

УДК 665.617

## ИЗУЧЕНИЕ РАЗЖИЖЕНИЯ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НЕКОТОРЫМИ УГЛЕВОДОРОДНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

*А.М. ВОЛОЧНИК, канд. техн. наук, доц. С.М. ТКАЧЕВ, д-р техн. наук, доц. С.Г. ЕХИЛЕВСКИЙ  
(Полоцкий государственный университет)*

*Проведены исследования по разжижению нефтяных асфальтосмолопарафиновых отложений такими веществами, как нефть, гексан, бензол и водно-нефтяная смесь, содержащая щелочной компонент. Показано, что наиболее трудно разрушается структура асфальтосмолопарафиновых отложений смешанного и парафинового типа. Предложен достаточно низкостоимостной реагент для удаления отложений асфальтенового типа.*

Асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) – это проблема, с которой ежедневно сталкиваются специалисты при добыче, транспортировке, хранении и переработке нефти. Асфальтосмолопарафиновые отложения в целом представляют собой тёмно-коричневую или чёрную, твёрдую или густую мазеобразную массу высокой вязкости. Они состоят из парафинов, асфальтосмолистых веществ, механических примесей, воды. Это сложная система, находящаяся при температурах окружающей среды в связанодисперсном состоянии. В зависимости от отношения содержания парафинов (П) к сумме смол и асфальтенов (С + А) отложения можно разделить на три основных типа:

- асфальтеновый –  $P/(A + C) < 1$ ;
- парафиновый –  $P/(A + C) > 1$ ;
- смешанный –  $P/(A + C) \approx 1$ .

Асфальтосмолопарафиновые отложения отлагаются в трубах, на дне резервуаров, нарушая режим работы не только этого оборудования, но и целых установок, парков хранения нефти и т.п. Особую актуальность борьба с ними приобретает при истощении нефтяных месторождений. Во-первых, при этом нефть становится более тяжелой и высоковязкой. Во-вторых, при ее добыче используют методы внутрипластовых взрывов, что способствует извлечению высоковязких компонентов, а также парафиновых углеводородов. Отлагаясь в донной части резервуаров, АСПО занимают их рабочий объем, так как не могут быть откачены из-за малой подвижности. По статистическим данным, в России 25 % объема резервуаров, предназначенных для хранения нефти, заняты вышеназванными отложениями.

Все методы борьбы с АСПО делятся на следующие основные группы: тепловые, механические, физические, химические. *Тепловые методы* заключаются в прогреве ствола скважины, призабойной зоны, резервуаров и другого оборудования с целью расплавления и удаления асфальтосмолопарафиновых отложений. К *механическим* относятся способы, связанные с применением различного рода скребков для трубопроводов и установкой миксеров на дне резервуара. *Физические методы* основаны на применении магнитных, электромагнитных полей, гидродинамических воздействий и ультразвуковых колебаний. *Химические методы* удаления и предупреждения образования отложений, наиболее широко применяемые в мире, предполагают разжижение АСПО различными веществами. Реагенты и их композиции, используемые при этом, можно разделить на две большие группы – растворители (разжижители) и ингибиторы. Первые из них применяются при очистке резервуаров, а ингибиторы вводятся в нефть в процессе всего времени работы. Они затрудняют агрегацию дисперсных частиц и расслоение нефтяной системы.

Следует отметить, что очистку резервуаров проводят при температуре окружающей среды. Разогреть крупный аппарат практически невозможно. Поэтому в данной статье приводятся результаты исследования эффективности действия углеводородных растворителей на АСПО при температуре 20 °С.

При проведении первого этапа эксперимента использовались следующие растворители: н-гексан, бензол, нефть (смесь западно-сибирских нефтей).

Выбор нефти в качестве одного из растворителей интересен тем, что после разжижения отложений они могут быть снова закачены в нефтепровод или направлены на переработку.

Асфальтосмолопарафиновые отложения представлены пятью образцами, отличающимися по составу (табл. 1).

Как видно из таблицы 1, три первых образца являются отложениями асфальтенового, образец № 4 – смешанного и образец № 5 – парафинового типа.

Изученные отложения достаточно сильно различаются по составу даже в рамках одного типа. Так, образцы № 1 и 2 имеют по сравнению с № 3 меньшую концентрацию асфальтенов, смол и твердых парафинов, но в больших количествах содержат масляные компоненты.

Таблица 1

Состав изученных образцов АСПО

Наименование компонентов	Состав образцов, % масс.				
	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4	Образец № 5
Асфальтены и механические примеси	17,5	19,3	27,1	23,2	15,6
Смолы	5,6	9,8	14,1	10,2	4,1
Масла, в том числе твердые парафины	68,7	60,4	47,0	53,6	69,4
Вода	5,7	7,4	21,6	35,4	51,2
П/(С + А)	8,2	10,5	11,8	13,0	10,9
	0,24	0,25	0,52	1,04	2,6

Исследования проводились следующим образом. К навеске каждого образца добавлялся соответствующий растворитель в количестве 40 % об. на АСПО. После этого проба подвергалась в течение 15 минут кантованию с частотой  $0,5 \text{ с}^{-1}$  на специально разработанной для этих целей установке УК-2 (рис 1). Затем кантование прекращалось, проводилась декантация смеси и измерялось количество растворившихся АСПО.

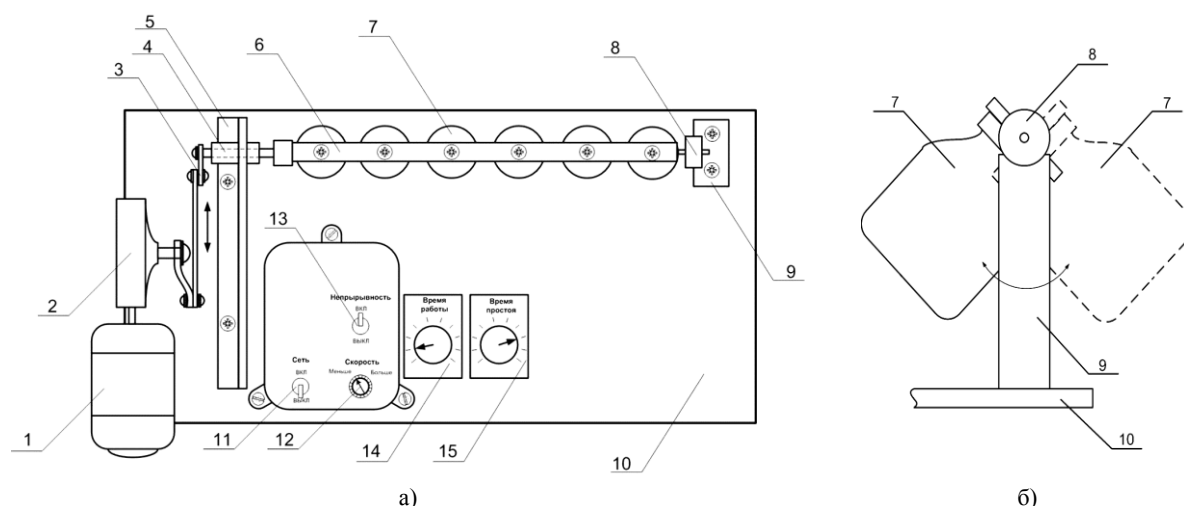


Рис. 1. Схема установки УК-2 (а), характер движения рабочих емкостей при кантовании (б)

Установка УК-2 была специально разработана для вышеупомянутого эксперимента. Принцип работы установки (см. рис 1.) заключается в следующем: стеклянные ёмкости для образцов 7 (250 мл) закреплены на планке б, которая в свою очередь подвижно закреплена втулками 4 и 8 на кронштейнах 5, 9. Это даёт возможность ёмкостям совершать синхронные круговые возвратно-поступательные движения. Для создания этих движений используется электромеханический привод (1, 2, 3) с блоком управления (12, 13, 14, 15).

Значение показателя эффективности растворения ( $KP_{АСПО}$ ) рассчитывалось по формуле:

$$KP_{АСПО} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \%,$$

где  $m_1$  – масса образца АСПО до начала эксперимента, г;  $m_2$  – масса остатка АСПО после разжижения и декантации, г.

Для получения более достоверных результатов эксперимент проводился трижды. Полученные результаты (усреднённые) приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты анализа эффективности растворения (разжижения) АСПО некоторыми углеводородными растворителями

Наименование растворителя	Эффективность растворения АСПО, % масс.				
	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4	Образец № 5
Гексан	65,5	62,4	48	56,5	28,5
Бензол	92	88	66	67,5	35,5
Нефть	39	43	13	20,5	6,5

Анализ данных, приведенных в таблицах 1 и 2, свидетельствует о том, что увеличение содержания твердых парафинов, как и повышение концентрации асфальтенов в АСПО, отрицательно сказывается на эффективности действия углеводородных растворителей. Это проявляется более наглядно для нефти, чем при использовании бензола и гексана. По-видимому, в данном случае на эффективность растворения оказывают влияние и масляные компоненты, присутствующие в отложениях. Относительно низким содержанием масел объясняется резкое снижение растворимости во всех испытанных растворителях образца № 3, по сравнению с отложениями № 1 и 2.

Из представленных результатов видно, что для растворения АСПО целесообразно использовать низкомолекулярные органические растворители. В присутствии нефти в жидкую фазу переходит не более 45 % масс. АСПО, причем это относится только к образцам, имеющим низкое содержание асфальтосмолистых веществ и твердых парафинов. Однако высокая стоимость бензола и гексана делает этот процесс крайне невыгодным, поэтому было предложено модифицировать относительно недорогой и доступный растворитель (нефть) так, чтобы он смог работать эффективно и при этом оставался достаточно низкостойким.

Основными компонентами АСПО являются асфальтены, смолы, твердые парафины, гетероорганические соединения, углеводороды различного группового состава и строения, вода и механические примеси. Асфальтены в нефтяных системах находятся в виде ассоциированных молекул и дисперсных образований. Вследствие высокой полярности и большого сродства, они адсорбируют на поверхности своих дисперсных частиц смолы, которые обеспечивают коллоидную стабильность всей системы. По мнению ведущих зарубежных специалистов, асфальтены ассоциируются с образованием чаще всего обратных мицелл [1, 2]. При этом полярные фрагменты асфальтенов ориентируются к центру, которым могут быть вода, глина, соединения металлов. При определенных условиях (повышенная кислотность или основность нефтяной системы) асфальтены способны менять свое расположение с образованием прямой мицеллы. Углеводородные компоненты нефтяных остатков и АСПО могут быть блокированы внутри скопления мицелл и супермицелл. Тогда они ведут себя как межмицеллярная среда. Введение в систему поверхностно-активных веществ может изменять пространственное расположение асфальтенов и тем самым усиливать или ослаблять их агрегацию и коллоидную стабильность системы в целом.

Вторым основным компонентом АСПО являются парафиновые углеводороды. При температурах, ниже температуры плавления они имеют кристаллическую структуру. Таким образом, в АСПО и парафины, и асфальтены формируют каждый свою надмолекулярную структуру, конкурируя при этом между собой за захват свободного пространства. Поэтому, если разрушить, к примеру, агрегаты асфальтосмолистых веществ, то и крупные образования парафинов также распадутся. В этом случае система переходит в свобододисперсное состояние, т.е. будет существовать в виде отдельных дисперсных частиц, находящихся в жидкой нефтяной среде. Для этого необходимо выполнение двух условий – наличие реагента, который разрушит структуру асфальтосмолистых веществ, и приемлемой дисперсионной среды – для поддержания разрушившейся структуры в свобододисперсном состоянии. Исходя из вышесказанного было предложено использовать для разжижения АСПО смесь нефти и водного раствора силикатов щелочных металлов, например силиката натрия.

На основании предварительно проведенных нами исследований были выбраны концентрация воды 10 % об., и нефти – 30 % об. от объема разжижаемого АСПО.

Для выявления влияния концентрации силиката натрия в водно-нефтяной смеси на процесс разжижения АСПО была проведена серия экспериментов на каждом из изученных образцов отложений. Далее концентрация силиката натрия представлена в пересчете на сухое вещество. Результаты экспериментов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Влияние концентрации силиката натрия на эффективность разжижения АСПО смесью нефти (30 % об.) и водного раствора силиката натрия (10 % об.)

Номер образца	Эффективность растворения АСПО, % масс., при концентрации силиката натрия, % масс. на АСПО в пересчете на сухое вещество					
	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08	0,1
№ 1	54,5	96	92,5	97	93,5	95,5
№ 2	43	92	97	98,6	94	97,5
№ 3	12	18,5	27	46,5	74	78
№ 4	15,5	37,5	49,5	48	51,5	45,5
№ 5	5,5	15,5	14	16	18	16

Как видно из представленных данных, концентрация силиката натрия лишь до определённого значения влияет на эффективность разжижения, а затем колебание значений определяется, по-видимому, лишь погрешностью измерений.

Следует отметить, что для каждого образца характерна своя оптимальная концентрация силиката натрия. При этом была замечена следующая закономерность (табл. 4). Оптимальная концентрация силиката натрия находится в прямой зависимости от кислотного числа АСПО.

Таблица 4

Зависимость концентрации силиката от кислотного числа АСПО

Наименование показателей	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4	Образец № 5
Оптимальная концентрация силиката натрия, % масс.	0,04	0,042	0,09	0,055	0,043
Кислотное число АСПО, мг КОН/г	0,088	0,098	0,22	0,13	0,10
Отношение: концентрация силиката натрия/КЧ (отклонение от среднего, %)	0,454 (5,8)	0,428 (0)	0,409 (4,7)	0,423 (1,4)	0,43(0)

Если усреднить значения отношения концентрации силиката натрия к кислотному числу АСПО  $((0,454 + 0,428 + 0,423 + 0,409 + 0,43)/5 = 0,429)$ , то оптимальная концентрация силиката будет равна:

$$C_{opt} = 0,429 \cdot КЧ,$$

где  $КЧ$  – кислотное число АСПО, мг КОН/г;  $C_{opt}$  – оптимальная концентрация силиката натрия, % масс. на АСПО в пересчете на сухое вещество.

На гистограммах (рис. 2 – 6) приведено сопоставление эффективности разжижения АСПО предложенной водно-нефтяной смесью (при концентрации силиката натрия 1,0 % масс. на АСПО в пересчете на сухое вещество) и углеводородными растворителями.

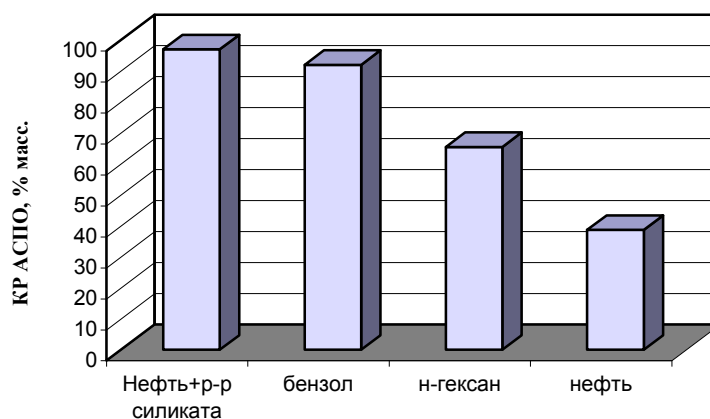


Рис. 2. Сопоставление эффективностей разжижения образца № 1 изученными углеводородными растворителями и водно-нефтяной смесью

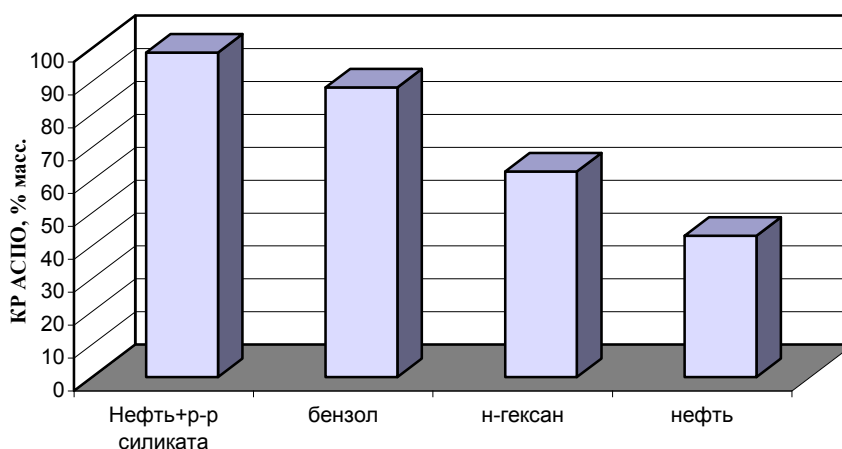


Рис. 3. Сопоставление эффективностей разжижения образца № 2 изученными углеводородными растворителями и водно-нефтяной смесью

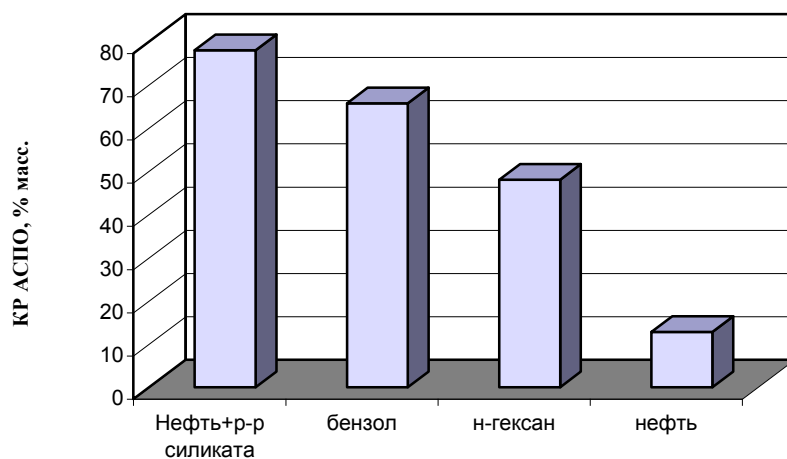


Рис. 4. Сопоставление эффективностей разжижения образца № 3 изученными углеводородными растворителями и водно-нефтяной смесью

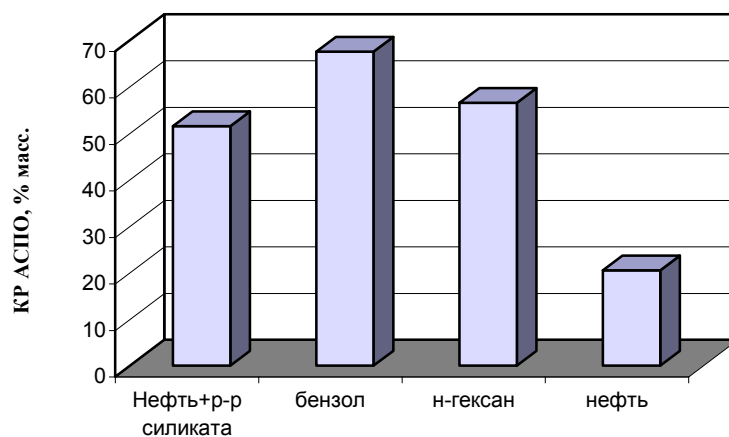


Рис. 5. Сопоставление эффективностей разжижения образца № 4 изученными углеводородными растворителями и водно-нефтяной смесью

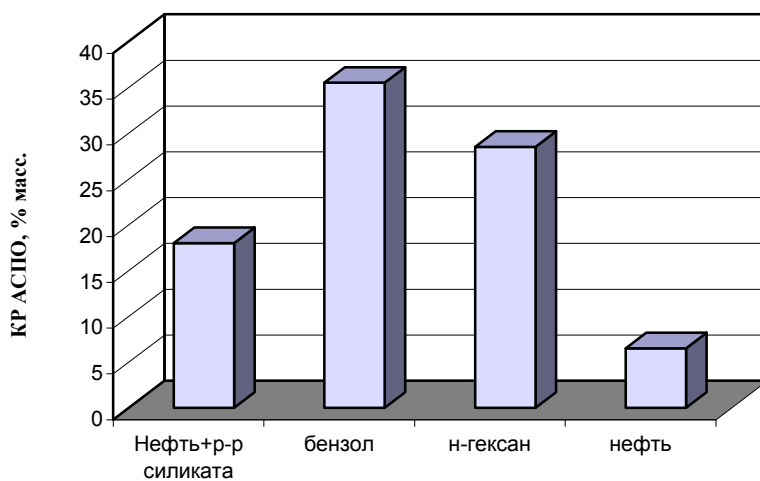


Рис. 6. Сопоставление эффективностей разжижения образца № 5 изученными углеводородными растворителями и водно-нефтяной смесью

Как видно из приведенных рисунков, эффективность разжижения отложений при использовании предлагаемой водно-нефтяной смеси может быть как выше, так и ниже эффективности действия углеводородных растворителей. Чтобы понять причину, обратимся к составу АСПО (см. табл. 1).

Сравнение состава отложений и анализ разжижающего действия изученных веществ позволяет сделать вывод, что водно-нефтяную смесь целесообразно использовать для удаления отложений асфальтенового типа. Причем при возрастании содержания асфальтенов в АСПО от 17,5 до 27,1 % масс. и снижении концентрации масел с 68,7 до 47,0 % масс. эффективность действия водно-нефтяной смеси изменится с 95,5 до 78,0 %. При разжижении отложений, содержащих твердые парафины свыше 30 % масс. (образцы № 4 и 5), более значительный положительный эффект достигается при использовании бензола и гексана. Нефть как растворитель АСПО для всех образцов является наименее эффективным средством.

Если взять за основу точку зрения Т.Ф. Йена [1] о мицеллярном строении асфальтосмолистых комплексов, то для объяснения высокой эффективности разжижения АСПО водно-нефтяной смесью можно предположить следующий механизм действия водного раствора силиката натрия. Силикат щелочного металла – соль сильного основания и слабой кислоты, поэтому в водном растворе он гидролизуется по аниону с образованием щелочи ( $\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3^- + 2\text{OH}^-$ ), которая реагирует с асфальтовыми кислотами или карбоксильными группами смол и асфальтенов. Образовавшийся в результате этого органический анион должен обладать поверхностно-активными свойствами, так как имеет полярную (гидрофильную с локализованным на ней отрицательным зарядом) и неполярную (гидрофобную) часть, состоящую из углеводородных радикалов различного строения. Данное поверхностно-активное вещество способствует разрушению структуры асфальтосмолистых комплексов.

Для доказательства данного предположения были проведены эксперименты с заменой силиката натрия на неорганические основания, причём в концентрациях, эквивалентных основности силиката натрия. По результатам титрования 0,5 н. раствором соляной кислоты силиката натрия до нейтральной среды, 1 г силиката натрия соответствует 0,44 г КОН и 0,31 г NaOH.

При проведении исследований использовали образец № 4.

Результаты эксперимента приведены в таблице 5.

Таблица 5

Влияние концентрации силиката натрия, гидроксида натрия и гидроксида калия на эффективность разжижения АСПО № 4 водно-нефтяной смесью

Наименование щелочного компонента	Эффективность растворения АСПО, % масс., при концентрации щелочного компонента, % масс., на АСПО в пересчете на сухое вещество					
	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08	0,1
Гидроксид калия	9,5	40,0	47,3	46,8	43,2	47,0
Гидроксид натрия	10,5	25,0	43,5	42,5	48,0	42,0
Силикат натрия	15,5	37,5	49,5	48,0	51,5	45,5

Как видно представленных результатов, оптимальные концентрации реагентов лежат приблизительно в одной области, что говорит о подтверждении высказанного предположения.

Из приведенного ряда водных растворов щелочного типа для разжижения АСПО предпочтительно, на наш взгляд, использовать раствор силиката натрия, так как он при более высокой эффективности еще имеет и меньшую стоимость, а также менее опасен для человека и окружающей среды.

Таким образом, на основании проведенных исследований эффективности действия углеводородных растворителей на АСПО предложен достаточно низкостойимостной реагент для удаления отложений асфальтенового типа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yen T.F. Structures and dynamics of asphaltenes. – New York.: Plenum Press, 1998. – 450 p.
2. Priyanto S., Ali Mansoori G., Suwono A. Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent // Chemical Engineering Science. – 2001. – № 56. – P. 6933 – 6939.