МЕТОДЫ БОРЬБЫ С АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫМИ ОТЛОЖЕНИЯМИ (АСПО)

METHODS FOR CONTROL OF ASPHALT-RESIN-PARAFFIN DEPOSITS (ARPD)

УДК 002.304

Шикунов Роман Алексеевич, магистр кафедры «Трубопроводный транспорт», Самарский государственный технический университет, Россия, г. Самара, roman.shikunov@bk.ru

Shikunov Roman Alekseevich, master of the department "Pipeline transport", Samara State Technical University, Russia, Samara, roman.shikunov@bk.ru

Аннотация

В статье анализируются различные методы, используемые для защиты нефтепромыслового оборудования от образования АСПО. Рассматриваются способы предотвращения образования отложений. Рассмотрены способы удаления АСПО. Непосредственно сам механизм образования асфальто-смолистых веществ на поверхности металла заключается в возникновении и увеличении размеров кристаллов парафина во время контакта нефти с поверхностью. Особую роль в механизме образования и роста АСПО занимает движение частиц парафина в ламинарном слое.

Annotation

The article analyzes various methods used to protect oilfield equipment from the formation of ARPD. Ways to prevent the formation of deposits are considered. Ways to remove ARPD are considered. The very mechanism of the formation of asphalt-resinous substances on the metal surface consists in the appearance and increase in the size of wax crystals during oil contact with the surface. The

movement of paraffin particles in the laminar layer plays a special role in the mechanism of formation and growth of ARPD.

Ключевые слова: АСПО, скважина, асфальтен, методы борьбы, растворители, удаление отложений.

Keywords: ASPO, well, asphaltene, control methods, solvents, sediment removal.

В результате накопления асфальто-смолистых и парафиновых отложений на внутренней поверхности труб происходит забивка трубопроводов, что приводит к снижению эффективности работы насосных установок и уменьшению производительности системы в целом. Это, в свою очередь, может привести к выходу насосов из рабочего состояния и истечению горючего вещества. Пары над пролившейся жидкостью способны к устойчивому горению. В результате, на эксплуатируемом объекте может произойти авария, которая приведет к пожарам, разрушениям сооружений, гибели людей, загрязнению окружающей среды, значительным потерям материальных ценностей.

Существуют различные методы, используемые для защиты нефтепромыслового оборудования от образования АСПО[1]. Работы с целью сокращения образования АСПО проводятся в двух направлениях: предотвращение образования отложений и удаление образовавшихся. Традиционными методами борьбы с образованием АСПО являются механическое выскрёбывание, обработка горячей нефтью, использование водных растворов поверхностно-активных веществ. Однако эти методы имеют существенные недостатки:

-повышенную электро-и пожароопасность;

-высокая энергоемкость.

1. Способы предотвращения образования отложений:

В условиях интенсивного формирования парафиновых отложений значительно уменьшается межочистной период работы скважины (менее 30 суток), увеличивается количество промываний нагретыми моющими средствами или растворителями на углеводородной основе, что приводит к увеличению себестоимости добычи нефти и негативному воздействию на призабойную зону пласта. В таких условиях оптимальным методом борьбы с АСПО является предотвращение их образования путем применения защитных покрытий, физических методов или специальных химических реагентов.

1.1. Применение специальных защитных покрытий

Интенсивность образования АСПО зависит от природы и состояния поверхности оборудования. Наличие макро - и микронеровностей, незначительные царапины способствует формированию и значительному росту отложений. Применение специальных защитных покрытий металла позволило добиться гладкой поверхности и повысить ее гидрофильность, что существенно снижает адгезию кристаллов парафина. В качестве таких покрытий используют лакокрасочные материалы (этилен и лаки, эпоксидные смолы), эмали, пластмассы и полимерные материалы.

1.2. Греющие кабельные линии (ГКЛ)

Тепловые методы борьбы с АСПО строятся на поддержании температуры потока нефти выше $T_{нас}$ с применением специальных нагревательных кабелей. Во время работы кабеля нагревает подъемную трубу по внешней или внутренней поверхности, которая, в свою очередь, нагревает жидкость, проходящую через трубопровод до температуры, близкой или превышающей температуру осаждения [4].

Этот метод приемлем только для удаления уже отложившихся АСПО при условии расчета тока нагрева и времени из ГКЛ конкретно для того, чтобы расплавить отложения на стенках труб. Основная проблема при эксплуатации ГКЛ - это выходы из строя брони кабеля при спускоподъемных операциях во время капитального ремонта.

1.3. Физические методы

Физические методы воздействия на нефть приводят к разрушению структуры нефтяных ассоциатов. сформированных САБ и парафиновыми углеводородами, что позволяет улучшить низкотемпературные свойства и предотвращает выпадение парафинов [2].

При ультразвуковой обработке высоковязких нефтей меняется характер межмолекулярных взаимодействий САВ. После такой обработки парафинистой нефти отмечается снижение вязкости в 1,8 раза, изменение характера кривых течения, сохраняя при этом первоначальный химический состав нефти.

Использование магнитных методов основано на магнитодинамическом эффекте, который происходит при движении жидкости, несущей частицы с зарядами (ионами, электронами) в постоянном магнитном поле. Под влиянием магнитного поля наблюдается дробление агрегатов коллоидных частиц ферромагнитного железа, что приводит к увеличению количества центров кристаллизации парафинов. Мелкие кристаллы остаются в довешенном состоянии в потоке жидкости, что обеспечивает многократное снижение скорости накопления кристаллов на стенках, труб. Вибрационные методы позволяют создать ультразвуковые колебания в области образования парафинов и, воздействуя на кристаллы парафина, вызывают их микроперемещения, которые, в свою очередь, предотвращает отложение парафина на стенках труб.

Физические методы довольно узко применяются на промысле из-за сложности подбора оптимальных условий проведения обработки и не всегда подтвержденным эффектом этих методов.

1.4. Химические методы

Наиболее широко изученным и применяемым методом является использование специальных химических реагентов, основанных на работе адгезионно-адсорбционных процессов, происходящих на границах фаз:

нефтяная система - металлические поверхности, нефтяная система - дисперсная фаза [3]. Основным преимуществом использования выше указанного типа реагента является улучшение реологических свойств нефти и ее устойчивость к образованию отложений на протяжении всего пути от дна скважины.

2. Способы удаления образовавшихся отложений

При продолжительном межочистном периоде или если методы профилактики недостаточно эффективны при существующих условиях эксплуатации, происходит формирование отложений парафина, которое проявляется в увеличении нагрузки на стержни колонны, снижения расхода и повышения рабочего давления.

Для стабилизации работы скважины и предотвращения ее отказа нужно удалить образовавшиеся отложения. Наиболее широко для этих целей применяют, механические, термические и химические методы. Использование удалителей АСПО распространяется на объекты, где ингибиторы не могут найти применение: очистка призабойной зоны, промывка скважин перед капитальным ремонтом, очистка емкостей, резервуаров товарных парков, систем сбора нефти.

2.1. Механические методы

Эти методы основаны на периодической очистке внутренней поверхности трубопровода с помощью специальных скребков, спуск и подъем, которых может быть сделан с помощью ручной лебедки или автоматических скреперов, производящих уборку под действием восходящего потока жидкости [4].

Для штанговых установок возможно применение штанговых скребков и скребков-центраторов, когда очищение происходит при возвратно-поступательном движении и (или) вращательном движении скребка. Использование скребков основано на физических свойствах отложений парафина, например, низкая механическая прочность и хрупкость. Однако эти

методы не позволяют полностью очистить от отложений из-за сдвига скребка на штанге, кроме того, довольно часты поломки и заклинивания скребков в скважине, возникновение царапин на трубах, что ускоряет их поломку. Для механической обработки наземных трубопроводов используются шары и поршни, сделанные из разных материалов, но для их применения нужны устройства камер пуска и приема средств очистки.

2.2. Тепловые методы

Тепловые методы основаны на способности парафина плавиться при температурах выше 50°С и стекать с нагретой поверхности. Для создания необходимой температуры необходимы специальные источники тепла, в которых используют теплоносители (горячая нефть, вода или острый пар), индукционные нагреватели, реагенты, при взаимодействии которых протекают экзотермические реакции.

Общим требованием для всех методов нагрева служит необходимость поддержания заданного значения температуры для полного расплавления отложений. Необходимо учитывать тот факт, что с увеличением молекулярного веса парафиновых углеводородов, входящих в состав АСПО, увеличивается и их Тпл, следовательно, и количество тепла, необходимое для перехода в расплавленное состояние [5].

Процесс удаления отложений парафина горячей нефтью происходит, с одной стороны, из-за размягчения и плавления с последующим растворением парафина в потоке горячей нефти, с другой стороны, за счет уменьшения сил сцепления отложений с металлической поверхностью, отделение частиц отложений и их удаление потоком нефти. Процесс растворения зависит от количества легких фракций углеводородов, присутствующих в нефти и являющихся естественным растворителем. Соответственно, чем массивней углеводородный состав нефти, тем хуже его растворяющая способность. Для повышения растворяющей способности сырой нефти, и также разрыхления и диспергирования асфальтосмолопарафиновых отложений в нефть вводят 0,02

— 5 % об. неионные и катионные ПАВ (оксиэтилированные продукты, алифатические амины, низшие спирты или их смеси). Парафин, пришедший в мелкодисперсное состояние, легко удаляется потоком нефти. Активно используется сульфоновая кислота, входящая в серию широко используемого реагента марки РТ компании «Химнефть».

В настоящее время среди методов термической обработки, наиболее широко используется термохимическая обработка (ТХО) с помощью горячих водных растворов поверхностно-активных веществ. Плавка отложений за счет тепла в водном растворе, а специальные чистящие средства обеспечивают очистку отложений и создание однородной дисперсии, которая предотвращает повторное отложение парафина на стенках оборудования.

В качестве реагентов для процессов ТХО используют различные моющие средства и ПАВ. Концентрация реагента и объем рабочих водных растворов варьируются и определяются, в первую очередь, глубиной и толщиной отложений.

Чтобы расплавить парафин также используют индукционные нагреватели, размещенные непосредственно в районе отложений. Для нагрева трубопроводов используют ток высокий частоты, помогающий создать и подержать заданную температуру.

Для удаления АСПО используют термохимические соединения, состоящие из двух или более реагентов, которые при взаимодействии друг с другом выделяют большое количество тепла. Выделившееся тепло приводит к разогреву реакционной системы, плавлению и растворению АСПО. В качестве таких составов применяют растворы диэтиламина и соляной кислоты, щелочных металлов и их сплавов, которые выделяют большое количество тепла при взаимодействии с пластовой водой.

Для удаления АСПО широкое применение получил термохимический азотгенерирующий состав (АТС), основанный на окислительно-

восстановительной реакции водных растворах солей аммония и нитрита натрия в кислой среде.

К общим недостаткам всех термических методов депарафинизации скважин, ограничивающим их применение, относятся:

1) вероятность повторного осаждения АСПО на поверхности оборудования скважины, когда температура теплового агента упадет и станет недостаточной для полного плавления твердого парафина;

заклинивание и заполнение рабочих органов насосного оборудования частицами отложений.

2.3. Химический метод

Использование органических растворителей для удаления АСПО является одним из самых распространенных методов. Однако, для отложений характерен достаточно сложный и разнообразный состав, поэтому необходимо осуществлять целенаправленный отбор растворителя, а не осуществлять полуэмпирическим методом[6].

Используемые углеводородные растворители парафиновых отложений можно разделить на следующие группы:

1) неполярные и малополярные соединения (сольвентные составы);

2) полярные соединения (спирты, эфиры, эфиры и их производные).

Наиболее эффективной является композиция алифатических, нафтеновых и ароматических углеводородов в сочетании с полярными гетероатомными соединениями. Этот факт объясняется различной растворимостью составляющих АСПО компонентов. Твердые парафиновые углеводороды растворяются в низкокипящих алифатических углеводородах, и чем меньше молекулярный вес алифатических углеводородов, тем лучше растворимость. Менее эффективными являются высококипящие парафиновые углеводороды, для них характерно набухание АСПО. Взаиморастворение парафиновых углеводородов в нафтеновых и ароматических углеводородах затруднено отсутствием сольватации.

Смолы содержат в своем составе и ароматические и алифатические структуры, в тоже время, доля алифатических углеродов превышает долю ароматических, так что они вполне растворимы как в низших и высших алкановых углеводородах, так и нафтеновых и ароматических углеводородах. Асфальтены растворяются в ароматических углеводородах, в основном, из-за преобладания ароматических углеродов над алифатическими. С увеличением доли асфальтенов в составе АСПО процентное содержание ароматических углеводородов должно быть увеличено. Низшие алифатические углеводороды являются естественными осадителями асфальтенов. Поскольку САВ наиболее высокомолекулярная и малорастворимая часть АСПО, поэтому скорость удаления отложений будет определяться на стадии их растворения. Наиболее сложно разрушить АСПО с максимальным содержанием асфальтенов и высокоплавких парафиновых углеводородов вследствие присутствия в них жесткой псевдокристаллической структуры.

Высокая растворяющая способность растворителя, обогащенного олефиновыми углеводородами, связана с их низким потенциалом ионизации. Эффективность таких растворителей достигается за счет образования π-комплекса между полиароматическими фрагментами асфальтенов и ненасыщенными связями в олигомерах.

Для увеличения эффективности растворения парафиновых соединений, предложены составы, которые состоят из углеводородного растворителя с добавлением поверхностно-активных веществ, введение которых увеличивает растворяющую способность за счет увеличения поверхностной активности растворителя и путем диспергирования осадка в объем растворителя под действием поверхностно-активных веществ.

В качестве добавок в качестве растворителей применяют неионогенные ПАВ, сульфокислоты и их производные, синтетические жирные кислоты, амины, ацетали, полиалкилбензольная смола, смола пиролизная тяжелая,

термогазойль каталитического крекинга, азотсодержащий блок-сополимер окиси этилена и окиси пропилена, фенол-формальдегидная смола.

Общим механизмом воздействия растворителя на АСПО является начальная адгезия молекул растворителя в осадках за счет межмолекулярных сил, изменении поверхностных свойств отложений, уменьшении сил сцепления частиц парафина с поверхностью оборудования, его растворения и удаления потока нефти.

Кроме углеводородных растворителей для удаления АСПО используют водные растворы поверхностно-активных веществ, что позволяет контролировать свойства дисперсных систем и протекающие в них процессы. Растворы этого типа могут быть классифицированы в качестве моющих смесей, поскольку их действие в основном приводит не к распаду составляющих АСПО, а к их растворению и диспергированию. Они адсорбируются на поверхности отложений, снижая их поверхностную энергию, что облегчает деформацию, проникают в трещины и поры, снижают адгезию на поверхности металла, способствуют разрушению отложений, диспергируют их с образованием мицелл, которые способны удерживаться в объеме растворителя.

Эффективность этого Метода борьбы зависит от скорости разрушения и вытеснения масляной пленки с поверхности отложений; гидрофилизации поверхности отложений, определяемой составом и концентрацией поверхностно-активного вещества; скорости и глубины проникновения водного моющего раствора в поры отложений, в зависимости от размера пор и состава отложений; интенсивности перемешивания; изменения внутренних сил взаимодействия между частицами АСПО; возможности удаления осадочных частиц в потоке промывочной жидкости.

Общим недостатком почти всех применяемых для удаления АСПО составов является избирательность расширения, как правило, они не обеспечивают достаточной эффективности растворения при высоких

концентрациях, как САВ и парафинов. Поэтому поиск новых реагентов, ингибиторов и удалителей асфальтосмолопарафиновых веществ остается актуальным.

Список литературы

1 Тарасов Е.А. Изменение физико-химических свойств нефтей в процессе разработки Ромашкинского месторождения/Е.А. Тарасов, Ю.Н. Никандров, Г.Э. Никифорова. - Нефтяное хозяйство, - 1999. - 25-27 с.

2 Глущенко В.Н. Предупреждение и устранение асфальтеносмолопарафиновых отложений/В.Н. Глущенко, В.Н Силин, Ю.Г. Герин. - М.: Интерконтакт: Наука, 2009. - 475 с.

3 Турукалов М.Б. Обр~~азован~~ие АСПО **в** нефтедобыче: альтернативный взгляд на механизм / М.Б. Турукалов, В.М. Строганов, Ю.П. Ясьян. - Нефтепереработка и нефтехимия, 2007. - 31 - 34 с.

4 Рахимов М.Н. Нефтяной растворитель асфальто-смолопарафиновых отложений на олигомерной основе/М.Н. Рахимов, М.Ю. Долматов, Ж.Ф. Галимов, Р.М. Камалтдинов. - Нефтепереработка и нефтехимия, 1998. - 26 - 28 с.

5 Смолянец А.Г. Выбор реагентов для борьбы с отложениями в добыче нефти по результатам лабораторного тестирования/Е.Ф. Смолянец, А.Г. Телин. Л.А. Мамлеева. – Нефтепромысловое дело, - 1995.- 74 - 77 с.

6 Рогачев М.К. Борьбу с отложениями при добыче нефти/М.К. Рогачев. - М.: ООО «Недра - Бизнесцентр», 2006.-295 с.

References

1 Tarasov Ye.A. Izmeneniye fiziko-khimicheskikh svoystv neftey v protsesse razrabotki Romashkinskogo mestorozhdeniya/Ye.A. Tarasov, YU.N. Nikandrov, G.E. Nikiforova. - Neftyanoye khozyaystvo, - 1999. - 25-27 s.

2 Glushchenko V.N. Preduprezhdeniye i ustraneniye asfal'tenosmoloparafinovykh otlozheniy/V.N. Glushchenko, V.N Silin, YU.G. Gerin. - M.: Interkontakt: Nauka, 2009. - 475 s.

3 Turukalov M.B. Obrazovaniye ASPO v neftedobyche: al'ternativnyy vzglyad na mekhanizm / M.B. Turukalov, V.M. Stroganov, YU.P. Yas'yan. - Neftepererabotka i neftekhimiya, 2007. - 31 - 34 s.

4 Rakhimov M.N. Neftyanoy rastvoritel' asfal'to-smoloparafinovykh otlozheniy na oligomernoy osnove/M.N. Rakhimov, M.YU. Dolmatov, ZH.F. Galimov, P.M. Kamaltdinov. - Neftepererabotka i neftekhimiya, 1998. - 26 - 28 s.

5 Smolyanets A.G. Vybor reagentov dlya bor'by s otlozheniyami v dobyche nefti po rezul'tatam laboratornogo testirovaniya/Ye.F. Smolyanets, A.G. Telin. L.A. Mamleyeva. – Neftepromyslovoye delo, - 1995.- 74 - 77 s.

6 Rogachev M.K. Bor'bu s otlozheniyami pri dobyche nefti/M.K. Rogachev. - M.: OOO «Nedra - Biznestsentr», 2006.-295 s.