

Казанский Федеральный Университет.

Кафедра технологии нефти, газа и углеродных материалов Kazan
Federal University.

Department of oil & gas technology and carbon materials

**Изучение эффективности технологии борьбы с
асфальтосмолопарафиновыми отложениями на магистральном
нефтепроводе**

**Study of the efficiency of the technology for combating asphalt-resin-paraffin deposits on the
main pipeline**

Калала Стаф Мбая, Kalala Staf Mbaya ¹

Валиев Динар Зиннурович, Valiev Dinar Zinnurovich²

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich ³

магистрант кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов¹

старший преподаватель кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов²

кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефти, газа и углеродных

материалов, Член Экспертного совета Российского газового общества (РГО),

и.о. руководителя группы «Водородная и альтернативная РГО, профессор РАЕ³

E-mail: kalalambayas@gmail.com, valievdz@bk.ru, kemalov@mail.ru.

Аннотация: асфальтены, смолы и парафины кристаллизуются во время транспортировки по трубопроводу вследствие естественных процессов в потоке, что приводит к их отложению во внутренней полости трубопровода. По мере развития и эксплуатации нефтяных месторождений содержание асфальтенов, смол и парафинов в обычных продуктах увеличивается. Следовательно, борьба с отложениями асфальтеносмоло-парафинов веществ внутри нефтепроводов является проблемой, которую необходимо решить. Удаление образующихся отложений на стенках трубопровода осуществляется с помощью скребков, а также промывок теплоносителей и углеводородных растворителей. Один из наиболее эффективных методов предотвращения образования асфальтеносмоло-парафинов - использование ингибиторов парафиновых отложений. Согласно некоторым данным, применение ингибиторов асфальтеносмоло-парафиновых отложений увеличивает межочистный период в 2,9 раза.

Ключевые слова: асфальтосмолопарафиновые отложения, парафиновые продукты, нефтепровод, ультразвуковой способ, термический способ, комплексообразование, замер, избыточность.

Abstract: Relevance. Asphaltenes, resins and paraffins crystallize during transportation through the pipeline due to natural processes in the flow, which leads to their deposition in the internal cavity of the pipeline.

As oil fields are developed and operated for longer periods of time, the content of asphaltenes, resins and paraffins in the final product increases. Consequently, combating asphaltene-resin-paraffin deposits (ARPD) in the internal cavity of oil pipelines is a problem that must be solved.

Keywords: asphalt-resin-paraffin deposits, paraffin products, oil pipeline, ultrasonic method, thermal method, complexing, height, redundancy.

Введение (Introduction)

Мировые запасы высокопарафинистых нефтей превышают 810 миллиардов тонн. На данный момент Россия занимает третье место в мире по запасам высоковязкой и нефти, уступая только Венесуэле и Вашингтону. Геологические запасы высоковязкой нефти в России составляют 62 миллиарда тонн, но некоторые исследователи считают, что потенциальные запасы нефти могут достичь 75 миллиардов тонн. Почти половина этих запасов приходится на Западную Сибирь. В процессе транспортировки по трубопроводу асфальтены, смолы и парафины кристаллизуются из-за металлических процессов в потоке, что приводит к их отложению внутри трубопровода [5].

По мере развития и продолжительной эксплуатации нефтяных месторождений содержание асфальтенов, смол и парафинов в обычных продуктах увеличивается. Следовательно, проблема борьбы с асфальтеносмоло-парафинов отложений (АСПО) внутри нефтепроводов становится все более актуальной. При эксплуатации нефтепроводов наблюдается накопление АСПО на их внутренней поверхности, что снижает эффективность работы системы. Эти предложения являются ключевыми факторами для нефтетранспортных операций, и значительные ресурсы постоянно направляются на их ликвидацию. Если не произвести своевременную очистку, диаметр трубопровода значительно сужается, что затрудняет транспортировку нефти или приводит к полному засорению.

Для предотвращения образования АСПО применяются различные технологии и специализированное оборудование, такое как дозаторы реагентов, магнитные аппараты, нагревательные кабельные линии и другие. Удаление образующихся отложений на стенках трубопровода осуществляется с использованием скребков, а также путем промывки теплоносителей и углеводородных растворов. Один из наиболее эффективных методов предотвращения образования АСПО - применение химических реагентов, таких как ингибиторы парафиновых отложений. Согласно некоторым данным, использование ингибиторов АСПО может увеличить межочистный период (МОП) в 2,9 раза.

Материалы и методы исследования

На сегодняшний день в промышленности применяется множество методов борьбы с АСПО (Рисунок 1). Принципиально эти методы различаются на превентивные (предотвращение отложений) и непосредственную борьбу с уже выпавшими отложениями [4].

Физические методы основаны на воздействии на нефть, на разрушении ассоциатов нефти, которые образуются парафиновыми углеводородами. Физические методы позволяют улучшить свойства нефти при низких температурах. Также это позволяет препятствовать выпадению парафинов [1].

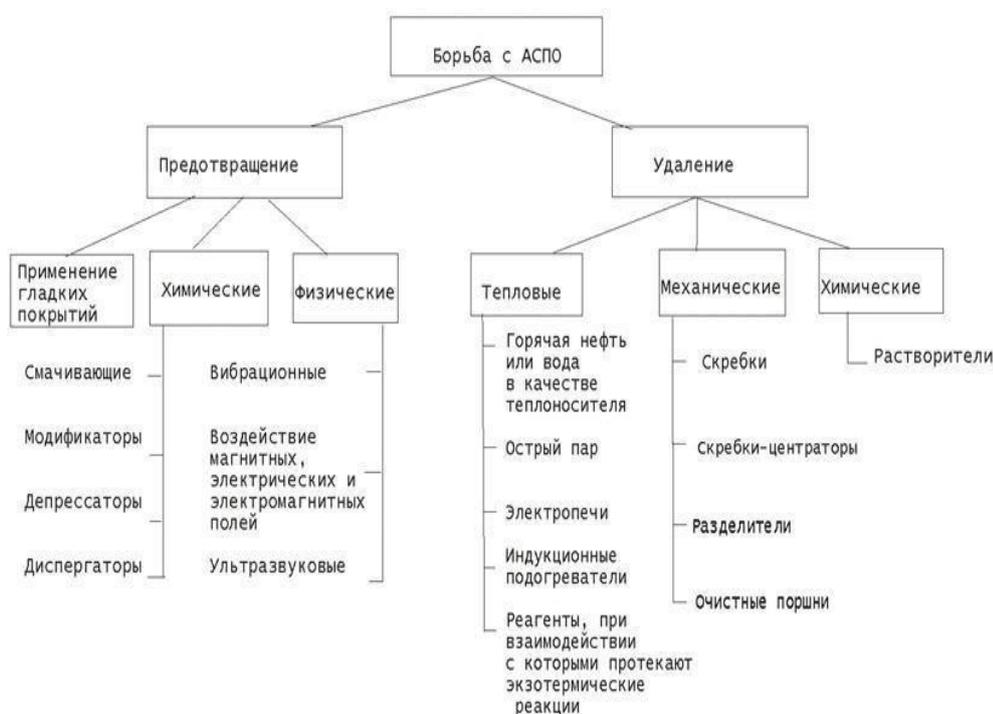


Рисунок 1 – Классификация методов борьбы с АСПО

Однако стоит отметить, что на практике применение физических методов ограничено. Это обуславливается тем, что для физических методов достаточно сложно находить оптимальные условия обработки. Также экспериментальные исследования показывают, что данные методы иногда неэффективны.

Рассмотрим далее применение химических методов для воздействия на процесс парафинообразования. Самым распространенным методом является применение специальных химических реагентов, которые задействуют процессы адгезионного и абсорбционного характера на границах раздела фаз. Основным парами раздела фаз являются «нефть – металл» и «нефть – дисперсная фаза». Основным преимуществом данного метода является, что в его основе лежит улучшение реологических свойств нефти. Также происходит повышение устойчивости к образованиям различных отложений.

Применение химических реагентов

Для предотвращения и ограничения АСПО часто используются методы применения растворителей, которые хоть и являются эффективными, но при этом довольно дорогими. Поэтому эти методы применяются только в тех случаях, когда другие технологии не применяются. Основными растворителями, применяемыми в нефтяных месторождениях, являются алифатические и ароматические растворители. Алифатические растворители представляют собой прямые или кольцевые углеводороды (чаще всего используется дизельное топливо или керосин), в то время как ароматические растворители содержат углеводородное кольцо с делокализованным электронным соединением, например, ксилол или толуол. Добавление ксилола или толуола в алифатический растворитель повышает эффективность удаления парафина.

Таблица 1 – Растворители АСПО

Растворители	Растворяющая способность, масс. %
Легкая смола пиролиза	78
Газовый бензин	82
Кубовый остаток производства бутанолов	46
Нефрас-П-150/330	64

Добавление поверхностно-активных веществ может также способствовать повышению эффективности растворителя за счет увеличения дисперсионного воздействия на парафины. Другие растворители, такие как бензол, хлорированные углеводороды и дисульфид углерода, также показали хорошие результаты. Однако многие из этих растворителей не являются экологически чистыми. Многие также обладают опасными рисками, связанными с низкими температурами вспышки, такие как ароматические растворители, и проблемами с коррозией [1-5].

Таблица 2 – Растворимость АСПО парафинового типа

Растворяющий агент-растворитель	Растворимость АСПО, масс. %
Фракция 30–120°C	42,2
Фракция 60–180°C	26,9
Фракция 150–200°C	44,1

Модификаторы на молекулярном уровне воздействуют на молекулы парафина, чтобы предотвратить образование решетчатых структур в нефти, уменьшить ее вязкость и уменьшить прочность отложений. Их высокая молекулярная масса обуславливает тепловое застывание, что ограничивает их применение в холодных условиях. Диспергаторы, в свою очередь, являются поверхностно-активными веществами, которые воздействуют на кристаллы парафина, предотвращая их осаждение в нефти и улучшая вязкость и прочность отложений. Они разлагают осажденный парафин на более мелкие

частицы, которые могут перемещаться в потоке нефти. Диспергаторы могут применять непрерывное или периодическое действие для восстановления оставленного парафина. Их защита от температуры застывания делает их эффективными в холодных условиях. Эти химические вещества, используемые в небольших концентрациях, могут растворяться как в воде, так и в углеводородных средах, что делает их относительно безопасными и экономичными. Поверхностно-активные вещества широко применяются для очистки резервуаров, трубопроводов и других объектов, где может скопиться парафин. Они также могут использоваться в сочетании с обработкой горячей нефти и воды.

При термохимической обработке используется тепло, выделяемое во время экзотермической реакции, для расплавления парафиновых отложений в трубопроводах. NGS (система образования азота) или SGN (на португальском языке как «Sistema Gerador de Nitrogenio»), введенная Petrobras в 1992 году, является методом термохимической очистки. Этот метод использует локализованное смешивание двух химических веществ для получения экзотермической, шипучей реакции, которая удаляет отложения. В зоне поражения трубопровода смешивают два азотсодержащих водных раствора для получения газообразного азота и тепла (рисунок 2).

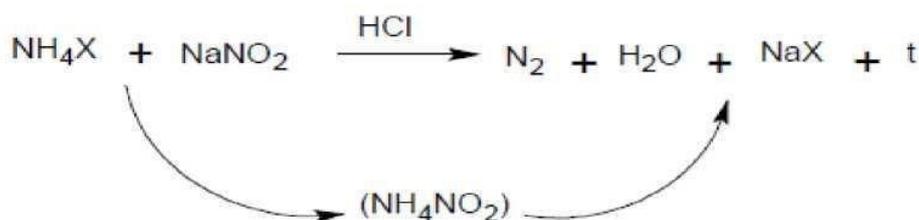


Рисунок 2 – Термохимическая реакция для удаления отложений

Процесс NGS объединяет термические, химические и механические эффекты, контролируя генерацию газообразного азота, чтобы обеспечить растворение парафинов. Компания Petrobras впервые использовала экзотермическую химическую реакцию между хлоридом аммония и нитритом натрия в кислотном значении рН для получения тепла для расплавления парафиновых отложений в бассейне Кампос.

Достижением данной технологии является ограничение обработки только теми участками, которые находятся близко к датчику химического впрыска. Это связано с тем, что экзотермическая реакция прекращается до того, как химические вещества могут приблизиться к отдаленным участкам. Для решения данных проблем компания Halliburton разработала SureTherm, которая руководит запуском экзотермической химической фазы и подачей тепла после определенного времени выдержки. Это позволяет задерживать экзотермическую реакцию, оставляя достаточно времени для перекачивания органических веществ в указанное место в проточной линии, где генерируемое

тепло может быть использовано для расплавления парафиновых отложений. Максимальные и целевые температуры зависят от давления в трубопроводе и параметров реагентов. SureTherm может использоваться онлайн (в процессе производства) или в автономном режиме (при отключении проточной линии) и успешно применяется в полевой пробной версии для одного из клиентов Halliburton в динамическом режиме. Обработка SureTherm содержит достаточное количество тепла для удаления парафиновых отложений в трубопроводе; Механизм временной задержки функционировал правильно, и реакция устройства в области осаждения парафинов.

Определение содержания парафина

Содержание парафинов в нефти определяют по ГОСТ 11851-85. Нефть.

Метод определения парафина (с Изменениями N 1, 2) [41] и по ГОСТ 2368389 Парафины нефтяные твердые. Технические условия (с Изменением N 1) [3]. В охлаждающей бане укрепляют на резиновых пробках стеклянные воронки с фильтрами. Баню заполняют спиртом или бензином-растворителем так, чтобы уровень смеси был на 20-25 мм выше плоскостей фильтров воронок и добавляют маленькими порциями при перемешивании кусочки сухого льда или жидкий азот. Температуру бани доводят доминус $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ и поддерживают в течение времени, необходимого для выделения парафина.

Под воронку, находящуюся в охлаждающей бане, подставляют колбу для фильтрования под вакуумом, тубус которой соединяют с вакуумным насосом.

Готовят смесь ацетона и толуола 35:65 (по объему) не менее 100 см³ для 2-х параллельных определений.

Определяют массу конической колбы и помещают в неё обессмоленную нефть массой 1-2 г, определенной с погрешностью не более 0,002 г. Если масса обессмоленной нефти 2,0-2,5 г, то для определения массовой доли берут всю обессмоленную нефть.

К взятой нефти приливают смесь ацетона с толуолом. Объем растворителя берут из расчета 10 см³ растворителя на 1 г обессмоленной нефти.

Колбу со смесью обессмоленной нефти и растворителя нагревают на водяной бане до полного растворения нефти, закрывают корковой пробкой и оставляют для медленного охлаждения до комнатной температуры. В баню с охлаждающей смесью, имеющую температуру минус $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, помещают колбу рядом с воронками, стеклянную лопаточку, помещенную в пробирку и растворитель (30 см³), используемый для промывки парафина на фильтре и для их последующего охлаждения в течении 1 ч.

Перед началом фильтрования трубку воронки для фильтрования протирают фильтровальной бумагой и при помощи резиновой трубки соединяют с колбой для фильтрования под вакуумом.

Застывшую в колбе массу перемешивают лопаточкой, быстро количественно переносят в воронку для фильтрования и включают водоструйный насос для ускорения процесса фильтрования. Подачу в воду в водоструйный насос регулируют так, чтобы растворитель стекал тонкой струйкой, не образуя трещин в кристаллической массе парафина. Оставшийся на стенках колбы парафин смывают 30 см³ растворителя, охлажденного до минус (20±1)°С.

Смыв быстро переносят на воронку для фильтрования и фильтруют.

Парафин на фильтре промывают охлажденным растворителем два раза по 10-15 см³. Вторую порцию растворителя наливают на парафин на фильтре только после того, как профильтруется полностью предыдущая порция. Последнюю порцию растворителя отсасывают очень тщательно до появления трещин в слое парафина.

После окончания фильтрования из бани удаляют охлаждающую смесь, колбу для фильтрования с фильтром снимают с воронки, под трубку воронки подставляют колбу, в которой охлаждалась обессмоленная нефть, и в баню наливают холодную воду, температуру которой постепенно доводят до 50°С-60°С, подливая холодную воду.

Парафин на фильтре плавится и стекает в колбу. Остатки парафина на фильтре смывают небольшими порциями толуола, подогретого до 60°С. Объем толуола обычно не должен превышать 30 см³.

Колбу с раствором парафина в толуоле ставят в масляную баню и выпаривают в вытяжном шкафу, периодически продувая поверхность колбы с помощью резиновой груши. Колбу с парафином помещают в сушильный шкаф и выдерживают при температуре 100°С-120°С в течение 30 мин.

Колбу с просушенным парафином переносят из сушильного шкафа в эксикатор и выдерживают в течение 50 мин, после чего определяют массу колбы с парафином. Массу находящегося в ней парафина определяют как разность масс колбы с парафином и пустой колбы.

Для оценки качества полученного парафина определяют температуру его плавления по ГОСТ 23683 [6]. При получении температуры плавления ниже 50°С проводят повторное выделение парафина в той же колбе. Для разбавления парафина берут 5-10 см³ растворителя и далее повторяют все вышеописанные операции.

Массовую долю парафина (X) определяют по формуле (1):

$$X \quad *100, \quad (1)$$

где m – масса парафина, выделенного из обессмоленной нефти, г;

m₁ – масса нефти, взятой для обессмоливания, г; m₂ – масса обессмоленной нефти, г; m₃ – масса обессмоленной нефти, взятой для определения парафина.

За результат испытания принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных определений, результат округляется до 0,1.

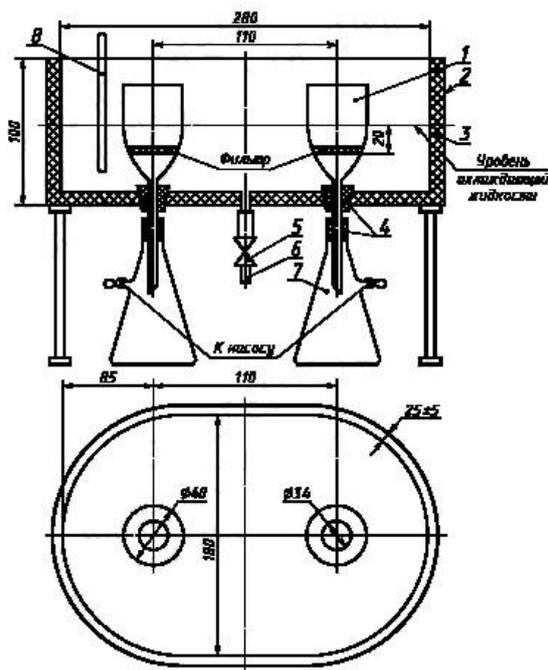


Рисунок 3 – Аппарат для фильтрации:

1 – фильтрующая воронка, 2 – металлическая баня, 3 – изолирующий материал (стекловата, пенопласт), 4 – резиновая пробка, 5 – зажим вонтовой, 6 – резиновая трубка, 7 – колба с тубусом, 8 – термометр типа ТН-6.

Результаты (Results)

Определение эффективности ингибиторов парафиноотложений двух реагентов снпх-7941 и снгх-1920

Роль ингибиторов парафиноотложений заключается в физическом, поверхностном взаимодействии ингибитора с нефтью, водой, отложениями, стенкой оборудования, что приводит к диспергированию и смыву отложений потоком нефти или пластовой воды.

При испытании определяют: совместимость реагента с пластовой водой, дисперсность частиц (в мм); налипание частиц на поверхность (в %); замазывание стенок колбы (в %).

Проведение испытания. С помощью мерного цилиндра отмеряют 25 мл пластовой воды и заливают в коническую колбу, дозируют в нее с помощью пипетки 0,25 мл 1%-го раствора реагента. При этом фиксируют совместимость реагента с пластовой водой. Обычно более эффективны реагенты, которые дают эмульсию с пластовой водой. В эту же колбу помещают отложения асфальтосмолопарафинов (АСПО) весом приблизительно 0,25 г. Содержимое колбы нагревают на плитке до полного плавления отложений, осторожно перемешивая содержимое вращением колбы.

Затем смесь охлаждают под струей водопроводной воды, встряхивая ее круговыми движениями. При этом фиксируют диспергирование парафиновых отложений, налипание и замазывание стенок колбы.

Диспергирование: результаты считаются отличными при величине частиц парафина 0,1-3 мм (100%), хорошими - 0,1-5 мм (100%), удовлетворительными - 0,1-7 мм (100%), выше 7 мм - неудовлетворительными.

Налипание парафина на стенки стеклянной конической колбы (в % от рабочей поверхности): результат отличный, если налипание составляет до 5%, хороший - до 10%, удовлетворительный - до 40%, неудовлетворительный - выше 40%.

Замазывание стенок колбы (в % от рабочей поверхности): результат отличный, если замазывание не более 5%, хороший - до 20% удовлетворительный - до 50%, неудовлетворительный - более 50%.

Полученные результаты заносят в табл. 3.

Таблица 3 - Результаты испытаний ингибиторов АСПО

Реагент	Дозировка реагента		Дисперсность, %				Замазывание, %	Налипание, %
	г/т	мл р-та	0,1-3 мм	0,1-5 мм	0,1-7 мм	7 мм		
СНПХ-7941		0.25	✓				80%	5%
СНГХ-1920		0.25		✓			65%	11%

Дискуссия (Discussion)

Химические методы базируются на дозировании в транспортируемую продукцию химических соединений, уменьшающих, а иногда и полностью предотвращающих образование отложений. В основе действия ингибиторов парафиноотложений лежат адсорбционные процессы, происходящие на границе раздела между жидкой фазой и поверхностью металла трубы.

Результаты лабораторных исследований показывают, что реагент СНПХ-7941 (0.1-3 мм, 5%) обладает лучшей дисперсией и Налипание, чем реагент СНГХ-1920 (0.1-5 мм, 11%), хотя оба реагента имеют неудовлетворительные конопаточные свойства.

Заключение (Conclusions)

В ходе исследования был выполнен анализ существующих технологий борьбы с АСПО. Собран теоретический материал, касающийся методов борьбы с асфальтосмолопарафиновыми отложениями нефти: тепловой метод, применение химических реагентов, физические методы, механические методы удаления АСПО.

Существует несколько наиболее известных и активно применяемых в трубопроводном транспорте методов борьбы с АСПО, но многообразие условий разработки месторождений и различие характеристик добываемой продукции часто требует индивидуального подхода и даже разработки новых технологий.

Регулировать процесс отложения парафина на стенках трубопровода можно с помощью периодической очистки с применением механических устройств, различных конструкций, а также путем ввода в нефтяной поток специальных веществ депарафинизирующих реагентов (модификаторов кристаллов и диспергентов). Теоретически для регулирования количества парафиновых отложений в трубопроводе вполне достаточно провести либо химическую обработку депарафинизаторами, либо предупредительные мероприятия, связанные с использованием поршней и скребков. Однако в реальных условиях эксплуатации трубопроводов ни один из двух этих методов не дает полной гарантии предотвращения парафинизации полости трубопровода. При рациональном совмещении химической обработки и применения механических средств, в частности поршней и скребков, можно существенно повысить эффективность эксплуатации трубопроводов и добиться снижения эксплуатационных расходов на транспорт нефти.

Особое внимание уделено применению химических реагентов. Лабораторный эксперимент был проведен с использованием следующих двух реагентов СНПХ-7941 и СНГХ-1920. Полученные результаты показали, что реагент СНПХ-7941 (0.1-3 ММ, 5%) обладает лучшей дисперсией и налипанием, чем реагент СНГХ-1920 (0.1-5 ММ, 11 %).

Список литературы (References):

1. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами / Под ред. А.Вайсбергера, т. II. - М.: Химия, 1967. – 201 с.
2. Трубопроводный транспорт нефти и газа / Р.А. Алиев, В.Д. Белоусов, А.Г. Немудрое и др. - М: Недра, 1988. – 368 с.
3. РД-23.040.00-КТН-011-16 Магистральный трубопроводный транспорт

нефти и нефтепродуктов. Определение прочности и долговечности труб и сварных соединений с дефектами. – М.: ОАО «АК «Транснефть», 2016. – 153 с.

4. Наметкин С.С. Химия нефти. – М.: Изд-во Академии наук, 1995. – 800с.
5. Тронов В.П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними. - М.: Недра. - 1969. – 192с.
6. Мазепа Б.А. Парафинизация нефтесборных систем и промышленного оборудования. – М.: Недра. - 1966. - 182с.