

УДК 622.276.8

<sup>1</sup>Г.С. Айткалиева\*, <sup>1</sup>Г.И. Бойко, <sup>2</sup>Н.П. Любченко, <sup>1</sup>Е.А. Исабаев,  
<sup>1</sup>Е.М.Шайхутдинов, <sup>3</sup>Р.Г. Сармурзина

<sup>1</sup>Казахский национальный университет имени К.И. Сатпаева, Казахстан, г. Алматы

<sup>2</sup>Высшее учебное заведение «Унат», Казахстан, г. Алматы

<sup>3</sup>АО «НК КазМунайГаз», Казахстан, г. Астана

\*E-mail: allnt@ntu.kz

### **Разработка нового композиционного состава для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений месторождения Узень**

Исследован состав и физико-химические свойства твердых отложений нефти месторождения Узень НГДУ-4 скважина 253. С помощью оптического микроскопа и дифрактометра марки X'Pert PRO изучены структура и рентгенофазовый состав парафинов, выделенных из АСПО, содержащихся в твердых отложениях. Проведен X-Ray анализ исходной пробы твердых отложений, АСПО и механических примесей. На основании полученных результатов разработан новый композиционный состав для удаления и разрушения АСПО.

**Ключевые слова:** асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО), механические примеси, рентгенофазовый анализ, растворяющая композиция.

G.S. Aitkaliyeva, G.I. Boyko, N.P. Lyubchenko, Ye.A. Issabaev, Ye.M. Shaikhutdinov, R.G. Sarmurzina

#### **Development of a new composition for removal of asphaltene-resin-paraffin deposits of Uzen oil field**

Composition and physico-chemical properties of oil solid deposits of Uzen NGDU-4 well 253 were researched. Structure and composition of paraffin selected from the ARPD contained in the solid sediments were studied with an optical microscope and diffractometer X'Pert PRO. X-Ray analysis of the original sample of solid deposits, ARPD and mechanical impurities was held. A new composite structure for removal and destruction of the ARPD was developed due to the results.

**Keywords:** asphaltene-resin-paraffin deposits (ARPD), mechanical impurities, X-ray analysis, solvent composition.

Г.С. Айткалиева, Г.И. Бойко, Н.П. Любченко, Е.А. Исабаев, Е.М. Шайхутдинов, Р.Г. Сармурзина

#### **Өзен кенорнының асфальт-шайырпарафин қатпарларын жою үшін жаңа композициялық құрам жасау**

Өзен кенорны НГДУ-4 253-ұңғымасы мұнайының қатты қатпарларының физика-химиялық қасиеттері мен құрамы зерттелді. Қатты қатпарлар құрамындағы асфальт-шайырпарафинді қатпарлардан бөлінген парафиндердің құрылысы мен рентгенофазалық құрамы X'Pert Pro маркалы дифрактометрі мен оптикалық микроскоп көмегімен анықталды. Бастапқы қатты қатпарлардың, АШПҚ және механикалық қоспалардың X-Ray анализі жүргізілді. Алынған мәліметтер негізінде АШПҚ бұзу мен жою үшін жаңа композициялық құрам жасалды.

**Түйін сөздер:** асфальт-шайырпарафин қатпарлары, механикалық қоспалар, рентгенді фазалық талдау, еріткіш композициясы.

#### **Введение**

При добыче, транспортировке и переработке высокопарафинистой нефти серьезной проблемой, вызывающей осложнения в работе скважин, нефтепромыслового оборудования и трубопро-

водных коммуникаций, является образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), формирование которых приводит к снижению производительности системы и эффективности работы насосных установок [1].

Асфальтосмолопарафиновые отложения в

технологических процессах добычи и транспортировки нефти — это часть массы асфальтосмолистой или парафинистой нефти, которая выделяется при воздействии внешних факторов (снижения температуры и давления) и сорбируется на поверхности труб, подземного оборудования, породы в призабойной зоне пласта.

Узеньское месторождение является одним из крупнейших в Казахстане. На Узеньском нефтепромысле добывается парафинистая нефть, в которой, по данным газохроматического анализа образцов нефти, на алканы с числом атомов углерода до  $C_{100}$  и остаточные углеводороды с числом атомов углерода выше 100 приходится более 20% (по массе) [2].

Все неорганические соединения нефтей рассматриваются в нефтяной отрасли как примеси. Высокомолекулярные примеси, которые присутствуют в высококипящих фракциях нефти, включают нефтяные смолы, асфальтены, парафины. Содержащиеся в нефти примеси солей минеральных и органических кислот, металлокомплексных соединений, коллоидно-диспергированных минеральных веществ, могут выступать в качестве центров зародышеобразования АСПО, способствуя структурообразованию в нефтяной системе и увеличению количества твердых отложений [3].

Для целенаправленного выбора метода борьбы с АСПО, изыскания наиболее эффективных ингибиторов и удалителей АСПО для конкретных условий эксплуатации скважины с учетом индивидуальных особенностей твердых отложений необходимо знать природу и состав (структуру) молекул, которые составляют эти отложения.

В этой связи, целью работы является исследование компонентного состава и структуры асфальтосмолопарафиновых отложений нефти месторождения Узень НГДУ-4 скважин 253 и разработка на основе полученных данных нового эффективного композиционного состава для разрушения и удаления асфальтосмолопарафиноотложений.

### Эксперимент

В качестве объектов исследования были использованы: углеводородные растворители: о-ксилол, н-гептан, бензин АИ 92.

Исследования компонентного состава ас-

фальтосмолопарафиновых отложений проводили согласно ГОСТ 11851-85 [4].

Наличие металлов в исследуемых пробах твердого осадка определяли на спектрометре марки X-RAY INNOV-X SYSTEMS.

Структуру парафинов, выделенных из АСПО, исследовали с помощью оптического микроскопа марки MICROSAUSTRIA с увеличением  $10^3$ . Фазовый состав парафинов изучали рентгенофазовым анализом на дифрактометре марки X'Pert PRO.

Исследования по оценке эффективности удаления асфальтосмолопарафиновых отложений углеводородных растворителей и композиций на их основе проводились по двум методикам в динамическом и статическом режимах [5].

При исследовании в динамических условиях использовали U-образную трубку, в один из цилиндров которой устанавливались образцы, а в другой опускалась лабораторная мешалка, обеспечивающая возможность циркуляции состава в пределах объема ячейки. В качестве образцов использовались металлические пластинки, на которые наплавлялся взвешенный объем АСПО.

В статистических условиях испытания проводили следующим образом: в цилиндр наливали испытуемый растворитель и опускали в него сетку (из проволоки) с заранее измеренной массой парафиноотложений, по истечении заданного времени сетку с образцами вынимали и взвешивали.

### Результаты и обсуждение

Для исследований была взята проба твердых отложений нефти месторождения Узень НГДУ-4 скважина 253, отличающаяся повышенным содержанием парафинов, и по промышленным данным, являющаяся наиболее «проблемной».

Физико-химический состав твердых отложений нефти месторождения Узень представлен в таблице 1.

Плотность образца анализируемой пробы твердых отложений составляет  $1,01 \text{ г/см}^3$  и значительно превышает плотность нефти. Данный параметр характеризует химическую природу и происхождение АСПО. По сравнению с нефтью в отложениях содержится большое количество смол и асфальтенов. Содержание смол достигает 17%.

**Таблица 1** – Физико-химический состав твердых отложений месторождения Узень НГДУ-4 скважина 253

$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_{пл.}$ , °С	Содержание компонентов, %				Тип АСПО
		Мех. Примеси	Асфальтены	Смолы	Алканы	
1,01	71	42,7	1,2	16,4	39,7	П
Плотность нефти месторождения Узень составляет 0,84-0,87 г/см <sup>3</sup>						

Согласно классификации АСПО, характеризующей вклад нефтяных компонентов в формирование дисперсной фазы в нефтяной системе, которое выражается отношением С+А/П (где С – смолы, А – асфальтены, П – парафины), анализируемое асфальтосмолопарафиновое отложение можно отнести к типу П (парафинистое), так как соотношение С+А / П <1, то есть дисперсные частицы являются парафинами [6].

Отнесение АСПО к типу П подтверждает температура его плавления, которая составляет 74°С. Чем выше температура плавления АСПО, тем выше в нем содержание высокомолекулярных, тугоплавких соединений, прежде всего н-парафинов и тем хуже данные отложения поддаются удалению. Температура плавления – важный показатель для процессов удаления АСПО, позволяющий определить подвижность отложе-

ний и определяющийся, прежде всего, химическим составом парафиноотложений.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что твердые отложения нефти месторождения Узень по содержанию минеральных примесей относятся к третьему типу (с повышенным содержанием минеральных примесей) и содержат до 42,7% механических примесей, которые способствуют быстрому закупориванию трубопроводов (таблица 2).

Для установления состава и количественного содержания минеральных веществ в твердых отложениях, проведен рентгенофлуоресцентный анализ на спектрометре марки X-RAY INNOV-X SYSTEMS образцов исходной пробы твердых отложений нефти месторождения Узень НГДУ-4 скважина 253, АСПО и механических примесей, содержащихся в ней. Результаты X-RAY анализа представлены в таблице 2.

**Таблица 2** – Содержание металлов в твердых отложениях месторождения Узень НГДУ-4 скважина 253, АСПО и механических примесей

Элементы,	Проба		
	Твердый осадок, %	АСПО, %	Механические примеси, %
Ca	6,0376	0,1532	5,8844
Na+K	2,1679	0,0263	2,1416
Cl	0,8845	0,0252	0,8593
S	15,2980	9,1641	6,1339
Cr	0,0278	0,0006	0,0272
Mn	0,0914	0,0046	0,0868
Fe	10,4304	0,4304	10,4304
Co	0,1739	0,0250	0,1489

Продолжение таблицы 2

Cu	0,1405	0,1178	0,0227
Zn	0,0368	0,0249	0,0119
Rb	0,0064	0,0010	0,0054
Sr	0,4079	0,0125	0,3854
Zr	0,0170	0,0005	0,0165
Mo	0,0014	0,0003	0,0011
Ba	3,3476	0,0181	3,3295
I	0,1567	0,0564	0,1003
P	2,2117	0,4761	1,7356
Ti	0,1871	0,0046	0,1825
Ni	0,0726	0,0557	0,0169
Hg	0,0094	0,0037	0,0057
As	0,0050	0,0019	0,0031
Pt	0,0027	0,0010	0,0017
Au	0,0027	0,0011	0,0016
Pb	0,0084	0,0018	0,0066
U	0,0025	0,0006	0,0018
Pd	0,0006	0,0002	0,0004
Ag	0,0007	0,0003	0,0004
Cd	0,0010	0,0006	0,0004
Sn	0,0036	0,0022	0,0014
Sb	0,0083	0,0065	0,0018
Итого металлов	23,1912	0,8954	22,2958
Остальное	76,8088	99,1046	77,7042

По данным X-RAY анализа, в составе образцов твердых отложений определено более 30 различных элементов, в том числе металлы переменной валентности (Ni, Fe, Mo, Co, Cr, Mn, Cu, Cd, Ca, Ag, Ti, Sn, Zn Pb, Pd, U, Sb, As, Zr, Hg), щелочные и щелочно-земельные (Na, K, Ba, Sr, Ca), галогены и галоиды (Cl, I, P, S), а также благородные металлы (Ag, Au, Pt). Металлы могут находиться в тонкодисперсном (коллоидном) состоянии, в виде солей, взвесей минеральных пород, а также в виде химически связанных с органическими веществами комплексных или молекулярных соединений.

Общее содержание металлов в АСПО не пре-

вышает 0,89%, из них 0,43 % составляет железо.

Наиболее распространенным гетероэлементом в нефтях является сера, содержание ее в нефти колеблется от сотых долей процента до 14%, а в асфальтосмолистых веществах концентрация серы может достигать 10% [7]. Для исследуемых образцов твердых отложений отмечено высокое содержание серы до 15,29%. В образцах АСПО содержание серы достигает 9,16%, фосфора – 0,47%, железа – 0,41%. Серосодержащие соединения, входящие в состав АСПО, представляют собой меркаптаны, сульфиды, полисульфиды, циклические сульфиды, производные тиафена и сложные соединения, включающие серу, азот и кислород [8].

Присутствие щелочных и щелочно-земельных металлов Ca, Na, K, Ba, обусловлено наличием солей щелочных и щелочно-земельных металлов, которые в значительных концентрациях находятся в пластовых водах.

Растворенные соли пластовых вод чаще всего находятся в виде хлоридов и гидрокарбонатов натрия, кальция, магния, а также сульфатов и карбонатов [7].

Железо, молибден, марганец и др. могут образовывать соли с более сложными полифункциональными кислотами смолисто-асфальтеновой части нефти.

Содержание никеля в исследуемых образцах обуславливается, по-видимому, наличием в составе асфальтеносмолистой части нефти месторождения Узень комплексов азотсодержащих соединений с никелем. Авторы работы [9] отмечают, что в нефтях Узень присутствуют никелевые порфирины.

Из данных, представленных в таблице 1,

можно видеть, что основным компонентом в составе АСПО месторождения Узень являются парафины. Из анализа литературных источников выявлено [10], что парафины могут существовать в трех формах:

- макрокристаллической – такая форма может доминировать за счет алканов с неразветвленными цепями;

- полумикрокристаллической – промежуточная форма макро- и микрокристаллических парафинов;

- микрокристаллической – такая форма характеризуется наличием циклоалканов (нафтенов) и алканов с разветвленными цепями.

Микроструктуру парафинов, выделенных из АСПО, исследовали с применением оптического микроскопа марки MICROSАUSTRIA. Микроснимки, полученные при изучении с помощью микроскопа парафинов, выделенных из АСПО осаждением в гексане, приведены на рисунке 1.

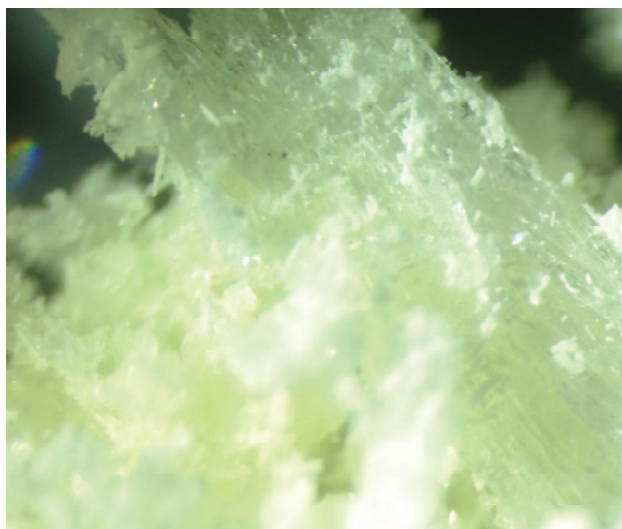


Рисунок 1 – Микроснимки углеводородной части АСПО

Как показали проведенные исследования, парафины под микроскопом выглядят как отдельные непрозрачные включения. Из полученного фотоснимка следует, что в парафинах АСПО преобладают довольно крупные кристаллы, имеющие макрокристаллическую форму, которая свойственна n-парафинам.

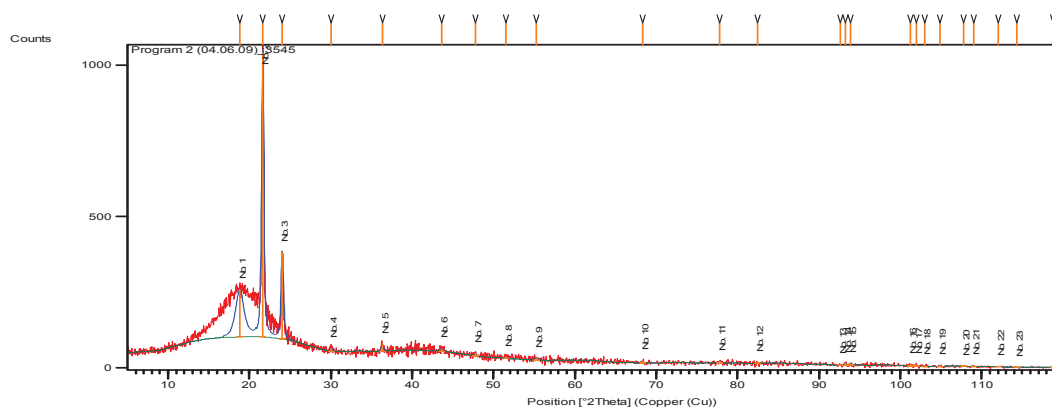
Методом рентгенофазового анализа изучен фазовый состав и структура парафинов, выде-

ленных из АСПО. Идентификация фаз проводилась по данным о межплоскостных расстояниях, вычисленных по уравнению Вульфа-Брэгга с использованием картотеки ASTM. В лаборатории инженерного профиля Казахского национального технического университета имени К.И. Сатпаева для идентификации фаз используется поисковая программа PDF-2, которая подбирает эталонные образцы с базы данных ASTM.

Рентгенограмма парафинов, выделенных из АСПО представлена на рисунке 2.

На рентгенограмме исследуемого образца (рисунок 2) наблюдаются острые дифракционные пики, которые указывают на при-

сутствие кристаллической фазы [11], которая свойственна н-парафинам, обладающим макрокристаллической структурой, в отличие от изопарафинов, имеющих микрокристаллическую форму.



**Рисунок 2** – Дифрактограмма н-парафинов, выделенных из АСПО нефти месторождения Узень НГДУ-4 скважины 253

Результаты вычисления степени кристалличности на основании дифрактограммы свидетельствуют, о высоком содержании в образце кристаллической фазы – 61%, содержание аморфной фазы составляет 39%.

Программой PDF-2 был осуществлен подбор эталонных образцов, которые были отнесены к нормальным парафинам с химической формулой  $(C_nH_{2n+2})_x$ , где  $x = 30-35$ .

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод о том, что в составе АСПО нефти месторождения Узень содержатся н-парафины, обладающие макрокристаллической структурой. Результаты рентгенофазового анализа н-парафинов были подтверждены микроснимками.

Сведения о химическом составе АСПО и кристаллическом строении парафинов необходимо

учитывать при добыче и транспортировке нефти для более точного определения оптимального метода борьбы с отложениями и выбора наиболее эффективных удалителей или ингибиторов.

В данной работе осуществлены лабораторные исследования по подбору оптимальных составов растворителей для удаления АСПО, выделенных из твердых отложений нефти месторождения Узень.

Оценка эффективности композиций проводилась по двум способам: «методом корзинок» в статическом режиме и методом U-образной трубки в динамическом режиме.

Результаты оценки эффективности реагентов-растворителей и композиций на их основе по «методу корзинок», разработанному ОАО АНК «Башнефть», представлены в таблице 3.

**Таблица 3** – Разрушающая АСПО способность углеводородов и их композиционных составов

Растворяющая способность композиций, %	Время, мин					
	60	120	180	240	300	360
о-ксилол	27,42	32,26	43,82	50,44	56,00	73,81
н-гептан	64,00	87,53	95,20	98,00	100,00	-
о-ксилол – н-гептан	75,69	87,90	96,30	100	-	-



## Продолжение таблицы 3

бензин	25,00	53,00	75,00	100	-	-
бензин – о-ксилол	2,13	5,32	9,57	20,20	22,00	27,00
бензин–о-ксилол+АПП	21,62	61,85	100	-	-	-

Как следует из представленных данных, разрушающая АСПО способность н-гептана достигает 100% за 5 часов. Это происходит вследствие благоприятной сольватации парафина молекулами н-гептана. Композиции на основе гептана и ароматического углеводорода ускоряет процесс разрушения АСПО, отложения полностью растворяются в течение 4-х часов. Это объясняется тем, что асфальтены и смолы содержат в своем составе высокомолекулярные гетероатомные полициклические углеводороды, поэтому благоприятная сольватация возможна только

в присутствии ароматического растворителя.

После ввода в композицию растворителей активного компонента АПП растворяющая и разрушающая способность реагентов улучшается: смесь бензин – о-ксилол обладает 27% разрушающей АСПО способностью за 6 часов, после добавления в композицию АПП данный показатель достигает 100% за 3 часа.

Результаты исследований по оценке эффективности удаления АСПО с металлической поверхности (U-образная трубка) приведены в таблице 4.

**Таблица 4** – Эффективность растворения АСПО за 1 час при комнатной температуре ( $t=25^{\circ}\text{C}$ )

Растворители	Эффективность, %
н-гептан	77,60
н-гептан : о-ксилол 60:40	80,00
Бензин АИ92	22,17
Бензин АИ92 : о-ксилол 60:40	27,13
Бензин АИ92 : о-ксилол 60:40 + АПП	100

Согласно проведенным исследованиям по двум методикам, лучшей растворяющей и отмывающими свойствами для АСПО нефти месторождения Узень НГДУ-4 скважины 253 обладает композиция на основе бензина, о-ксилола при добавлении активного компонента АПП. Предполагается, что активный компонент данной композиции АПП выступает в качестве модификатора, изменяя форму и поверхностную энергию кристаллов парафина, в результате этого препятствует созданию плотных отложений.

### Заключение

Таким образом, разработан композиционный состав на основе реагентов-растворителей для удаления и разрушения парафиноотложений нефти месторождения Узень НГДУ-4 скважина 253. По своим характеристикам растворяющая композиция не уступает широко распространенным растворителям и удалителям АСПО, а также отличается простотой приготовления и более низкой стоимостью.

### Литература

- 1 Персиянцев М.Н. Добыча нефти в осложненных условиях. – М.: ООО Недра-Бизнесцентр, 2000. – 653 с.
- 2 Бойко Г.И., Любченко Н.П., Шайхутдинов Е.М., Айткалиева Г.С., Байсаринова С.С., Сармурзина Р.Г. Изучение состава АСПО нефти месторождения Узень и разработка эффективного растворяющего состава // Материалы Международного симпозиума «Современные проблемы высшего образования и науки в области химии и химической инженерии». – Алматы, 2013. – С. 193.

- 3 Спиридонов Р.В., Демахин С.А., Кивокурцев А.Ю. Магнитная обработка жидкостей в нефтедобыче. – Саратов: Издательство ГосУНЦ «Колледж», 2003. – 136 с.
- 4 Межгосударственный стандарт. Нефть. Метод определения парафинов. Дата введения 01.01.86.
- 5 Стандарт «Порядок проведения лабораторных и опытно-промышленных испытаний химических реагентов для применения в процессах добычи и подготовки нефти и газа» СТ-17-03-02. ОАО АНК «Башнефть» от 21.10.2011.
- 6 Физико-химические свойства нефтяных систем и нефтегазовые технологии / Под ред. Р.З.Сафиевой, Р.З.Сюняева. – М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2007. – 580 с.
- 7 Акчурин В.А., Марьин В.И., Демахин А.Г. Химические методы удаления и предотвращения образования АСПО при добыче нефти. – Саратов: Изд-во ГОС УНЦ «Колледж», 2001. – 156 с.
- 8 Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа. – Л.: Химия, 1985. – 408 с.
- 9 Надиров Н.К., Котова А.В., Камьянов В.Р. Металлы в нефтях. – Алматы: Наука, 1984. – 448 с.
- 10 J.J.Wylde. Химическая обработка для борьбы с отложениями парафинов // Нефтегазовые технологии. – 2009. – №9. – С. 25-29.
- 11 Кузнецова Г.А. Качественный рентгеноструктурный анализ. – Иркутск: ИГУ, 2005. – 28 с.

### References

- 1 Persiyancev M.N. Oil production in Extreme Conditions [Dobycha nefiti v oslozhnennykh usloviyakh]. Moscow: OOO Nedra-Biznesscentre, 2000. 653 p.
- 2 Boyko G.I., Lyubchenko N.P., Shaikhutdinov Ye.M., Aitkaliyeva G.S., Baisarinova S.S., Sarmurzina R.G. The study of ARPD of Uzen field oil and development of an effective solvent composition [Izucheniye sostava ASPO nefiti mestorozhdeniya Uzen i razrabotka effektivnogo rastvoryayushchego sostava]. Proceeding of the International Symposium «Modern chelenges of higher education and science in the field of chemistry and chemical engineering» [Materialy Mezhdunarodnogo Simpoziuma «Sovremennyye problemy vysshego obrazovaniya i nauki v oblasti khimii i khimicheskoi inzhenerii»]. Almaty, 2013. P. 193.
- 3 Spiridonov R.B., Demakhin S.A., Kivokurcev A.Yu. Magnetic treatment of fluids in oil production [Magnitnaya obrabotka zhidkostey v nefteдобыче]. Saratov: GosUNC «College», 2003. 136 p.
- 4 Interstate standard. Oil. Method for the determination of paraffins. Introduction date 01.01.86 [Mezhgosudarstvennyi standart. Neft. Metod opredeleniya paraffinov. Data vvedeniya 01.01.86].
- 5 Standart «The procedure of laboratory and pilot field testing of chemicals for use in the processes of production and processing of oil and gas» [«Poryadok provedeniya laboratornykh i opytно-promyslovykh ispytaniy khimicheskikh reagentov dlya primeneniya v processakh dobychi i podgotovki nefiti i gasa»] ST-17-03-02. ОАО АНК «Башнефть» from 21.10.2011.
- 6 Physical -chemical properties of petroleum systems and oil and gas technology [Fiziko-khimicheskie svoystva neftyanykh system i neftegazovye tekhnologii]. Edited by R.Z.Savieva, R.Z. Syunyaev. Moscow-Izhevsk, Institute of computer researches [Institute compyuternykh issledovaniy], NIC Regular and chaotic dynamics [«Regulyarnaya i khaoticheskaya dinamika»], 2007. 580 p.
- 7 Akchurin V.A., Marin V.I., Demakhin A.G. Chemical methods of removing and preventing the formation of ARPD during oil production [Khimicheskie metody udaleniya i predotvrasheniya obrazovaniya ASPO pri dobyche nefiti]. Saratov: GosUNC «College», 2001. 156 p.
- 8 Erikh V.N., Rasina M.G., Rudin M.G. Chemistry and Technology of Oil and Gas [Kimiya i tekhnologiya nefiti i gasa]. Leningrad, Khimiya, 1985. 408 p.
- 9 Nadirov N.K., Kotova A.V., Kamyaynov V.P. Metals in oils [Metally v neftyakh]. Almaty, Nauka, 1984. 448p.
- 10 Wylde J.J. Chemical treatment for paraffin control [Khimicheskaya obrabotka dlya borby s otlozheniyami paraffinov] Neftegazovye tekhnologii, 2009, no 9. P.25-29.
- 11 Kuznecova G.A. Qualitative X-ray analysis [Kachestvennyi rentgenostrukturnyi analiz]. Irkutsk: IGU, 2005. 28 p.