

На правах рукописи

Исламов Марсель Касимович
РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ УДАЛИТЕЛЕЙ
АСФАЛЬТОСМОЛИСТЫХ И ПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
НА НЕФТЯНОМ ОБОРУДОВАНИИ

Специальность 05.17.07 - «Химия и технология топлив
и специальных продуктов»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа-2005

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

На многих месторождениях нефти добыча осложняется асфальтосмолистыми и парафиновыми отложениями (АСПО), образующимися на поверхности нефтепромыслового оборудования и в призабойной зоне скважин, которые снижают продуктивность скважин и осложняют их эксплуатацию.

Особую актуальность проблема борьбы с АСПО приобретает в процессе длительного хранения нефтепродуктов, когда в результате окислительной полимеризации и конденсации компонентов нефтепродуктов происходит накопление асфальтосмолистых веществ на днище резервуаров. Борьба с ними требует также значительных материальных и трудовых затрат.

Применение растворителей для удаления АСПО (удалителей) является одним из наиболее известных и распространенных направлений борьбы с подобным осложнением. Несмотря на значительный объем теоретических и практических разработок по удалению АСПО, в промысловых условиях не всегда удается достичь положительных результатов. Большинство применяемых удалителей, основанных на растворении АСПО, малоэффективно для сложных типов отложений. В этих условиях наиболее результативны удалители, обладающие разрыхляющим и диспергирующим действием. Поэтому разработка эффективных удалителей АСПО, обладающих высокой растворяющей и диспергирующей способностью, является одной из актуальных задач особенно для нефтедобывающей отрасли.

Цель работы. Целью настоящей работы является разработка и внедрение эффективных удалителей для сложных типов АСПО.

Для достижения поставленной цели решался ряд научных и технических задач, из которых наиболее важными являлись следующие:

- 1 Обзор и оценка механизма действия существующих удалителей АСПО.
- 2 Улучшение диспергирующих свойств известных удалителей АСПО.

3 Разработка нормативно-технической документации для организации промышленного производства и применения новых удалителей АСПО.

4 Разработка и внедрение новых удалителей АСПО, обладающих высокой диспергирующей способностью.

Научная новизна

Впервые установлена высокая диспергирующая способность линейных α -олефинов по отношению к АСПО сложного состава. Диспергирующая активность α -олефинов объясняется высоким сродством к полярным частицам АСПО, обусловленным наличием двойной связи в их молекулах, а также легкостью диффузии в структуру АСПО, связанной со стерическими особенностями молекул.

Показано, что с увеличением числа атомов углерода диспергирующая способность олефинов падает. Среди исследованных линейных α -олефинов максимальный диспергирующий эффект проявляет гексен.

Разработаны новые удалители АСПО, обладающие повышенной диспергирующей активностью.

Практическая значимость

Показана возможность повышения диспергирующей способности удалителей АСПО путем введения в их состав α -олефинов.

Разработаны новые составы удалителей, обладающие повышенной диспергирующей способностью по отношению к АСПО различных типов.

Разработана нормативно-техническая документация (технические условия, инструкции по применению, санитарно-эпидемиологическое заключение Государственной санитарно-эпидемиологической службы РФ) для производства и применения удалителя АСПО РИИ-9. Удалитель АСПО РИИ-9 внедрен для обработки нагнетательных и добывающих скважин и для зачистки сырьевых и продуктовых резервуаров.

Публикации. Результаты диссертационной работы изложены в двух монографиях, двух статьях и тезисах пяти докладов научно-технических и научно-методических конференций.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены на научных конференциях, в том числе на III Конгрессе нефтегазопромышленников России. Секция М «Проблемы нефти и газа» (г. Уфа, 2001); IV Конгрессе нефтегазопромышленников России. Секция А «Повышение эффективности разработки нефтяных и газовых месторождений» (г. Уфа, 2003); II Всероссийской учебно-научно-методической конференции «Реализации Государственных образовательных стандартов при подготовке инженеров-механиков: Проблемы и перспективы» (г. Уфа, 2003); 55-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (г. Уфа, 2004).

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, общих выводов, списка использованных источников из 159 наименований, содержит 113 страниц машинописного текста, 9 рисунков, 23 таблицы и 12 приложений.

Содержание работы

Во введении показана актуальность проблемы, определены цель, задачи исследований, дана общая характеристика диссертационной работы.

Глава первая. Глава посвящена аналитическому обзору причин и факторов, влияющих на процесс образования АСПО на нефтяном оборудовании, а также методов их удаления. Рассмотрены особенности физико-химических процессов, ведущих к формированию АСПО при эксплуатации скважин. Дана краткая характеристика основных способов удаления АСПО. Особое внимание уделено химическому способу, основанному на применении различных удалителей. Сделан обзор свойств и эффективности применяемых удалителей. В конце главы сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Глава вторая. В данной главе описаны объекты и методы исследований. На основе литературных данных произведены их оценка и обоснование. Представлены физико-химические показатели объектов исследований, применяемых удалителей и реагентов.

В качестве объектов исследований были выбраны образцы отложений с нагнетательных и дебитных скважин НГДУ «Краснохолмскнефть» (Татышлинское месторождение, скважины 4434, 300; Надеждинское месторождение, скважина 32; Четырманское месторождение, скважина 1289), НГДУ «Ишимбайнефть» (Уршакское месторождение, скважины 239 и 819; Северо-Зирганское месторождение, скважина 1), НГДУ «Уфанефть» (Кушкульское месторождение, скважины 283, 727 и 173), НГДУ «Чекмагушнефть» (Чекмагушевское месторождение, скважина 400; Кадыровское месторождение, скважина 1674) и НГДУ «Южарланнефть» (Сухоязовское месторождение, скважина 1), а также отложения АСПО с сырьевых резервуаров карачаганакского конденсата ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» и твердый парафин марки Т-2.

Для исследования состава отложений был выбран экстракционный метод, основанный на выделении асфальтенов н-гептаном или петролейным эфиром из отложений с последующим отделением их фильтрацией. Смолы, растворенные в фильтрате, адсорбировали на силикагеле и затем десорбировали спирто-бензольной смесью. Состав и тип отложений представлен в таблице 1.

При исследовании были использованы известные растворители, товарные, промежуточные, а также технические продукты различных нефтехимических предприятий, соответствующие требованиям нормативно-технических документаций, приведённых ниже:

α -олефины C_6 – по ТУ 2411-059-05766801-96; α -олефины C_8 – по ТУ 2411-057-05766801-96; α -олефины C_{10} – по ТУ 2411-057-05766801-96; α -олефины C_{12-14} – по ТУ 2411-058-05766801; α -олефины C_{16-18} – по ТУ 2411-067-05766801; α -олефины C_{20+} – по ТУ 2411-05766801-97; гексан – по ТУ 2631-003-05807999-98; тяжелый полимердистиллят (ТПД) – по ТУ 38.101210-72; нефрас С4-150/200 – по ТУ 38.1011026-85; нефрас А_р-120/200 – по ТУ 38.101809-80; нефрас А_р-150/330 – по ТУ 38.1011049-85; сольвент нефтяной – по ГОСТ 10214-78; сольвент нефтяной тяжёлый – по ТУ 38.101809; сольвент нефтяной сверхтяжёлый по – ТУ 38.1011049-98; растворитель СНПХ 7870; растворитель ПАЛР-О по ТУ 2411- 446-05742685-99 и др.

Таблица 1 – Состав и тип АСПО

Отложение	Состав, % масс.			$\frac{П}{А+С}$	Тип
	Асфальтены	Смолы	Парафины		
НГДУ «Краснохолмскнефть»					
1 Татышлинское м.р., скв. 4434	24,2	4,3	40,8	1,43	П*
2 Татышлинское м.р., скв. 300	5,62	7,84	22,65	1,68	П
3 Надеждинское м.р., скв. 32	11,1	8,9	40,1	2,01	П
4 Четырманское м.р., скв. 1289	2,7	8,3	28,1	2,55	П
НГДУ «Ишимбайнефть»					
5 Уршакское м.р., скв. 239	5,7	1,0	6,8	1,05	П
6 Уршакское м.р., скв. 819	64,0	1,5	17,5	0,27	А**
7 Северо-Зирганское м.р., скв. 1	2,8	7,7	0,5	0,05	А
НГДУ «Уфанефть»					
8 Кушкульское м.р., скв. 283	46,3	1,6	18,9	0,40	А
9 Кушкульское м.р., скв. 727	39,2	1,6	19,1	0,47	А
10 Кушкульское м.р., скв. 173	16,3	18,4	20,4	0,59	А
НГДУ «Чегмагушнефть»					
11 Чекмагушевское м.р., скв. 400	3,5	6,1	45,2	4,71	П
12 Кадыровское м.р., скв. 1674	0,8	9,1	56,7	5,73	П
НГДУ «Южарланнефть»					
13 Сухоязовское м.р., скв. 1	6,5	15,4	29,8	1,36	П
ОАО «СНОС»					
14 Сырьевой резервуар (Оренбургский конденсат)	28,4	0,1	36,3	1,27	П
* Парафиновый тип отложений. ** Асфальтеновый тип отложений					

Исследование индивидуального углеводородного состава растворителей и технических продуктов проводилось на хроматографе "Кристалл Люкс 4000" при следующих условиях: детектор пламенно-индукционный, колонка кварцевая капиллярная, длина колонки 100 м, диаметр 0,2-0,22 мм, фаза OV-101.

Эффективность удалителей АСПО оценивали в динамических условиях весовым методом. Метод основан на измерении массы навески АСПО, находящейся в среде удалителя в динамических условиях, к его начальной массе. Метод позволяет исследовать образцы АСПО, сохраняя их структуру, варьировать толщиной отложения, скоростью потока удалителя и его температурой, а также визуально наблюдать за процессом отмыва отложения. О диспергирующей способности удалителя судили по массе нерастворившейся части отложений, накопившейся на дне цилиндра и на сите, которую отбирали через каждые 20 минут и высушивали в вытяжном шкафу до постоянной массы.

Для решения задач, определенных темой диссертационной работы, был применен также комплекс стандартных методов исследования нефти и нефтепродуктов: разгонка растворителей и технических продуктов по ГОСТ 11011-64 на приборе АРН-2; фракционный состав продуктов по ГОСТ 2177-82; плотность по ГОСТ 3900-85; концентрация фактических смол по ГОСТ 1567; индукционный период по ASTM D 525; массовая доля серы по ГОСТ 19121; давление насыщенных паров по ГОСТ 1756-83; объемная доля бензола по ГОСТ 29040; температура плавления по ГОСТ 18995; массовая доля влаги по ГОСТ 2477-65; вязкость кинематическая по ГОСТ 33-82; определение температуры вспышки в закрытом тигле по ГОСТ 6356-75; испытание на медную пластинку по ГОСТ 6321.

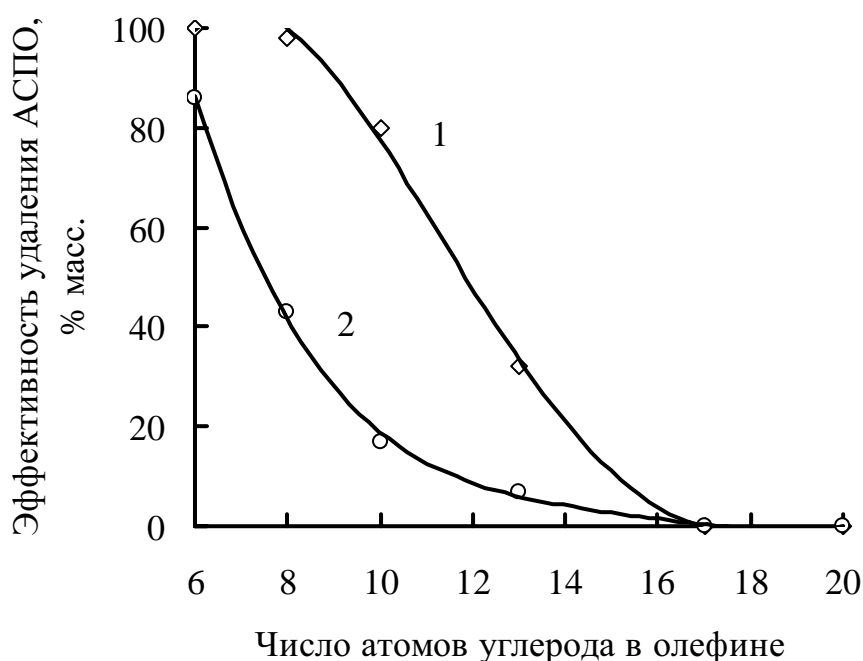
Глава третья. В данной главе приведены результаты исследований по разработке эффективных удалителей АСПО.

Большинство известных удалителей АСПО состоят, как правило, из трех компонентов: алифатических и ароматических углеводородов, поверхностно-активных веществ. Сочетание алифатических и ароматических углеводородов достигается обычно путем компаундирования определенных фракций углеводородов в составе тех или иных продуктов нефтепереработки и нефтехимии.

Нами выявлено, что линейные α -олефины проявляют высокую эффективность по отношению к АСПО практически любого типа. Установлено, что их высокая эффективность обусловлена диспергирующей

активностью. Диспергирующая активность α -олефинов, на наш взгляд, объясняется тем, что, во-первых, вследствие наличия двойной связи они имеют высокое сродство к полярным частицам АСПО и, во-вторых, вследствие особенностей пространственной структуры их молекул, они легко диффундируют в структуру АСПО, диспергируя их на мелкие частицы.

Получены зависимости эффективности удаления АСПО от числа атомов углерода в молекуле олефина для основных типов АСПО. Наглядная графическая зависимость эффективности удаления АСПО от числа атомов углерода в молекуле α -олефина для типичных отложений асфальтенового (Кушкульское месторождение, скважина 727) и парафинового (Татышлинское месторождение, скважина 4434) типов представлена на рисунке 1. Из рисунка видно, что с возрастанием числа атомов углерода в олефине эффективность удаления АСПО резко падает.



1 – АСПО Кушкульского месторождения, скважина 727;

2 – АСПО Татышлинского месторождения, скважина 4434

Рисунок 1 – Зависимость эффективности удаления АСПО от числа атомов углерода в молекуле α -олефинов

Из рисунка также следует, что фракции олефинов более эффективны для отложений асфальтенового типа, чем для отложений парафинового типа. К отложениям данного типа высокую эффективность проявляет и н-гексан. Среди исследованных отложений асфальтенового типа лишь для АСПО Кушкульского месторождения (скважина 283) он существенно уступает гексеновой фракции (75 % против 100).

Результаты исследований также показали, что по отношению к отложениям и парафинового типа эффективность гексеновой фракции по сравнению с н-гексаном значительно выше. Например, гексеновая фракция по отношению к отложению Уршакского месторождения (скважина 239) почти в четыре раза превосходит н-гексан, а по отношению к АСПО других месторождений - более чем в два раза. В то же время по отношению к твердому парафину гексеновая фракция и н-гексан проявляют практически одинаковую эффективность.

С целью разработки эффективных удалителей АСПО были проведены исследования растворяющей и диспергирующей способности по отношению к типичным отложениям различных промежуточных и технических продуктов ряда нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий.

Растворяющая и диспергирующая способности данных продуктов по отношению к тем же АСПО, которые были использованы для исследования эффективности фракций α -олефинов, представлены в таблице 2. Там же для сравнения приведены данные по растворяющей и диспергирующей способности данных продуктов по отношению к твердому парафину марки Т-2. Как видно из таблицы 2, большинство исследованных продуктов, за небольшим исключением, высокую эффективность проявляют лишь для отдельных типов АСПО, т.е. являются достаточно селективными. Те продукты, которые проявляют высокую эффективность по отношению ко всем типам АСПО (это, в основном, продукты на ароматической основе), малодоступны, так как

Таблица 2 – Эффективность и диспергирующая способность некоторых технологических потоков и растворителей, % масс.

Технические продукты и растворители	Твердый парафин марки Т-2	НГДУ “Краснохолмск-нефть”, Татышлинское м.р.	НГДУ “Ишимбай-нефть”, Уршакское м.р.		НГДУ “Уфанефть”, Кушкульское м.р.	
			СКВ. № 4434	СКВ. № 239	СКВ. № 819	СКВ. № 283
1 н-Гексан	82/3	42/4	19/2	100/8	75/4	98/7
2 ТПД	6/0	37/6	33/8	80/21	98/14	96/17
3 Нефрас С4-150/200	9/0	27/2	68/3	100/4	74/5	56/4
4 Мотоалкилат	3/0	3/0	3/0	40/0	7/0	11/0
5 Нефрас Ар150/330	24/0	44/2	73/3	-	67/6	66/5
6 Концентрат ароматических углеводородов	100/0	82/6	100/4	64/1	94/3	87/2
7 Нефрас Ар120-200	58/0	68/5	10/0	68/6	92/7	88/5
8 Сольвент нефтяной сверхтяжёлый	24/0	33/0	82	-	91/1	55/0
9 Фракция смолы пиролиза гидрированной	100/0	98/0	90/2	20/0	79/2	66/2
10 Фракция смолы пиролиза негидрированной	39/0	19/0	40/0	14/0	34/0	22/0
11 Диэтилбензольная фракция	46/0	56/0	9/0	62/2	52	27/0
12 Сольвент нефтехимический	22/0	26/0	92/2	34/9	44/0	14/0
13 Гексеновая фракция	82/17	86/20	71/14	100/19	100/15	84/18
14 СНПХ-7870	6/0	81/3	100/3	27/0	66/3	60/2

применяются в качестве высокооктановых компонентов товарных бензинов или сырья нефтехимии.

С целью разработки эффективных удалителей по отношению к сложным отложениям проведены исследования по выявлению возможности повышения диспергирующей способности вышеуказанных технических продуктов и растворителей путем усиления их диспергирующей активности введением в их состав линейных α -олефинов.

Исследования показали, что введение в состав ряда технических товарных продуктов линейных α -олефинов приводит к резкому повышению их эффективности. Данный эффект особенно высок для тех продуктов, которые обладают низкой диспергирующей активностью. Среди исследованных линейных α -олефинов максимальный диспергирующий эффект проявляет гексеновая фракция.

Соотношение растворяющей и диспергирующей составляющих удалителя АСПО подбирается экспериментально для конкретных типов отложений. В качестве примера на рисунках 2 - 5 приведены кривые зависимости эффективности удаления АСПО композиций на основе Нефраса С4 150/200 и гексеновой фракции по отношению к отложениям Уршакского (скважина 283), Татышлинского (скважина 4434 (П- типы)) и Кушкульского (скважины 283, 727 (А- типы)) месторождений АСПО от соотношения компонентов.

Из рисунков следует, что для каждого типа отложений можно подобрать соотношения компонентов, при которых достигается высокая эффективность удалителя. На такой основе построен предложенный нами принцип подбора бинарных удалителей серии РИИ для конкретного типа отложений. Ниже приведен состав основы некоторых модификаций удалителей серии РИИ.

РИИ-1. Основа - фракции, в которых преобладают насыщенные алифатические углеводороды (гексановая фракция, мотоалкилат и др.).

РИИ- 2. Основа - фракции, в которых преобладают ненасыщенные алифатические углеводороды (тяжелый полимер-дистиллят, негидрированные легкие фракции смолы пиролиза и др.).

РИИ-6. Основа – фракции, в которых не преобладает ни один из классов углеводородов (легкие фракции продуктов процессов крекинга, коксования и др.).

РИИ-7. Основа – фракции, в которых преобладают тяжелые ароматические углеводороды (до 330 °С - Нефрас Аp-150/330, сольвент нефтяной сверхтяжёлый и др.).

РИИ-9. Основа – фракции, в которых преобладают легкие ароматические углеводороды (до 220 °С Нефрас А-120-200 °С, сольвент каменноугольный, сольвент нефтяной, легкая фракция смолы пиролиза гидрированная и др.).

Составы отдельных удалителей серии РИИ для отложений различных типов на основе доступных продуктов нефтехимии с добавлением гексеновой фракции представлены в таблице 3, а их эффективность по отношению к различным типам отложений - в таблице 4.

Таблица 3 – Составы удалителей АСПО серии РИИ

Удалитель	Состав (соотношение компонентов)
РИИ-1	Гексановая фракция : гексеновая фракция (60-90 : 10-40)
РИИ-2	Тяжелый полимер дистиллят: гексеновая фракция (50-70:30-50)
РИИ-6	Фракция бензина коксования: гексеновая фракция (50-70 : 30-50)
РИИ-7	Сольвент нефтяной сверхтяжёлый : гексеновая фракция (85-70 : 15-30)
РИИ-9	Фракция смолы пиролиза C ₉ + гидрированная : гексеновая фракция (95-75 : 5-25)

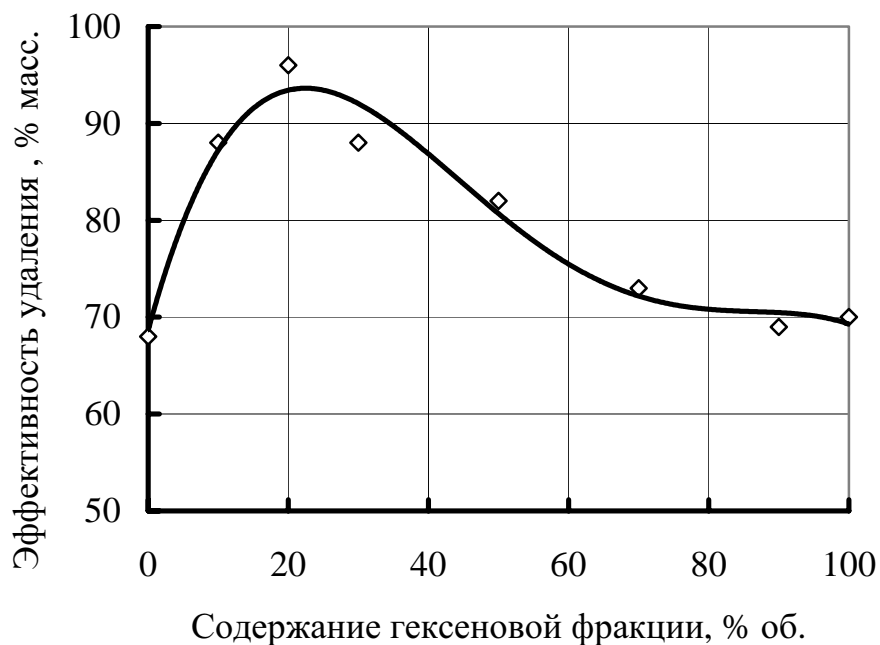


Рисунок 2 - Зависимость эффективности удалителя от содержания гексеновой фракции для отложения Уршакского месторождения (скважина 239)



Рисунок 3 - Зависимость эффективности удалителя от содержания гексеновой фракции для отложения Татышлинского месторождения (скважина 4434)

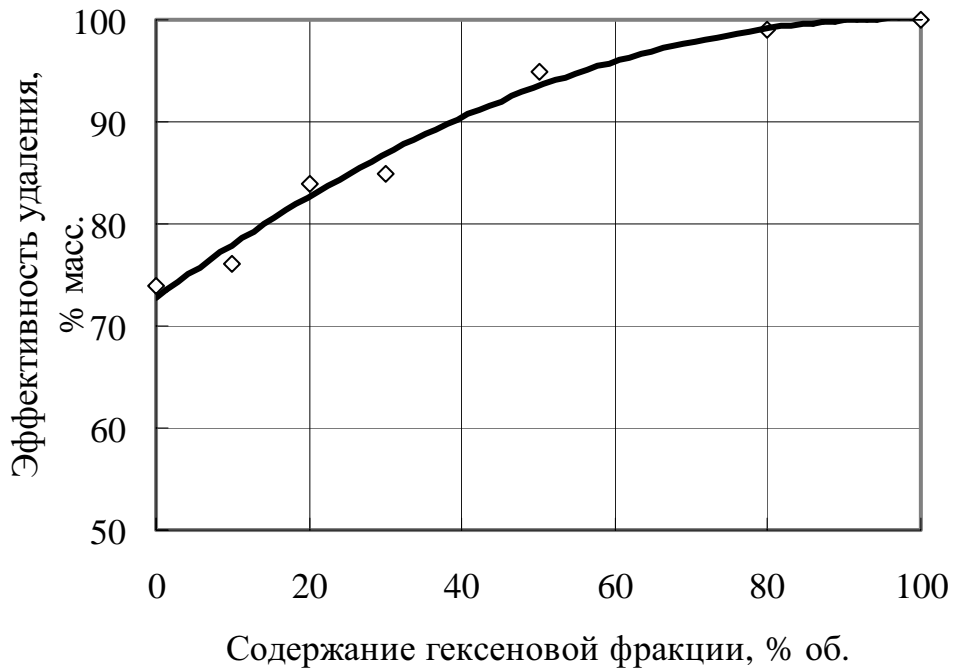


Рисунок 4 - Зависимость эффективности удалителя от содержания гексеновой фракции для отложения Кушкульского месторождения (скважина 283)

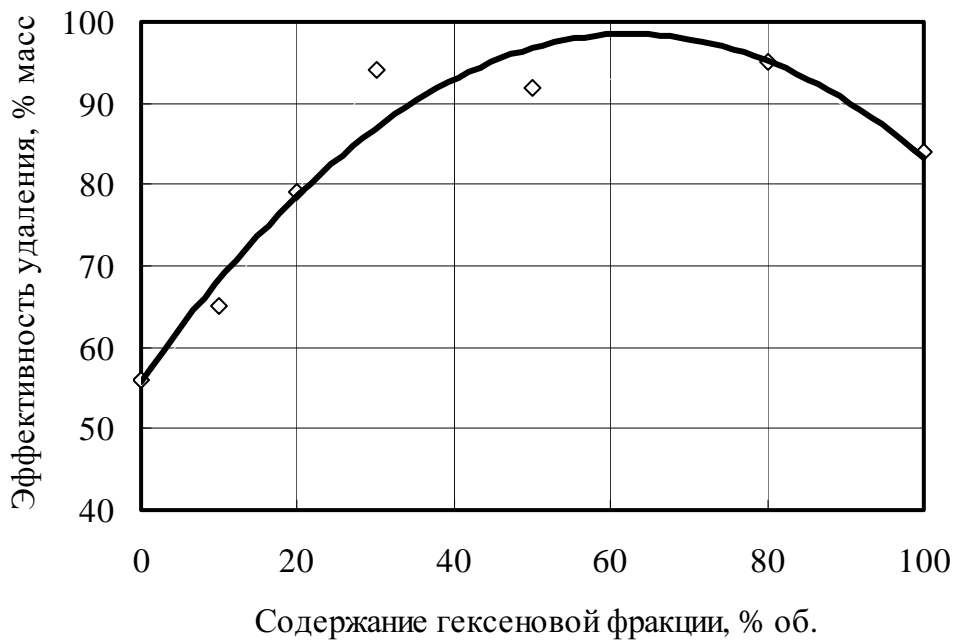


Рисунок 5 - Зависимость эффективности удалителя от содержания гексеновой фракции для отложения Кушкульского месторождения (скважина 727)

Таблица 4 – Эффективность удалителей АСПО серии РИИ, % масс.

Отложение	РИИ-2	РИИ-7	РИИ-9	СНПХ-7870
НГДУ «Краснохолмскнефть»				
1 Татышлинское м.р., скв. 4434	83	88	100	81
2 Надеждинское м.р., скв. 32	97	100	100	100
3 Четырманское м.р., скв. 1289	91	89	98	94
НГДУ «Ишимбайнефть»				
4 Уршакское м.р., скв. 239	71	93	100	100
5 Уршакское м.р., скв. 819	100	100	87	27
6 Северо-Зирганское м.р., скв. 1	100	100	100	100
7 Южно-Введенское м.р.	39	66	47	32
НГДУ «Уфанефть»				
8 Кушкульское м.р., скв. 283	100	100	100	66
9 Кушкульское м.р., скв. 727	100	100	78	60
10 Кушкульское м.р., скв. 173	43	84	68	37
НГДУ «Чекмагушнефть»				
11 Кадыровское м.р., скв. 1674	51	68	78	64
НГДУ «Южарланнефть»				
12 Сухоязовское м.р., скв. 1	100	99	100	100
ОАО «СНОС»				
13 Оренбургский конденсат (сырьевой резервуар)	100	89	95	100

Для сопоставления эффективности удалителей серии РИИ в одинаковых условиях был исследован один из распространенных промышленных удалителей АСПО - СНПХ-7870. Как следует из таблицы 4, в отличие от удалителя СНПХ-7870, который эффективен только по отношению к отложениям парафинового типа, состав удалителей серии РИИ может быть подобран для большинства исследованных отложений.

Сравнительные испытания эффективности вышеуказанных удалителей АСПО серии РИИ с некоторыми известными удалителями (СНПХ-7870, Миапром, ЖОУ, ПАЛР-0 и Нефрас 1501/200) в специализированной лаборатории ООО "ИК БашНИПИнефть" полностью подтвердили их высокую

эффективность. Например, эффективность удалителя РИИ-9 за один час испытаний составила 75 %, а удалителей СНПХ-7870 и ПАЛР-0 – 51 и 69 % соответственно.

Поиск основы для приготовления удалителей АСПО приводит к выводу о том, что наиболее предпочтительны для этих целей фракции углеводородов с пределами выкипания 80...200 °С. Среди последних наиболее эффективны фракции, содержащие в своем составе компоненты, проявляющие как растворяющую, так и диспергирующую активность. Как было показано выше, одним из оригинальных вариантов приготовления таких удалителей является введение в их состав линейных α -олефинов.

Нами выявлена высокая эффективность фракций бензина каталитического крекинга по отношению к АСПО различных типов. Бензиновая фракция современных установок каталитического крекинга состоит из смеси ароматических, олефиновых, нафтеновых и парафиновых углеводородов. Их соотношение зависит от типа перерабатываемого сырья, жесткости режима крекинга и составляет в пределах (в % масс.): ароматические углеводороды – 25-40, олефины – 20-25, парафины и нафтены – 35-55. Бензин каталитического крекинга - один из основных компонентов высокооктановых товарных бензинов и является труднодоступным. Кроме того, легкокипящие фракции бензина повышают его пожароопасность.

В настоящее время более 90 % серы в товарных автомобильных бензинах приходится на долю бензина каталитического крекинга. В связи с ужесточением требований к содержанию серы в автомобильных бензинах остро встает вопрос о дополнительной очистке бензина каталитического крекинга.

Одним из перспективных вариантов удаления серы из бензина каталитического крекинга является «постгидроочистка» его фракций, где концентрируются основные серосодержащие соединения. Как правило, бензин разделяют на легкую и тяжелую фракции с последующей гидроочисткой тяжелой части. При разделении бензина каталитического крекинга на фракции появляется реальная возможность использования тяжелой части бензина, где

концентрируется основная часть серы, и по другим направлениям, в том числе для приготовления на его основе удалителей АСПО.

В таблице 5 приведены данные по распределению серы в узких фракциях бензина каталитического крекинга, отобранного с установки Г-43-107/М1 ОАО «УНПЗ». Содержание серы в исходном бензине составило 0,075 % масс.

Таблица 5 - Распределение серы по фракциям бензина каталитического крекинга

Фракция, °С	38-50	50-85	85-110	110-150	150-204
Выход на бензин, % об.	4,0	37,5	16,5	22,5	19,5
Содержание серы, % масс.	0,004	0,027	0,036	0,093	0,197

Как следует из таблицы 5, в бензине каталитического крекинга сера, в основном, концентрируется в тяжёлых фракциях. Особенно резкое возрастание содержания серы наблюдается, начиная с фракции 110-150 °С.

Из бензина были выделены пять “хвостовых” фракций (80 °С - К.К., 110 °С - К.К., 120 °С - К.К., 130 °С - К.К. и 140 °С - К.К.) и исследована их эффективность по отношению к АСПО различных типов. В таблице 6 приведены значения эффективности удаления различных типов АСПО фракциями бензина каталитического крекинга. Для сопоставления там же приведены аналогичные показатели для двух наиболее эффективных промышленных удалителей АСПО.

Как следует из таблицы 6, для большинства отложений с повышением начала кипения фракции ее эффективность падает. Это, в первую очередь, относится к отложениям П-типа. В то же время для некоторых отложений зависимость эффективности от начала кипения носит экстремальный характер, что, на наш взгляд, связано с различным содержанием в них соединений серы. Известно, что молекулы серосодержащих соединений по отношению к АСПО различных типов могут проявлять растворяющую или ингибирующую активность.

Таблица 6 – Эффективность фракций бензина каталитического крекинга по отношению к АСПО различных типов

Удалитель АСПО	Татышлинское месторождение	Наеждинское месторождение	Уршакское месторождение	Сухоязовское месторождение	Кушкульское месторождение	
	скв. 4434	скв. 32	скв. 239	скв.1	скв. 283	скв. 727
1 Фр. 80-К.К.	100	100	100	93	96	95
2 Фр. 110-К.К.	92	100	97	80	86	83
3 Фр. 120-К.К.	88	95	96	75	54	70
4 Фр. 130-К.К.	85	94	95	84	58	67
5 Фр. 140-К.К.	83	93	94	81	81	50
6 СНПХ-7870	81	100	100	100	66	60
7 Нефрас Ар-120/200	68	64	100	72	92	81

Таким образом, было показано, что фракции бензина каталитического крекинга проявляют высокую эффективность по отношению к АСПО различных типов и могут быть рекомендованы в качестве основы для приготовления удалителей АСПО. Исследования по модифицированию данных фракций с олефинами показали, что высокая эффективность удалителя достигается при значительно низких концентрациях последних.

Глава четвертая. В данной главе диссертации приведены результаты исследований по разработке новых удалителей АСПО и применения их для удаления отложений с нефтяного оборудования.

В отличие от большинства удалителей АСПО, которые эффективны лишь по отношению к отложениям определенного типа, состав удалителей серии РИИ может быть подобран для большинства исследованных отложений.

Среди модификаций удалителей серии РИИ более универсальными являются модификации, основу которых составляют фракции ароматических углеводородов (РИИ-7, РИИ-9). Кроме того, среди исследованных технологических потоков нефтехимических и нефтеперерабатывающих предприятий, а также технических продуктов в настоящее время вышеуказанные фракции являются более доступными. С учетом этого разработка технических условий на удалитель АСПО серии РИИ была начата для модификации РИИ-9. Для данной модификации удалителя основу составляют легкие фракции ароматических углеводородов с концом кипения до 200 °С.

Физико-химические характеристики удалителя АСПО РИИ-9, согласно ТУ 2458-001-15292669-2004, приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Физико-химические показатели удалителя АСПО РИИ–9

Наименование показателя	Норма	Метод испытания
1 Внешний вид	Прозрачная жидкость от бесцветного до желтого цвета	
2 Температурные пределы перегонки, °С		ГОСТ 2177
- начала кипения, не ниже	35	
- 50% выкипает, не выше	120	
- конец кипения, не выше	210	
3 Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие	ГОСТ 6307
4 Испытания на медной пластине	Выдерживает	ГОСТ 6321
5 Массовая доля воды, %, не более	0,5	ГОСТ 2477
6 Содержание механических примесей, %, не более	Отсутствие	ГОСТ6370
7 Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	860	ГОСТ 3900

На удалитель РИИ–9 получено «Санитарно-эпидемиологическое заключение» Государственной санитарно-эпидемиологической службы РФ, а также составлена и согласована с ООО «ИК БашНИПИнефть» инструкция по его применению.

В соответствии с требованиями ТУ 2458-001-15292669-2004 была наработана опытно-промышленная партия удалителя АСПО РИИ-9Б.

В качестве основы удалителя служил Сольвент нефтяной тяжёлый по ТУ 8.101809 -90 , содержание гексеновой фракции в удалителе составило 10% об. Опытно-промышленная партия удалителя была испытана для разрушения АСПО в добывающих и нагнетательных скважинах НГДУ «Краснохолмскнефть» и для очистки резервуаров от донных отложений - на базе горючего длительного хранения Северо-Кавказского военного округа (войсковая часть 96479).

Промысловые испытания опытно-промышленной партии удалителя РИИ-9Б для удаления АСПО с добывающих скважин проводились на скважинах № 4391, 4378 Югомашовского месторождения, а с нагнетательных скважин - на скважинах № 201 Байсаровского месторождения и № 263 Старцевского месторождения НГДУ «Краснохолмскнефть».

Технология обработки добывающих скважин заключалась в нагнетании в затрубное пространство расчетной порции удалителя и запуске скважины в работу по замкнутому циклу (круговая циркуляция) в течение 2-4 часов.

Анализ результатов обработки показали, что по всем наблюдаемым показателям достигается положительный эффект (увеличение дебита нефти составило 20 %, нагрузка на головку балансира уменьшилась на 53 %). Скважины после обработки работают нормально. Прирост дебита нефти составил 0,4 т/сут.

Технология обработки нагнетательных скважин заключалась в закачивании в затрубное пространство 3,0 т удалителя и круговой циркуляции в течение трех циклов. Результаты обработки оценивались по восстановлению циркуляции жидкости через НКТ, прохождению приборов для глубинных исследований, снижению устьевого давления (на 25 %), восстановлению приемистости.

Испытания показали, что уже через полтора часа циркуляции давление закачки понизилось на 60 %, что свидетельствует о высокой эффективности

применяемого удалителя АСПО. Использование удалителя РИИ-9 позволило в дальнейшем провести кислотную обработку и повысить приемистость скважин с 10 до 200 м³/сут.

Опытно-промышленная партия удалителя АСПО РИИ-9 была испытана также на базе хранения горючего в войсковой части 96479 для удаления отложений из резервуаров типа РВС-5000 под темные нефтепродукты. Обработка загрязненной поверхности резервуара проводилась струей удалителя, подаваемого из специального резервуара под давлением 1,0 МПа при помощи перекачивающей станции ПСГ-160 на специальную моечную машину ММ-4. Образующаяся в резервуаре смесь откачивалась с помощью эжектора в отдельный отстойный резервуар. Для сопоставления результатов испытаний в качестве альтернативного средства использовался моечный препарат МЛ-6. Процесс отмывки длился до полной очистки резервуаров.

Испытания показали, что удалитель АСПО РИИ-9 характеризуется повышенной эффективностью также для отмыва донных отложений в резервуарах и позволяет более эффективно и с меньшими затратами производить зачистку резервуара. Удельный расход удалителя РИИ-9Б, например, меньше по сравнению с удалителем МЛ-6 в три с половиной, а среднее время отмывки - более чем в три раза.

С учётом положительных результатов испытаний удалитель АСПО РИИ-9 был выдвинут на участие в тендере, проводимом АНК «Башнефть», по закупке удалителей АСПО и выиграл его в 2004 и 2005 гг.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1 Впервые установлена диспергирующая способность линейных α -олефинов по отношению к АСПО различного типа. Механизм этого явления объясняется тем, что, во-первых, вследствие наличия двойной связи они имеют высокое сродство к полярным частицам АСПО и, во-вторых, вследствие малого диаметра поперечного сечения молекул легко диффундируют в структуру АСПО, диспергируя их на мелкие частицы.

Установлено, что с увеличением числа атомов углерода, диспергирующая способность олефина падает. Среди исследованных линейных α -олефинов максимальный диспергирующий эффект проявляет гексен.

2 Показано, что введение в состав углеводородных фракций с низкой диспергирующей способностью линейных α -олефинов приводит к резкому повышению их эффективности. Предложено использовать данные фракции в качестве добавок для повышения суммарной эффективности удалителей.

3 На основе различных продуктов нефтепереработки и нефтехимии и линейных α -олефинов предложены бинарные удалители АСПО серии РИИ, обладающие повышенной растворяющей и диспергирующей способностью. Разработка защищена патентом РФ.

4 Разработаны и согласованы с АНК «Башнефть» технические условия на опытно-промышленную партию удалителя АСПО РИИ-9 и инструкция по технологии его применения на добывающих и нагнетательных скважинах. Получено «Санитарно-эпидемиологическое заключение» Государственной санитарно-эпидемиологической службы РФ.

5 Опытные-промышленные испытания удалителя АСПО РИИ-9 на нефтяном оборудовании показали высокую эффективность:

а) после обработки добывающих скважин дебит возрос до 20 %; нагрузка на головку балансира уменьшилась на 53 %;

б) обработка нагнетательной скважины удалителем РИИ-9 в течение 1,5 часа восстановило приемистость скважины и снизило давление закачки на 60 %;

в) при зачистке резервуаров из-под темных нефтепродуктов удельный расход удалителя РИИ-9 по сравнению с удалителем МЛ-6 уменьшился в 3,5 раза, а среднее время отмывки – более чем в три раза.

6 Показано, что менее ценные (как компонент высокооктановых бензинов) «хвостовые» фракции бензина каталитического крекинга проявляют высокую эффективность по отношению к АСПО различных типов и предложены как альтернатива известным удалителям.

Основные результаты исследований изложены в следующих работах:

1 Исламов М.К. Последствия неразумной разработки нефтегазовых месторождений. Материалы// III Конгресса нефтегазопромышленников России. Секция М. Проблемы нефти и газа.- Уфа: Реактив, 2001. – 152 с.

2 Иمامетдинов Н. Н., Шарафиев Р.Р., Исламов М.К. и др. Эксплуатация, техническое обслуживание и ремонт технических средств службы горючего вооруженных сил. - Уфа: УГНТУ, 2002. - 213 с.

3 Абдрахманов Н.Х., Бакиров Н.Х., Исламов М.К. и др. Основы химмотологии: Учеб. пособие. – Уфа: УГНТУ, 2002. – 227 с.

4 Исламов М.К. , Рахимов М. Н., Габитов Г. Х. и др. Новые растворители АСПО//- Материалы IV Конгресса нефтегазопромышленников России. Секция А. Повышение эффективности разработки нефтяных и газовых месторождений. – Уфа: БашНИПИнефть, 2003. -С. 79.

5 Исламов М.К., Рахимов М.Н. Метод зачистки резервуаров от АСПО // Мировое сообщество: Проблемы и пути решения: Сб. науч. ст.– Уфа: УГНТУ, 2003. –Вып. 14. –С.155.

6 Исламов М.К., Рахимов М.Н., Исламов Т.Ф. и др. Новые нефтяные растворители асфальтосмолистых и парафиновых отложений // Молодые ученые – нефтяной науке Башкортостана: Сб. науч. тр.– Уфа: БашНИПИНефть, 2003. –Вып.114. -С. 128-131.

7 Исламов М.К., Рахимов М.Н. Метод зачистки резервуаров от осадка // Реализация государственных образовательных стандартов при подготовке инженеров-механиков: Проблемы и перспективы: Материалы II Всерос. учеб. -науч. -метод. конф. - Уфа: УГНТУ, 2003. - С. 182.

8 Исламов Т.Ф., Исламов М.К., Рахимов М.Н. Фракции олефинов как растворители асфальтосмолистых и парафиновых отложений. // Материалы 55-й научно–технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Уфа: УГНТУ, 2004. -С. 442-443.

9 Исламов Т.Ф., Исламов М.К., Рахимов М.Н. Разработка эффективных растворителей асфальтосмолистых и парафиновых отложений // Материалы 55-й научно–технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Уфа: УГНТУ, 2004. -С. 443.