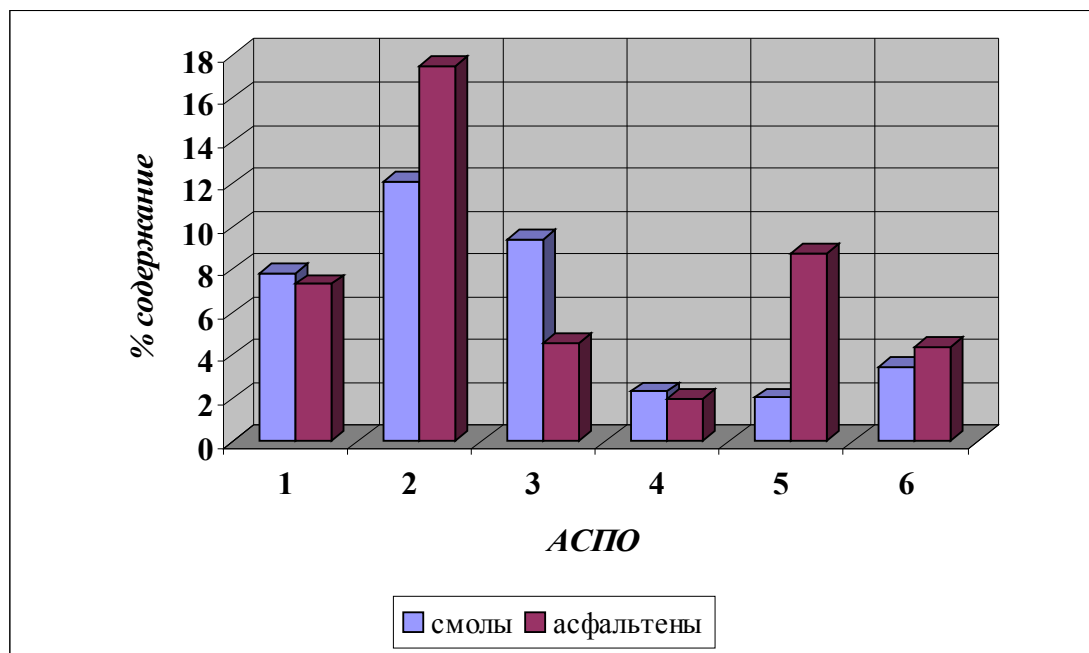


Рис.1. Содержание смол и асфальтенов в АСПО различного происхождения:
1 – АСПО-1; 2 – АСПО-2; 3 – АСПО-3; 4 – АСПО-4; 5 – АСПО-5; 6 – АСПО-6

Исследуемые образцы наносились на металлическую пластинку и выдерживались в камере соляного тумана в течение 5 суток.

Уже на этапе подготовки к испытаниям АСПО-6 показали плохую адгезию к металлу. Данное АСПО характеризуется высоким содержанием твердых парафинов и, как следствие, высокой температурой плавления, что затрудняет его нанесение на пластинку. АСПО-2 наносилась легко с образованием однородного слоя. Результаты испытания консервационных свойств показали следующее:

1. после выдерживания образцов в камере соленого тумана 1 сутки видимых следов коррозии не обнаружено;

2. первые признаки коррозии на пластинке с нанесенным образцом АСПО-6 появились на 4 сутки – 9 баллов (по ГОСТ-9.311). На 5 сутки – 6 баллов. При этом коррозия была язвенного вида, направленная вглубь, что очень опасно для металла;

3. первые признаки коррозии на пластике с образцом с АСПО-2 появились на 5 сутки – 9 баллов (по ГОСТ-9.311), коррозия поверхностного типа;

4. по своим коррозионным свойствам исследуемые образцы близки к свойствам пушечной смазки ПВК (первые признаки коррозии на пятые сутки).

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

– Образцы АСПО, полученные с разных участков технологического оборудования сильно отличаются по своим физико-химическим свойствам, что необходимо учитывать и при выборе эффективного растворителя, и путей квалифицированного использования отмытых АСПО;

– Отмытые АСПО могут в дальнейшем применяться в качестве основы для консервационных смазок. Причем АСПО с преобладанием полярных компонентов проявляют лучшие эксплуатационные свойства: более высокая адгезия к металлу, большая защита от коррозии.

Литература

1. Красногорская Н.Н., Трифонова Н.А. Утилизация и переработка нефтяных шламов в республике Башкортостан // Безопасность жизнедеятельности.– 2006. – № 5. – С. 33-37.

2. Мазлова Е.А., Мещеряков С.В. Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки. – М.: Издательский дом «Ноосфера», 2001. – 56 с.

3. Владимиров В.С., Корсун Д.С., Карпухин И.А., Мойзис С.Е. Переработка и утилизация нефтешламов резервуарного типа. Экология производства. – 2007. – № 2(8). – С. 3-5.

4. Персиянцев М.Н. Добыча нефти в осложненных условиях. –М.: Недра. Бизнесцентр. – 2000. – 653 с.

5. Ахсанов Р.Р., Шарифулин Ф.М., Карамышев В.Г. и др. Влияние легких углеводородов и их композиций на растворимость парафиновых отложений. Нефтепромысловое дело. – М.: ВНИИОЭНГ, 1994. – № 7-8. – С. 12-16.

6. Артемьев В.Н., Госсман В.Р., Потапов А.М. и др. Восстановление продуктивности добывающих скважин воздействием на призабойную зону нефтяными растворителями. Нефтяное хозяйство. – 1994. – № 2. – С. 56-60.

7. Шамрай Ю.В., Шакирзянов Р.Т., Лисицына М.Н. Композиционные составы углеводородных растворителей для ОПЗ и удаления АСПО из нефтепромыслового оборудования. Нефтяное хозяйство. –1998. – № 2. – С. 52-53.

**COMPOSITION ANALYSIS
OF ASPHALTENE-RESIN-PARAFFIN DEPOSITS
OF DIFFERENT GENESIS AND THE WAYS OF THEIR UTILIZATION**

L.V. Ivanova¹, V.N. Koshelev², O.A. Stokolos

Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow, Russia

e-mail: ¹ivanovalv@gubkin.ru, ²koshelev@gubkin.ru

Abstract. *Asphalt, resin and paraffin deposits (ARPD), formed during refining processes, transportation and oil storage represent a serious problem for the oil producing and refining companies from technical, economic, and ecological points of view. Their performance characteristics is the important factor defining efficiency of measures aimed to remove ARPD and the ways of their further use. The current work investigates ARPD physical and chemical properties and group chemical composition of ARPD of a refinery and oilfield origin. The interrelation between ARPD chemical composition and their physical and chemical properties is shown: namely, density, fusion temperature. It is established that ARPD properties are defined not only by the quantitative content in deposits of high-molecular components: paraffin, resins and asphaltens, but also their qualitative structure and a mutual proportion. Results of test of two ARPD samples with different chemical compound as protective coatings are presented. It is shown that ARPD with prevalence of polar components in their structure approves the best operational properties: higher adhesion to metal, and better corrosion protection*

Keywords: *the physical and chemical properties of deposits of asphalt, resin and paraffin, chemical composition, the utilization of the deposits*

References

1. Krasnogorskaya N.N., Trifonova N.A. Utilizatsiya i pererabotka neftyanykh shlamov v respublike Bashkortostan (Utilization and recycling of oil sludges in the Republic of Bashkortostan) *Bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti*, 2006, Issue 5, pp. 33-37.
2. Mazlova E.A., Meshcheryakov S.V. Problemy utilizatsii nefteshlamov i sposoby ikh pererabotki (Problems of sludges utilization and methods of their recycling). Moscow: Publishing House "Noosfera", 2001. 56 p.
3. Vladimirov V.S., Korsun D.S., Karpukhin I.A., Moizis S.E. Pererabotka i utilizatsiya nefteshlamov rezervuarnogo tipa. (Recycling and utilization the oil sludge tank type). *Ekologiya proizvodstva*, 2007, Issue 2(8), pp. 3-5.
4. Persiyantsev M.N. Dobycha nefi v oslozhnennykh usloviyakh (Oil production under complicated conditions). Moscow: Nedra-Biznestsentr, 2000. 653 p.
5. Akhsanov R.R., Sharifulin F.M., Karamyshev V.G. et al. Vliyanie legkikh uglevodorodov i ikh kompozitsii na rastvorimost' parafinovykh otlozhenii (Effect of light hydrocarbons and their compositions on the solubility of paraffin deposits). *Neftepromyslovoe delo*, 1994, Issue 7-8, pp. 12-16.
6. Artem'ev V.N., Gossman V.R., Potapov A.M. et al. Vosstanovlenie produktivnosti dobyvayushchikh skvazhin vozdeistviem na prizaboinuyu zonu neftyanymi

rastvoritelyami. et al. (Bottom-hole zone treatment using petroleum solvents for restoring the productivity of wells). Neftyanoe khozyaistvo - Oil Industry, 1994, Issue 2, pp. 56-60.

7. Shamrai Yu.V., Shakirzyanov R.T., Lisitsyna M.N. Kompozitsionnye sostavy uglevodorodnykh rastvoritelei dlya OPZ i udaleniya ASPO iz neftepromyslovogo oborudovaniya (Composite composition of hydrocarbon solvents for bottom-hole zone treatment and removing APRD from oilfield equipment). Neftyanoe khozyaistvo - Oil Industry, 1998, Issue 2, pp. 52-53.