

# ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ РАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ АСПО

М.А. Ковалёва<sup>1,2</sup>, Т.Н. Виниченко<sup>1,2</sup>, В.Г. Шрам<sup>2</sup>, Е.Г. Кравцова<sup>2</sup>, М.А. Плахотникова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> СибГУ им. М.Ф. Решетнева, г. Красноярск

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Одним из наиболее серьёзных осложнений при добыче и транспортировке нефти является интенсивное выпадение асфальто-смолистых и парафиновых отложений (АСПО). В данной работе проводилась оценка эффективности растворителей разной химической природы для удаления АСПО. На основании лабораторных данных были сделаны выводы о использовании неинногенного типа ПАВ, спиртов с различной молекулярной массой, оптимального соотношения алканового и ароматического компонента для растворения АСПО парафинового типа.

*Ключевые слова:* технологии переработки, асфальто-смолистые и парафиновых отложения

## ВВЕДЕНИЕ

Выпадение АСПО является серьёзной проблемой, которая приводит к осложнению в работе скважин, нефтепромыслового оборудования и трубопроводных коммуникаций. Формирование отложений происходит на поверхности оборудования и в призабойной зоне скважин, вследствие чего происходит снижение их пропускной способности, продуктивности, эффективности работы насосных установок, потеря добычи нефти, увеличение износа оборудования.

Простой скважин на месторождениях в ожидании текущего ремонта, связанного с ликвидацией органических отложений в скважине, составляют, в среднем, около 20 суток, а потери в дебите нефти - около 600 т в год на одну скважину[1].

АСПО могут быть различных типов, что зависит от состава добываемой нефти и условий, при которых формируются отложения.

В зависимости от типа АСПО применяются различные методы их удаления, среди которых выделяют физические, тепловые, механические и химические. Несмотря на разнообразие способов борьбы с АСПО, эта проблема в настоящее время не является решенной, в связи, с чем остается одной из важнейших и актуальных в нефтедобывающей отрасли.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В последнее десятилетие проблема удаления АСПО в нефтяной промышленности наиболее успешно решается с применением химических методов. Сущность таких методов заключается в разрушении отложений или растворении с последующим удалением.

В настоящее время поиск удалителей АСПО, как правило, проводится опытным путем, это связано с недостатком информации о структуре и свойствах отложений и малой изученностью их механизма

взаимодействия с химическими реагентами удалителями [2,3].

Объектом изучения в данной работе являлась нефть и АСПО характеризующаяся высоким содержанием парафинов (таблица 1), что определяет парафиновый тип отложений.

Табл. 1. Физико-химические характеристики исследуемого образца нефти

Показатель	Значение
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	901,4
Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с:	
при температуре 20 °С	81,68
при температуре 50 °С	19,65
Температура застывания, °С	<-45
Содержание, % мас.:	
смола силикагелевых	9,5
асфальтенов	0,3
парафина	1,7
серы	0,173
воды	Отсутствие
ванадия	<2
никеля	<1
Коксуемость, % мас.	1,77
Содержание хлорорганических соединений во фракции н.к.-204 °С, ppm	<5
Массовая доля, ppm:	
сероводорода	Отсутствие
метил-, этилмеркаптанов	33

Анализ литературных данных показал, что неинногенный тип поверхностно-активных веществ (ПАВ) является наиболее эффективным для растворения АСПО парафинистого типа [4]. В результате для работы было выбрано поверхностно-активное вещество - Синтанол АЛМ-10 (характеристики представлены в таблице 2).

Табл. 2. Характеристика Синтанола АЛМ-10

Название ПАВ	Структурная формула, активная основа	Тип ПАВ
Синтанол АЛМ-10	$nH_{(2n+1)}O(CH_2CH_2O)_nH$ , где $n=12-14$	неинногенный

Для того чтобы было возможным использование ПАВ в качестве компонента технологических жидкостей необходима его совместимость с минерализованной водой, в связи с чем вначале испытания был проверен этот критерий. Признаком совместимости было отсутствие расслоения или осадкообразования после тщательного перемешивания Синтанол АЛМ-10 с водными растворами NaCl ( $\rho=283,2$  г/л) и CaCl<sub>2</sub> ( $\rho=322,1$  г/л). В результате проведенных исследований был сделан вывод о совместимости исследуемого ПАВ с минерализованной водой.

Для оценки диспергирующей способности Синтанол АЛМ-10 были проведены лабораторные испытания согласно СТ-07.1-00-00-02.

Сравнительная оценка эффективности диспергирующей способности ПАВ проводилась по следующим показателям:

- 1) дисперсность частиц АСПО полученной суспензии;
- 2) замазывание стенок сосуда, в котором проводился эксперимент.

Полученные результаты свидетельствуют, о том, что величина частиц дисперсии парафиноотложений при растворении не превышает 3,00 мм, а замазывание стенок не более 10 %, исходя из чего, можно сделать вывод о том, что анализируемый ПАВ может быть рекомендован к опытно - промышленным испытаниям.

Для исследования моющей способности спиртов были приготовлены промывочные жидкости на их основе, компонентный состав представлял собой 6% спирта (табл. 3), 2% ПАВ и 92% воды.

Табл. 3. Характеристики исследуемых спиртов

Наименование	ТУ, ГОСТ	Формула / сокращенное обозначение в работе
Метанол	ГОСТ 2222-95	CH <sub>3</sub> OH / C <sub>1</sub>
Этанол	ГОСТ 18300-72	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH / C <sub>2</sub>
Пропанол	ТУ 6-09-402-75	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH / C <sub>3</sub>
Бутанол	ГОСТ 6006-78	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH / C <sub>4</sub>
Изобутанол	ГОСТ 6006-78	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH / i-C <sub>4</sub>
Пентанол	ГОСТ 6016-77	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH / C <sub>5</sub>
Гептанол	ГОСТ 5830-79	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> OH / C <sub>7</sub>

На основании полученных данных (рис. 1), можно сделать вывод что исследуемые спирты (C<sub>1</sub> – C<sub>7</sub>) неоднозначно влияют на отмывающие способности. У спиртов с более низкой молекулярной массой (C<sub>1</sub> – C<sub>3</sub>) отмывающая способность низкая, промежуточные (C<sub>4</sub> – C<sub>5</sub>) показали наибольшую эффективность при отмыве от АСПО парафинистого типа, спирты с более высокой молекулярной массой (C<sub>7</sub>) показывают более низкие показатели.

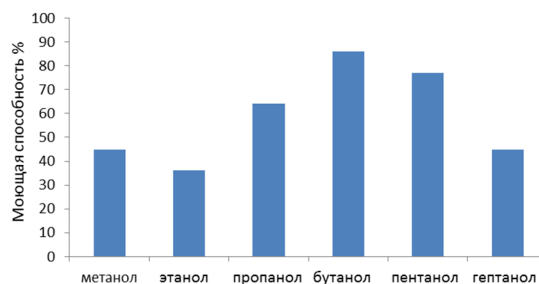


Рис. 1. Сравнительная оценка моющей способности водных растворов спиртов

При исследовании моющей способности изомерных структур (на примере бутанола и изобутанола) становится очевидным, что спирты с разветвленной структурой демонстрируют более низкие отмывающие способности по сравнению с соответствующими спиртами нормального строения (рисунок 2). Данная закономерность может быть связана с увеличением стерического эффекта при их диффузии в АСПО.

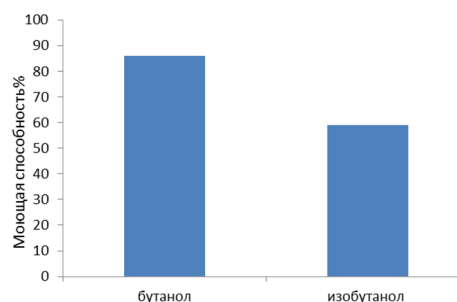


Рис. 2. Сравнительная оценка моющей способности водных растворов спиртов с разветвленной структурой и нормального строения

В работе так же проводился подбор углеводородных растворителей АСПО, которые, являясь сложной дисперсной системой, представленной парафинами, смолами и асфальтенами в нефтяной фазе, растворяются в углеводородных растворителях в соответствии со своей природой и свойствами растворителя. Рядом исследователей показано, что наиболее эффективные растворители по отношению к парафинам являются алкановые углеводороды, растворение их в нафтеновых и ароматических углеводородах затруднено отсутствием сольватации. Наиболее эффективные растворители по отношению к АСВ являются ароматические углеводороды [5].

Для увеличения эффективности УВ растворителя, он должен иметь поликомпонентный состав, обусловленный наличием ароматических, алифатических, и гетероатомных полярных фракций, поскольку они способны обеспечить благоприятную сольватацию всех компонентов отложений (табл. 4).

Табл. 4. Характеристики исследуемых углеводородных растворителей

Наименование	ТУ, ГОСТ	Формула	Молярная масса, г/моль
Гексан	ТУ 2631-158-44493179-13	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86,18
Толуол	ГОСТ 14710-78	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	92,14

Для решения поставленной задачи использовалась экспресс-методика подбора эффективных УВ растворителей, согласно которой определяется оптимальное соотношение алканового и ароматического компонента в УВ растворителе. Экспресс-методика подбора эффективных УВ растворителей, заключается в построении графика эффективности бинарных углеводородных смесей (ГЭБР). В основу положена оценка эффективности растворителей по трем критериям: моющая, растворяющая и диспергирующая.

В табл. 5 представлен групповой состав исследуемых УВ растворителей.

Табл. 5. Содержание компонентов в растворителе

Компонент	1	2	3	4	5	6
Толуол	0	20	40	60	80	100
Гексан	100	80	60	40	20	0

Полученные данные представлены на рисунках 3-5.

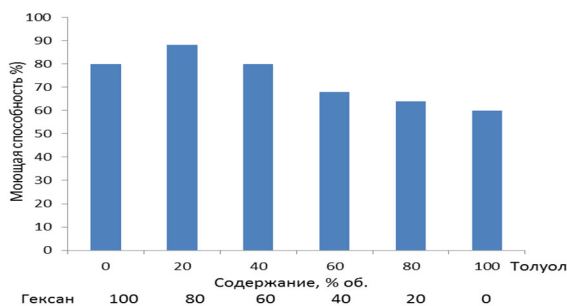


Рис. 3. Сравнительная оценка моющей способности УВ растворителей

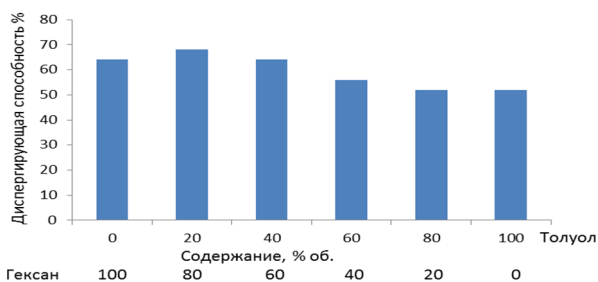


Рис. 4. Сравнительная оценка диспергирующей способности УВ растворителей

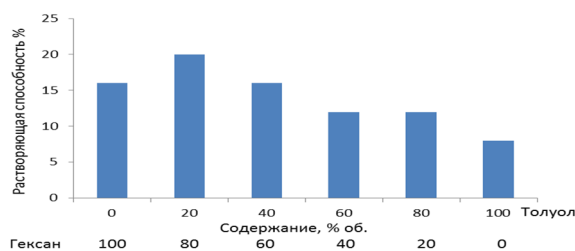


Рис. 5. Сравнительная оценка растворяющей способности УВ растворителей

Представленные данные демонстрируют изменение эффективности растворителя в соответствии с его групповым составом, свидетельствуют о том, что наиболее эффективными для отмыва парафинистого типа АСПО является смесь растворителей в соотношении 20% толуола и 80% n – гексан.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы можно сделать вывод о возможности рекомендовать к опытно - промышленным испытаниям для растворения АСПО парафинистого типа ПАВ неионогенной природы (Синтанол АЛМ-10), смесь спиртов с промежуточной молекулярной массой (C<sub>4</sub> – C<sub>5</sub>) и смесь углеводородных растворителей в соотношении 20% толуола и 80% n – гексан.

Результаты исследований влияния группового состава растворителя на его эффективность показали, что лучшим растворителем являются смеси углеводородов различных классов по сравнению с индивидуальными веществами. Эффективность смеси не является средним арифметическим эффективностью отдельных компонентов и превышает эффективность компонентов по отдельности. Таким образом, наблюдается синергетический эффект экспериментально подобранного состава растворителя.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- Иванова Л.В. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения / Л.В. Иванова, Е.А. Буров, В. Н. Кошелев // Электронный научный журнал нефтегазовое дело. – 2011. – № 1. – С. 268-284.
- Черыгова, М. А. Повышение эффективности промывки скважин, осложненных асфальтосмолопарафиновыми отложениями, в условиях аномально-низкого пластового давления разработкой многофункциональной технологической жидкости:[Текст]:дис. канд. техн. наук: 02.00.11. – М., 2015 – 125с.
- Турукалов М. Б. Образование АСПО в нефтедобыче: альтернативный взгляд на механизм / М. Б. Турукалов, В. М. Строганов, Ю.П. Ясьян // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 7. – С. 31-34.
- Каменщиков Ф. А. Удаление асфальтосмолопарафиновых отложений растворителями / Ф. А. Каменщиков - М.-Ижевск, 2008. – 384 с.
- Kovaleva M. A., Shram V. G., Lysyannikova N. N., Petrova K. A. and Tsygankova E. V. «Study on the efficiency of ARPD (asphaltenes, resin and paraffin deposit) hydrocarbon solvents», IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, Canada, № 315, 062011,2019

*Ковалева Мария Александровна доцент кафедры топливообеспечения и горюче-смазочных материалов, доцент, Сибирский федеральный университет, Институт нефти и газа, 89029100827, e-mail: Lera0727@yandex.ru;*

*Виниченко Татьяна Николаевна, старший преподаватель кафедры разработки нефтепродуктов, Сибирский федеральный университет, Институт нефти и газа, 89659055343, e-mail: vinichenko82@mail.ru;*

*Шрам Вячеслав Геннадьевич доцент кафедры топливообеспечения и горюче-смазочных материалов, доцент, Сибирский федеральный университет, Институт нефти и газа, 89504014163, e-mail: shram18rus@mail.ru;*

*Кравцова Екатерина Геннадьевна доцент кафедры топливообеспечения и горюче-смазочных материалов, доцент, Сибирский федеральный университет, Институт нефти и газа, 89130333528, e-mail: rina\_986@mail.ru;*

*Плахотникова Марина Анатольевна аспирант кафедры топливообеспечения и горюче-смазочных материалов, доцент, Сибирский федеральный университет, Институт нефти и газа, 89131905779, e-mail nataly.nt@mail.ru*

## SEPARATION OF OIL-WATER EMULSIONS

M.A. Kovaleva<sup>1,2</sup>, T.N. Vinichenko<sup>1,2</sup>, V.G. Shram<sup>2</sup>, E.G. Kravtsova<sup>2</sup>, M.A. Plahotnikov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk

<sup>2</sup> Siberian Federal University, Krasnoyarsk

One of the most serious complications in oil production and transportation is the intensive deposition of asphalt-resinous and paraffin deposits (ASPs). In this work, the effectiveness of solvents of different chemical nature for the removal of ASPs was evaluated. Based on laboratory data, conclusions were drawn about the use of noninogenic surfactants, alcohols with different molecular weights, and the optimal ratio of the alkane and aromatic components for the dissolution of paraffin-type ASPs.

Keywords: processing technologies, asphalt-resinous and paraffin deposits

### REFERENCES

1. Ivanova L.V., Burov E.A. and Koshelev V. N. "Asphaltosmoloparaffin deposits in the processes of extraction, transport and storage", *Electronic scientific journal oil and gas business*, vol. 1, pp. 268-284, 2011;
2. Cherygova, M. A. "Improving the efficiency of flushing wells complicated by asphalt-resin-paraffin deposits in conditions of abnormally low reservoir pressure by developing a multifunctional process fluid" Ph.D. dissertation, Moscow, Gubkin University of Oil and Gas, 2015;
3. Turukalov M. B, Stroganov V. M. and Yasyan Yu.P. "Formation of ASPO in oil production: an alternative view of the mechanism" *Oil refining and petrochemistry*, vol. 7, pp. 31-34, 2007;
4. Kamenshchikov F. A., *Removal of asphalt-resin-paraffin deposits with solvents*, M.-Izhevsk, 2008;
5. Kovaleva M. A., et al. "Study on the efficiency of ARPD (asphaltenes, resin and paraffin deposit) hydrocarbon sol-vent", *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, Canada, vol. 315, 062011, 2019.

*Kovaleva Maria Aleksandrovna Associate Professor of the Department of Fuel Supply and Fuel and Lubricants, Associate Professor, Siberian Federal University, Institute of Oil and Gas, 89029100827, e-mail: Lera0727@yandex.ru*

*Vinichenko Tatyana Nikolaevna, Senior Lecturer of the Department of Petroleum Products Development, Siberian Federal University, Institute of Oil and Gas, 89659055343, e-mail: vinichenko82@mail.ru*

*Shram Vyacheslav Gennadievich Associate Professor of the Department of Fuel Supply and Fuel and Lubricants, Associate Professor, Siberian Federal University, Institute of Oil and Gas, 89504014163, e-mail: shram18rus@mail.ru;*

*Kravtsova Ekaterina, Gennadievna Associate Professor of the Department of Fuel Supply and Fuel and Lubricants, Associate Professor, Siberian Federal University, Institute of Oil and Gas, 89130333528, e-mail: rina\_986@mail.ru;*

*Plahotnikova Marina Anatolyevna Postgraduate Student of the Department of Fuel Supply and Fuel and Lubricants, Associate Professor, Siberian Federal University, Institute of Oil and Gas, 89131905779, e-mail nataly.nm@mail.ru*