

Новый перспективный углеводородный растворитель для процессов стимуляции скважин

А.В. Облёзов, научный консультант М.Х. Мусабилов (институт «ТатНИПИнефть»)

Введение

Выпадение асфальтосмолистых и парафиновых отложений (АСПО) является основной причиной снижения фильтрационных характеристик призабойной зоны добывающих скважин. Основными параметрами, определяющими выпадение парафиноотложений, являются – давление, температура, скорость фильтрации, газовый фактор, содержание в нефти АСПО, конструкция призабойной зоны и ряд других факторов.

Присутствие в сточной воде остаточной нефти (после водоподготовки) даже в количестве 30–40 мг/л при ее длительной закачке, также приводит к образованию и накоплению значительного объема АСПО в призабойной зоне нагнетательных скважин.

При транспортировке нефтей, содержащих значительное количество парафинов, смол и асфальтенов, могут возникать затруднения вследствие образования АСПО и повышения вязкости потока.

Образование АСПО вызвано наличием в нефти высокомолекулярных парафинов, выделяющихся из нее кристаллизацией при температуре, зависящей от химического состава нефти и от молекулярной массы парафинов. Отложение АСПО на внутренней поверхности труб добывающих скважин вызывает снижение количества проходящей жидкости вплоть до полной закупорки глухой парафиновой пробкой. Одним из наиболее эффективных методов удаления АСПО является использование растворителей.

АСПО – сложная гетерогенная система, состоящая из парафинов, асфальтенов, смол, воды и механических примесей. Наиболее часто АСПО вызваны наличием высокомолекулярных парафинов в нефти. Высокомолекулярные парафины в большем или меньшем количестве практически всегда присутствуют в добываемой нефти. Содержащиеся в нефти парафины могут выделяться из неё кристаллизацией при температуре начала кристаллизации парафинов, зависящей от химического состава нефти и от молекулярной массы растворённых в этой нефти парафинов. Первыми начинают кристаллизоваться парафины с более высокой молекулярной массой. При дальнейшем понижении температуры кристаллы увеличиваются в размерах, увеличивается также их

количество и образуется так называемая сетка, состоящая из кристаллов парафинов разных размеров, сцеплённых между собой. Эта сетка «армирует» нефть: она становится вязкой, а затем гелеподобной. При определённой температуре нефть, в достаточной степени армированная парафиновой сеткой, «застывает» и перестаёт течь.

Отложение парафинов на внутренней поверхности насосно-компрессорных труб добывающих скважин вызывает уменьшение внутреннего диаметра, и, как следствие, снижение количества жидкости, добываемого скважиной вплоть до полной её остановки в результате образования глухой парафиновой пробки. Отложение парафинов может происходить в любом месте нефтепромысловых систем: в трубопроводах систем сбора нефти, транспортирующих обводнённую нефть от кустов скважин к пунктам сбора; в межпромысловых трубопроводах, транспортирующих обводнённую или частично подготовленную нефть от одних пунктов сбора до других; в трубопроводах, транспортирующих подготовленную нефть до товарных парков; в аппаратах установок подготовки нефти; в резервуарах промысловых сборных пунктов и товарных парков.

Основные методы удаления АСПО

Для удаления АСПО используют следующие основные методы:

- механический – очистка скребками различных конструкций с ручными или механизированными лебедками;
- тепловые (термические) – промывка горячей нефтью, промывка горячей водой с добавлением поверхностно активных веществ, прогрев НКТ паром, использование стационарно установленных (проточных) или погружных электронагревателей;
- химические – использование углеводородных растворителей и моющих составов на водной основе с добавлением ПАВ;
- физические – использование ультразвука (стационарно установленные или погружные излучатели) или высокочастотного электромагнитного поля.

Одним из наиболее перспективных методов борьбы с АСПО являются химические методы. Химические методы борьбы с отложениями парафина развиваются и создаются по двум основным направлениям:

- удаление АСПО с помощью органических растворителей и водных растворов различных композиций поверхностно-активных веществ (ПАВ);
- предотвращение отложения парафина применением химпродуктов, ингибирующих процесс формирования смолопарафиновых отложений.

Методы борьбы с отложениями парафина целесообразно также классифицировать на основе учёта решающих физико-механических свойств взаимодействующих фаз (нефть-парафин-поверхность оборудования):

- растворимости парафина в нефти;
- особенностей структуры и прочности парафиновых отложений;
- энергии взаимодействия кристаллов парафина, взвешенных в объёме нефти, друг с другом и с поверхностью оборудования;
- энергии межмолекулярных связей между кристаллами парафина и поверхностью, на которой они возникают.

Растворители, применяемые для удаления отложений АСПО

В общем случае любая группа способов борьбы с отложениями парафина может оказаться перспективной, если основана на использовании таких свойств взаимодействующих фаз, на которые легко воздействовать в необходимом направлении современными техническими средствами. Исходя из состава АСПО, который зависит от состава нефти, прежде всего её высокомолекулярной части, а также гидро- и термодинамических условий формирования отложений производится выбор химических реагентов, удаляющих или предупреждающих отложения.

Применяемые в нефтепромысловой практике тепловые и другие способы борьбы с образованиями АСПО оказались малоэффективными. Наиболее перспективными считаются физико-химические методы воздействия на призабойную зону, сущность которых заключается в применении специальных растворителей, удаляющих АСПО. Однако проблема подбора растворителя для реализации в конкретных условиях весьма далека от своего разрешения.

На сегодняшний день выбор растворителей АСПО осуществляется чисто эмпирически. Это связано с трудностями изучения механизма взаимодействия нефтяных дисперсных систем с растворителями. Поскольку составы АСПО весьма разнообразны и определяются природой и составом нефти, термобарическими и геолого-промысловыми условиями эксплуатации месторождений, применение растворителей должно непременно предусматривать как термодинамические, так и кинетические аспекты процесса растворения отложений и учитывать при этом внешние условия, связанные с взаимодействием растворителя и АСПО с пористой средой и пластовыми флюидами.

В качестве реагентов — растворителей АСПО используют индивидуальные растворители и многокомпонентные составы, которые обладают большой растворяющей способностью АСПО. В некоторых случаях для повышения эффективности операций по удалению АСПО растворитель подогревают или его подают вместе с паром.

Выбор растворителя АСПО на каждом месторождении индивидуален и зависит от состава отложений, прочности осадка, способа эксплуатации скважин. Обычно при удалении отложений химические реагенты подают через затрубное пространство или непосредственно в насосно-компрессорные трубы. В процессе очистки скважинного оборудования реагент может находиться в статическом контакте с АСПО или возможна циркуляция растворителя. Время контакта растворителя и отложений колеблется от нескольких до 24 (и более) часов. При обработке ПЗП с целью очистки от АСПО расход реагента обычно составляет от 1,5 до 5 м³ на 1 м перфорированной толщины пласта.

Индивидуальные органические растворители

В эту группу входят органические соединения, характеризующиеся хорошей растворяющей способностью по отношению ко многим органическим соединениям. Однако применение этих реагентов в практике нефтедобычи ограничено. Так, сернистый углерод или составы на его основе обладают высокой токсичностью и пожароопасностью. Дихлорпропаном запрещено пользоваться ввиду влияния углеводородов этого класса соединений на процессы переработки нефти. Такие продукты сложного органического синтеза, как 2 метил-метиленбисамин; 4-(1-пропенил)-1,3 диоксан; 4,4 метил-5,6 дигидропиран; 2-метилфуран, выпускаются промышленностью в небольших количествах. Ограниченное применение толуола, как и других индивидуальных органических растворителей связано прежде всего с их высокой стоимостью и затратами на транспортировку. Поэтому в настоящее время применение индивидуальных органических композиций крайне ограничено.

Растворители природного характера.

Наибольшее распространение на промыслах получили удалители АСПО природного характера, такие как газоконденсат, газовый бензин, смесь сжиженных нефтяных газов, легкая нефть.

Основное достоинство таких растворителей заключается в родстве соединений, входящих в их состав, с нефтью, а также в доступности сырьевого обеспечения. Они, как правило, добываются или получают в нефтяных районах, имеют низкую стоимость, не влияют на дальнейшие процессы переработки нефти. Химический состав удалителей этой группы представлен в основном легкими фракциями парафиновых углеводородов C_3 — C_6 . Однако эффективность их невысока, так как смолы, а тем более асфальтены плохо растворимы в органических соединениях этого класса. Поэтому при удалении парафинов из призабойной зоны скважин возможно отложение асфальтенов в порах пласта, что в конечном итоге снижает его фильтрационные характеристики. Несмотря на столь существенные недостатки, реагенты этой группы имеют практическое применение в связи со своей доступностью.

Растворители на основе сырья производств нефтехимии и нефтепереработки

В последние годы наметилась тенденция в поиске дешевого и эффективного углеводородного сырья из числа вторичных ресурсов химии, нефтехимии и нефтепереработки. Такие реагенты, как керосиновая фракция и промежуточный продукт установок комплексной подготовки нефти, как и реагенты природного характера, имеют локальное применение. По эффективности керосиновая фракция мало отличается от природных продуктов, а в некоторых случаях даже менее эффективна, так как содержит предельные углеводороды с числом углеродных атомов более 6. Их растворяющая способность по отношению к парафинам ниже, чем для углеводородов с числом углеродных атомов C_3 — C_6 . Однако керосин можно применять для обработки призабойных зон, так как степень высаживания асфальтенов из нефти у него значительно ниже, чем в случае применения углеводородов с числом атомов C_3 — C_6 .

Таблица 1 – Показатели относительной растворимости АСПО в различных углеводородных растворителях

№	Растворитель	Химический состав	Относительная растворимость* АСПО при 70°С
1	Газовый бензин	Смесь парафиновых, изопарафиновых углеводородов	1,00
2	Гексановая фракция	Смесь парафиновых, изопарафиновых углеводородов	1,07
3	Толуольная фракция	Смесь парафиновых, изопарафиновых и нафтеновых углеводородов с небольшим количеством ароматических углеводородов	1,85
4	Нефрас С3 70/150	Прямогонная фракция с массовым содержанием ароматических углеводородов до 5%	1,82
5	Нефрас С4 130/350	Депарафинированная прямогонная фракция с массовым содержанием ароматических углеводородов до 25%	2,42
6	Нефрас С5 150/330	Смесь жидких парафинов и ароматических углеводородов С10	2,29
7	Нефрас А 120/200	Концентрат ароматических углеводородов С9	2,54
8	Нефрас	Концентрат ароматических углеводородов С10	2,44

* - растворимость определялась на образцах АСПО различных месторождений Западной Сибири. За 1 принимается растворимость АСПО в газовом бензине которая равна при 70°С — 50 г/л.

Как хорошо видно из таблицы с ростом содержания в растворителе ароматических углеводородов происходит значительный рост растворимости АСПО до 2,5 раз. Однако при достижении содержания ароматических углеводородов в 25% дальнейшего увеличения растворимости не происходит.

Наличие ароматических углеводородов позволяет эффективно растворять асфальтено-смолистые вещества, которые мало или не растворимы в парафиновых углеводородах.

Надо отметить, что тип и состав растворителя необходимо подбирать индивидуально для каждого месторождения.

Органические смеси с добавками ПАВ

Для увеличения эффективности удалителей АСПО предложены составы, содержащие углеводородный растворитель и различные поверхностно-активные вещества (ПАВ). ПАВ, вводимые в составы в количестве до 3%, повышают поверхностную активность растворителей и эффект диспергирования АСПО.

В качестве углеводородных растворителей предложены газовый бензин, ароматизированный бензин с фракцией пиперилена, ароматический газоконденсат с нефтью, димеры и тримеры изобутиленов, бутилбензольная фракция и др. В качестве добавок ПАВ используют нефтерастворимые ПАВ, синтетические жирные кислоты, амины, сульфонаты. Составы с добавками ПАВ, обладают ингибирующим свойством. Отмечено, что при обработке ими лифтов или призабойных зон межочистой период выше, чем при обработке составами без ПАВ.

Органические композиции целенаправленного смешения

Для получения растворителей, обладающих комплексным действием, и увеличения их эффективности, разработаны составы на основе различных классов органических соединений. К ним можно отнести керосиновый дистиллат или керосиновую фракцию с ацетоном, спирты и кетоны в смеси с керосином, и т.п.

Растворители на водной основе и многокомпонентные смеси.

Растворители этого типа можно классифицировать как моющие смеси, так как их действие сводится в основном не к растворению составляющих АСПО, а к их диспергированию и отмыву. В состав моющих средств, как правило, входят различные оксиалкилированные продукты, щелочи, электролиты, спирты, кислоты и другие компоненты.

Наличие в составах органических растворителей, ПАВ, электролитов, воды способствует тому, что иногда они имеют свойства от микроэмульсий до мицеллярных систем. Многие составы указанной группы обладают рядом преимуществ перед удалителями органического характера. Они менее взрывоопасны, технологичны (при условии поставки их на промыслы в товарной форме), создают гидрофилизирующие пленки на твердых поверхностях.

Растворитель «ИНТАТ»

Растворитель АСПО «ИНТАТ» предназначен для удаления асфальтеносмолопарафиновых отложений из нефтяных скважин и призабойной зоны пласта.

Продукт представляет собой композицию на основе не ионно-генноблочнополимера, окиси этилена и пропилена (активная основа) в органическом растворителе. Относится к группе легковоспламеняющихся жидкостей.

Растворитель АСПО «ИНТАТ» увеличивает эффективность эксплуатации промысловых систем. При лабораторных испытаниях растворитель АСПО «ИНТАТ» показал эффективность более 90%.

При проведении промышленных испытаний на ряде скважин ОАО «Татнефть», при удалении АСПО со стенок эксплуатационных колон, растворитель «ИНТАТ» показал свою эффективность по отношению к другим растворителям до 6 раз.

Таблица 2 - Основные физико-химические показатели (ТУ 2458-187-83459339-2009)

Наименование показателя	Норма
Внешний вид	Однородная жидкость от светло-коричневого

	до темно-коричневого цвета
Плотность при 20°C, гр/см ³ , не менее	0,820
Кинематическая вязкость при 20°C, мм ² /с не менее	0,8
Температура застывания, °С, не выше	минус 50

Растворитель «МИА-пром»

Растворитель для удаления АСПО «МИА-пром» представляет собой композиционную смесь парафиновых ароматических углеводородов в соответствии с ТУ 2458-011-27913102-2001.

Знание физико-химических свойств АСПО имеет практическое значение для регулирования состава композиции «МИА-пром» и объемов её применения при ОПЗ добывающих скважин.

Таблица 3 – Краткие физико-химические свойства растворителя «МИА-пром»

Наименование показателя	Норма	Метод анализа
1. Внешний вид	Жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета, без механических примесей.	Визуально
2. Плотность при 20 °С, г/см ³	не менее 0,75	По ГОСТ 3900
3. Фракционный состав - Температура начала кипения, ОС, не менее - Температура конца кипения, ОС, не более	33 300	По ГОСТ 2177

Техническое состояние скважины при использовании растворителя в промысловых условиях должно соответствовать следующим требованиям:

- чистота забоя;
- герметичность эксплуатационной колонны;
- отсутствие заколонных перетоков.

Подготовка наземного оборудования и скважины к процессу закачки «МИА-пром» проводится в следующей последовательности:

- извлечение подземного оборудования;
- проверка технического состояния эксплуатационной колонны;
- проверка работоспособности задвижек скважины с заменой неисправных;
- определение наличия забоя, при его отсутствии - промывка скважины с допуском перо-воронки до забоя;
- спуск технологических НКТ (пера или воронки) ниже нижнего интервала перфорации до 2 метров;
- доводка при открытой затрубной задвижке путем закачки в НКТ безводной нефти до верхней зоны интервала перфорации.

Бензолсодержащая фракция (БСФ)

В лабораторию ОПЗП и ВИР института «ТатНИПИнефть» были предоставлены образцы нового растворителя (бензолсодержащая фракция СТО 2415-011-60320171-2012) и органических асфальтеносмолопарафиновых отложений, взятых со скважин № 9103, 162, 3548 НГДУ «Елховнефть».

Бензолсодержащая фракция представляет собой смесь ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов, получаемую в процессе каталитического риформинга (платфоминга), предназначенную для производства ароматических углеводородов.

Нормы и требования к физико-химическим показателям бензолсодержащей фракции представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Физико-химические показатели БСФ

№ п/п	Наименование показателя	Норма	Методы испытаний
1.	Фракционный состав		ГОСТ 2177

	температура начала перегонки, °С, не ниже	50	
	температура конца кипения, °С, не выше	110	
2.	Объёмная доля бензола, %, не менее	10	ГОСТ Р 52714 или ГОСТ Р ЕН 12177
3.	Плотность при 15 °С	не нормируется, определение обязательно	ГОСТ Р 51069

Оценка растворяющей способности БСФ была проведена на основе метода «сетчатых корзинок» (фиксирование во времени динамики массы таблеток АСПО, помещённых в сита малых размеров, в среде растворителя в статических условиях). Контрольное время – 24 часа. Для сравнительной оценки степени растворения и контроля процесса параллельно проводились опыты аналогичных образцов АСПО в керосине. Объём соответствующего растворителя в опытах с каждой навеской составлял 100 мл.

Визуально было установлено, что процесс растворения АСПО в БСФ происходил интенсивнее, чем в керосине, о чём свидетельствовала почти полная окраска объёма БСФ в первый час наблюдения. Керосин же в начале процесса растворения окрасился частично (на половину объёма), в зоне подвеса сита с АСПО. После 24 часов растворения образцов АСПО и их осушки были выполнены контрольные замеры массы остатков мазеподобной консистенции.

Таблица 5 – Результаты гравиметрических измерений

№ скв.	Растворитель	Масса пустых сит, г	Масса сит с АСПО, г	Масса сит с АСПО после растворения, г	Начальная масса АСПО, г	Конечная масса АСПО, г	Степень растворения, %
9103	БСФ	4,85	7,30	5,02	2,45	0,17	93,10
	керосин	4,60	7,54	6,25	2,94	1,65	43,90
162	БСФ	4,27	6,19	4,87	1,92	0,60	68,80
	керосин	4,58	6,47	5,77	1,89	1,19	37,00
3548	БСФ	4,62	6,64	5,05	2,02	0,43	78,70
	керосин	4,61	6,71	6,57	2,10	1,96	6,70

Также был проведён опыт по растворению навесок с образцом АСПО со скважины № 9103 в пяти различных растворителях в статичном режиме по вышеуказанной методике лабораторных исследований. До и после проведения опыта были измерены краевые углы смачивания (CA left, CA right, °) чистого и отработанного растворителя на поверхности образца керна № 7 скважины № 14676 с помощью оптического измерительного прибора DataPhysics OCA 15 EC и поверхностное натяжение (σ , мН/м) на тензиометре LAUDA TD1C с использованием термостата LAUDA PTT, действие которого основано на использовании элементов Пельтье.

Таблица 6 – Результаты гравиметрических измерений в опыте с применением пяти различных растворителей в статичном режиме

Растворитель	Масса пустых сит, г	Масса сит с АСПО, г	Масса сит с АСПО после растворения, г	Начальная масса АСПО, г	Конечная масса АСПО, г	Степень растворения, %
БСФ	4,65	6,62	4,70	1,97	0,05	97,46
Керосин	4,60	6,55	5,05	1,95	0,45	76,92
Ксилол	4,60	6,60	4,60	2,00	0,00	100
«МИА-пром»	4,57	6,65	4,72	2,08	0,15	92,79
«ИНТАТ»	4,82	6,70	4,91	1,88	0,09	95,21

Таблица 7 - Краевые углы смачивания чистых растворителей

Растворитель	CA 1, °		CA 2, °		CA 3, °	
	Left	Right	Left	Right	Left	Right
БСФ	8,8	8,4	6,6	6,6	9,3	9,3
Керосин	15,5	13,3	9,7	10,7	12,7	13,0
Ксилол	12,7	11,1	8,2	8,2	9,5	9,5
«МИА-пром»	7,1	7,1	14,2	13,3	11,4	15,3
«ИНТАТ»	14,9	13,6	17,4	19,5	17,3	15,8

Таблица 8 - Краевые углы смачивания отработанных растворителей

Растворитель	CA 1, °		CA 2, °		CA 3, °	
	Left	Right	Left	Right	Left	Right
БСФ	14,2	14,2	10,6	8,8	10,9	10,9
Керосин	33,5	33,5	18,7	18,7	18,6	18,6
Ксилол	25,0	25,0	32,3	23,8	28,0	27,4
«МИА- пром»	7,6	7,6	9,4	9,0	8,4	7,4
«ИНТАТ»	34,8	33,1	26,7	27,1	31,8	28,9

БСФ характеризуется хорошей физико-химической активностью по отношению к скважинным АСПО, растворяющая способность за сутки в статических условиях опыта оценивается диапазоном 78,7-93,1 %, чтократно выше по сравнению с тестом на керосине (см. табл. 5). Данный органический растворитель может быть рекомендован к опытно-промышленным испытаниям в технологиях промывки и очистки скважин от органических отложений, ОПЗ пластов (после квалифицированной оценки пожаро- и взрывобезопасности продукта и степени влияния на здоровье рабочего персонала).

Список использованной литературы

1. РД 153-39.0-625-09 «Инструкция по технологии обработки призабойных зон с применением растворителя «МИА-пром» для увеличения производительности добывающих скважин» - ОАО «Татнефть», ООО НПЦ «Интехпромсервис», 29.06.2009 г.
2. РД 153-39.1-813-13 «Инструкция по обработке скважин растворителем парафинов нефтяным» - Институт «ТатНИПИнефть», 02.09.2013 г.
3. РД 159-39.1-604-08 «Инструкция по безопасному проведению опытно-промышленных работ по добыче сверхвязкой нефти методом паротеплового воздействия в композиции с углеводородными растворителями» - 26.04.2009 г.
4. Стекольщиков М. Н. Углеводородные растворители: свойства, производство, применение. Справочное изд. – М.: Химия, 1986 – 120 с.