

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

ХАЙБУЛЛИНА Карина Шамильевна

**ОБОСНОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ УДАЛЕНИЯ И
ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ В СКВАЖИНАХ
НА ПОЗДНЕЙ СТАДИИ РАЗРАБОТКИ НЕФТЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Специальность 25.00.17 - Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых
месторождений

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ

доктор технических наук,
профессор Рогачев М.К.

Санкт-Петербург – 2018

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ МЕТОДОВ И ТЕХНОЛОГИЙ БОРЬБЫ С АСПО В УСЛОВИЯХ ПОЗДНЕЙ СТАДИИ РАЗРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	10
1.1 Причины образования асфальтосмолопарафиновых отложений в скважине и призабойной зоне пласта.....	10
1.2 Методы удаления асфальтосмолопарафиновых отложений.....	12
1.3 Методы предотвращения образования асфальтосмолопарафиновых отложений.....	14
1.5 Анализ технологий удаления АСПО в условиях поздней стадии разработки нефтяных месторождений	16
1.6 Технологические приемы дозирования ингибиторов АСПО в скважину.....	21
Выводы к главе 1	23
ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА РАСТВОРИТЕЛЯ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ.....	25
2.1 Исследование моющей, растворяющей и диспергирующей способностей растворителя в статическом и динамическом режимах	27
2.2 Исследование процесса удаления асфальтосмолопарафиновых отложений с металлической поверхности	34
Выводы к главе 2	38
ГЛАВА 3. ОБОСНОВАНИЕ И ВЫБОР ИНГИБИТОРА ДЛЯ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ	39
3.1. Исследование влияния реагента ИН-1 на асфальтены в нефти.....	42
3.2. Визуальная оценка реагента ИН-1 при различных температурах.....	46
3.3. Исследование влияния реагента ИН-1 на температуру застывания нефти.....	48
3.4. Исследование ингибирующей способности реагента ИН-1 по отношению к АСПО	49
3.5. Исследование коррозионных свойств реагента ИН-1	50

3.6. Исследование температуры насыщения нефти парафином.....	52
3.7. Исследования адсорбционно-десорбционных процессов разработанного ингибитора АСПО	56
3.7.1 Исследования адсорбционных процессов ингибитора АСПО в статических условиях	57
3.7.2 Исследование адсорбционных процессов ингибитора АСПО в динамических условиях.....	60
3.7.3 Исследования десорбционных процессов ингибитора АСПО при фильтрации нефти через образец породы	62
Выводы к главе 3	66
ГЛАВА 4. КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ УДАЛЕНИЯ И ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ	68
4.1 Технология удаления асфальтосмолопарафиновых отложений в скважинном оборудовании с помощью промывки растворителем АСПО с последующей обработкой ПЗП.....	68
4.2 Технология предупреждения образования асфальтосмолопарафиновых отложений с помощью дозирования ингибитора АСПО в призабойную зону пласта	71
Выводы к главе 4	78
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	80
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	82
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	83
ПРИЛОЖЕНИЕ А	95
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	98

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований

На сегодняшний день большинство нефтяных месторождений находятся на поздней стадии разработки. Эта стадия сопровождается рядом осложнений при добыче пластовой продукции, в том числе образованием органических отложений в системе «скважина-призабойная зона пласта». Многолетний опыт разработки и эксплуатации нефтяных месторождений показывает, что асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) образуются в скважинном оборудовании и в призабойной зоне пласта (ПЗП) в основном на месторождениях, нефти которых отличаются повышенным содержанием парафинов и асфальтенов, например, на нефтяных месторождениях Волго-Уральского региона в терригенных толщах девонских отложений. Проблема образования АСПО особо актуальна для месторождений этого региона (например, нефтяных месторождений Республик Татарстана и Башкортостана), находящихся на завершающей стадии разработки, для которых характерно ухудшение термобарических пластовых условий (снижение пластовой температуры), утяжеление нефти, высокая обводненность (более 80-90 %).

Основной объем исследований по изучению состава, механизма и условий формирования, методов удаления органических отложений был выполнен в 60-х годах прошлого века. С этого времени изменились термодинамическое состояние и особенности геолого-физических характеристик углеводородных залежей, уменьшились дебиты скважин, увеличилась обводненность добываемой продукции, в нефтепромысловой практике стали широко использоваться методы увеличения нефтеотдачи и интенсификации добычи нефти, произошло расширение зоны формирования органических отложений, изменились их состав и структура. С учетом этого возник вопрос о необходимости системного подхода к изучению данной проблемы с учетом влияния различных факторов, а также существенных изменений в условиях функционирования нефтедобывающей системы.

Значительный вклад в изучение проблемы борьбы с органическими отложениями при добыче нефти внесли отечественные учёные: Р.А. Абдуллин, А.А. Абрамзон, Л.К. Алтунина, Г.А. Бабалян, Е.И. Богомольный, Л.Ф. Волков, П.П. Галонский, Ф.С. Гарифуллин, С.Н. Головкин, А.И. Гужов, И.А. Гуськова, В.Н. Глущенко, В.В. Девликамов, М.Ю. Доломатов, Н.Г. Ибрагимов, Я.М. Каган, А.И. Комиссаров, С.Ф. Люшин, Б.А. Мазепа, Р.А. Максотов, Т.М. Мамедов, А.Х. Мирзаджанзаде, И.Т. Мищенко, В.Ф. Нежевенко, Н.Н. Непримеров, Г.Н. Позднышев, В.А. Рагулин, В.А. Рассказов, Ю.В. Ревизский, М.К. Рогачев, З.А. Ростэ, В.А. Сахаров, Ф.Л. Саяхов, М.А. Силин, Б.М. Сучков, А.Г. Телин, В.П. Тронов, З.А. Хабибуллин, Н.И. Хисамутдинов и др.

Несмотря на большое число исследований, посвященных разработке технологий удаления органических отложений в нефтепромысловом оборудовании (в основном в них решались отдельные задачи по удалению или предупреждению АСПО в скважинах), мало проведено исследований по созданию комплексной технологии удаления и предупреждения органических отложений в скважинах, предусматривающей физико-химическое воздействие на единую гидродинамическую систему «скважина-ПЗП».

Цель диссертационной работы

Повышение эффективности эксплуатации скважин на поздней стадии разработки нефтяных месторождений в условиях образования асфальтосмолопарафиновых отложений в системе «скважина-ПЗП».

Идея диссертационной работы

Поставленная цель достигается использованием разработанной комплексной технологии физико-химического воздействия на систему «скважина-ПЗП», основанной на промывке внутрискважинного оборудования растворителем АСПО с последующей закачкой ингибитора в призабойную зону пласта.

Задачи исследований

1) Выполнить анализ существующих методов и технологий борьбы с АСПО в условиях поздней стадии разработки нефтяных месторождений.

2) Разработать растворитель для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений в скважинном оборудовании.

3) Разработать ингибитор для предотвращения образования АСПО в системе «скважина-ПЗП».

4) Разработать комплексную технологию удаления и предотвращения образования АСПО в системе «скважина-ПЗП».

Методы решения поставленных задач

Работа выполнена в соответствии с теоретическими и практическими исследованиями. Экспериментальные исследования проводились в соответствии со стандартными методиками. Обработка экспериментальных исследований осуществлялась с помощью методов математической статистики.

Научная новизна

1) Установлено, что добавление к химическому растворителю, представляющему собой смесь толуола и дизельного топлива в соотношении 1:1, неионогенного поверхностно-активного вещества в количестве 2-3% масс., представляющего собой смесь эмульгатора «Ялан Э-2» марка А (конц.) и поливинилацетата с мол. массой 500-100000 или полиалкилакрилата, приводит к увеличению более чем в 2 раза диспергирующей и моющей способностей растворителя по отношению к АСПО парафинового типа.

2) Установлена способность разработанного химического состава, представляющего собой композицию сополимер этилена с α -олефинами (поливинилацетат) с мол. массой 500-100000, эмульгатора обратных водонефтяных эмульсий и растворителя, оказывать депрессорно-диспергирующее действие по отношению к АСПО парафинового типа.

3) Установлена кинетика адсорбции и десорбции ингибитора АСПО (композиция сополимер этилена с α -олефинами (поливинилацетат) с мол. массой 500-100000, эмульгатора обратных водонефтяных эмульсий и растворителя) в поровом пространстве породы коллектора.

Защищаемые научные положения

1) Установленная способность неионогенного ПАВ, представляющего

собой смесь эмульгатора «Ялан Э-2» марка А (конц.) и поливинилацетата с мол. массой 500-100000 или полиалкилакрилата, при добавлении к растворителю, представляющего собой смесь толуола и дизельного топлива в соотношении 1:1, усиливать диспергирующую и моющую способности растворителя по отношению к АСПО позволила разработать эффективный растворитель для удаления АСПО парафинового типа во внутрискважинном оборудовании.

2) Установленная способность химического состава, включающего в себя сополимер этилена с α -олефинами (поливинилацетат) с мол. массой 500-100000, эмульгатор обратных водонефтяных эмульсий и растворитель, оказывать депрессорно-диспергирующее действие на асфальтосмолопарафиновые отложения позволила разработать ингибитор АСПО парафинового типа.

3) Использование установленной кинетики адсорбции и десорбции ингибитора АСПО (композиция сополимер этилена с α -олефинами (поливинилацетат) с мол. массой 500-100000, эмульгатора обратных водонефтяных эмульсий и растворителя) позволило разработать технологию физико-химического воздействия на систему «скважина-ПЗП», основанную на промывке внутрискважинного оборудования растворителем АСПО и последующей закачкой ингибитора в призабойную зону пласта.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций
подтверждена теоретическими и экспериментальными исследованиями с использованием современного оборудования в лаборатории «Повышение нефтеотдачи пластов» Санкт-Петербургского горного университета, сходимостью расчетных величин, воспроизводимостью полученных результатов.

Практическое значение работы

1) Разработан (патент РФ №2632845) и доведен до промышленного производства (ООО «Синтез - ТНП, г. Уфа) растворитель для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений с поверхности скважинного оборудования (Приложения А, Б).

2) Разработан ингибитор для предотвращения образования АСПО в нефтепромысловом оборудовании и призабойной зоне пласта (заявка на патент № 2016132344).

3) Разработана комплексная технология физико-химического воздействия на систему «скважина-ПЗП», основанная на промывке внутрискважинного оборудования растворителем АСПО с последующей закачкой ингибитора в призабойную зону пласта.

Апробация работы

Основные положения, результаты экспериментальных исследований, выводы и рекомендации докладывались на Российской технической нефтегазовой конференции и выставке SPE по разведке и добыче (14-16 октября 2014г., г. Москва), Региональном конкурсе студенческих работ Россия и Каспийский регион SPE (28-29 октября 2015г., г. Москва), Международном форуме-конкурсе молодых ученых «Проблемы недропользования» (Санкт-Петербургский горный университет, 20-22 апреля 2016г.), VIII Всероссийской конференции «Проблемы разработки месторождений углеводородных и рудных полезных ископаемых» (Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, 10-13 ноября 2015г.), Международной конференции 2016 International Student Paper Contest, SPE Annual Technical Conference and Exhibition (Dubai, UAE), Международной научно-практической конференции, посвященной 60-летию высшего нефтегазового образования в Республике Татарстан «Достижения, проблемы и перспективы развития нефтегазовой отрасли» (2016 г., г. Альметьевск), Международной научно-технической конференции «Современные технологии в нефтегазовом деле – 2017» («Уфимский государственный нефтяной технический университет» филиал в г. Октябрьском, 31 марта 2017г.), XI Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России» (Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва, 12-14 февраля 2018г.).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 12 научных работ, в том числе 2 статьи в изданиях, входящих в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 1 статья в изданиях, входящих в базу данных Scopus, 1 патент Российской Федерации.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 96 наименования. Материал диссертации изложен на 98 страницах машинописного текста, включает 6 таблиц, 24 рисунка, 2 приложения.

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность за постоянную помощь и ценные замечания при написании диссертационной работы, за моральную поддержку и наставления научному руководителю, заведующему кафедрой разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений (РНГМ), д.т.н., профессору Рогачеву М.К. Автор благодарен доцентам кафедры РНГМ Петракову Д.Г. и Тананыхину Д.С. за конструктивные советы в ходе выполнения работы. Отдельная благодарность Коробову Г.Ю. и Сандыге М.С. за помощь в выполнении лабораторных исследований, а также всем сотрудникам кафедры РНГМ Санкт-Петербургского горного университета за оказанную помощь.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ МЕТОДОВ И ТЕХНОЛОГИЙ БОРЬБЫ С АСПО В УСЛОВИЯХ ПОЗДНЕЙ СТАДИИ РАЗРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

1.1 Причины образования асфальтосмолопарафиновых отложений в скважине и призабойной зоне пласта

Развитие нефтяной промышленности Российской Федерации на сегодняшний день характеризуется значительным снижением добычи нефти. Это связано с тем, что большинство нефтяных месторождений России находятся на поздней стадии разработки. Процессы добычи нефти часто сопровождаются нежелательным образованием органических отложений, таких как асфальтосмолопарафиновые отложения, в призабойной зоне пласта, на стенках подземного оборудования скважин, в наземных коммуникациях системы сбора и подготовки нефти. Несмотря на то, что проблема формирования органических отложений существует уже более 60 лет, на сегодняшний день она является актуальной.

Формирование АСПО происходит по двум направлениям:

- образование и рост кристаллов парафина на твердой поверхности;
- образование и рост кристаллов парафинов в потоке пластовых флюидов, с последующим их налипанием на твердую поверхность.

Согласно исследованиям многих ученых парафиновые кристаллы не могут образовывать прочные отложения. Цементирующим элементом в образовании плотных отложений являются асфальтены, смолы и механические примеси, присутствующие в АСПО [13, 74]. Компонентный состав и прочность отложений зависят от состава и свойств пластовой жидкости, геолого-физических и технологических условий разработки нефтяного месторождения. АСПО при добыче нефти, в основном, состоят из: 40...60% твердого парафина и менее 10% микрокристаллического парафина, 10...56% смол и асфальтенов, воды, песка и неорганических солей [63].

АСПО в скважинном оборудовании и ПЗП образуются при изменении термобарических условий (снижение температуры пластовой жидкости ниже

температуры насыщения нефти парафином, снижение давления на забое скважины). При изменении данных параметров происходит образование кристаллов парафина, рост и осаждение их на скважинном оборудовании. Одновременно с парафином осаждаются асфальтены, смолы и механические примеси, придающие отложениям прочность и создающие трудности при их удалении [13, 63, 74].

Образование АСПО в продуктивном пласте может происходить при его охлаждении в результате нагнетания холодной воды. При этом происходит снижение температуры потока пластовой жидкости ниже температуры насыщения нефти парафином, что, в свою очередь, влечет за собой образование парафина с асфальтосмолистыми веществами (АСВ), закупоривающими поры пласта [63].

Снижение давления ниже давления насыщения нефти газом приводит к интенсивному выделению газа непосредственно в ПЗП, увеличению плотности нефти, снижению фазовой проницаемости и формированию АСПО.

На образование АСПО оказывает влияние обводненность добываемой продукции. С увеличением обводненности жидкости уменьшается интенсивность образования АСПО. Это объясняется снижением адгезии к гидрофильной стальной поверхности, смачиваемой водой, а также падением темпа охлаждения обводненной скважинной продукции при ее движении от забоя к устью вследствие большей теплоемкости воды по сравнению с нефтью [2, 13, 19].

Скорость потока пластовых флюидов также влияет на интенсивность парафинизации скважинного оборудования. Ускорение нефтяного потока снижает перепад температур по стволу скважины, но одновременно усиливает его теплотери вследствие более интенсивного разгазирования нефти. Увеличение касательного динамического напряжения сдвига на стенках труб со срывом частиц АСПО одновременно интенсифицирует массопередаточные процессы за счет переноса большего количества нефти в единицу времени к растущим на поверхности отложениям [29, 75].

Помимо изменения термобарических условий, скорости потока жидкости, обводненности пластовых флюидов на образование АСПО оказывают влияние изменение компонентного состава нефти при ее разгазировании, состояние насосно-компрессорных труб и многие другие факторы [13, 57].

1.2 Методы удаления асфальтосмолопарафиновых отложений

Как известно, борьба с АСПО при добыче нефти ведется по двум направлениям: 1) удаление уже сформировавшихся отложений; 2) профилактика или предотвращение отложений. К методам удаления АСПО относятся: тепловые методы (закачка пара, промывка горячей нефтью или водой в качестве теплоносителя, применение электропечей, индукционных подогревателей и т.д.), механические методы (использование скребков, скребков-центраторов, установленных на штангах), химические методы (применение органических растворителей или моющих средств для удаления АСПО) [27, 63, 74, 91].

Наиболее распространенным среди методов удаления АСПО являются химические методы удаления, а именно применение органических растворителей АСПО. Известные растворители АСПО делятся на следующие классы:

- индивидуальные органические растворители [70, 71]. Применение индивидуальных органических растворителей на сегодняшний день ограничено. Связано это с тем, что в качестве их используют реагенты, которые обладают высокой токсичной и пожароопасностью (например, сернистый углерод и хлорорганические соединения). Использование дихлорпропана запрещено, так как углеводороды данного соединения отрицательно влияют на процессы переработки нефти;

- растворители природного типа [6, 73]. На предприятиях нефтегазовой промышленности они пользуются наибольшей популярностью (газоконденсат, газовый бензин, смесь сжиженных нефтяных газов, легкая нефть и др.) [6]. Они обладают низкой стоимостью, не влияют на свойства нефти, на дальнейшие процессы, связанные с переработкой нефти, добываются на тех же нефтяных предприятиях, где в дальнейшем и используются. Компонентный состав

растворителей природного типа представлен в основном легкими фракциями углеводородов (C_3 - C_6). Однако использование этих растворителей применимо только для растворения парафиновых отложений, асфальтены и смолы мало растворимы в соединениях данного типа [41];

– продукты и отходы нефтепереработки и нефтехимии [61]. К ним относятся такие растворители, как бензол-толуольная фракция, бутил-бензольная фракция, жидкие органические отходы производства этилена пиролизом этана, керосиновая фракция и др.) [63]. В поиске дешевого и эффективного углеводородного сырья в последние годы все большее применение в качестве компонентов растворяющих композиций используют продукты и отходы нефтепереработки и нефтехимии;

– органические растворители с добавками ПАВ [32, 38, 39 95]. Для увеличения эффективности растворения АСПО применяются органические композиции, в состав которых входят ПАВ. Введение ПАВ в растворители повышает их растворяющую способность за счет роста поверхностной активности и диспергирования АСПО. В качестве ПАВ зачастую используют неионогенные ПАВ, сульфонаты, синтетические жирные кислоты, амины и др;

– удалители на водной основе и многокомпонентные смеси [95]. Действие данных реагентов направлено на диспергирование и отмыв АСПО со стенок скважинного оборудования. Зачастую они имеют в своем составе щелочи, оксиалкилированные продукты, спирты, электролиты, кислоты и др. Эти реагенты обладают свойствами мицеллярных растворов и микроэмульсий, если в составе имеются ПАВ, вода, электролиты. По сравнению с другими реагентами для удаления АСПО удалители на водной основе отличаются меньшей токсичностью, взрывоопасностью, способностью создавать гидрофилизирующие пленки на стенках скважинного оборудования [21].

При выборе наиболее эффективного метода удаления АСПО необходимо учитывать состав, структуру и свойства этих отложений. Тем не менее, наличие многообразия методов удаления АСПО не позволяет полностью решить проблему образования АСПО в скважинном оборудовании.

1.3 Методы предотвращения образования асфальтосмолопарафиновых отложений

Общепринятая классификация позволяет выделить следующие основные методы предотвращения (профилактики) образования АСПО:

- применение защитных покрытий (покрытие труб эпоксидными смолами, стеклогранулянт, бакелитовым лаком, смолами, применение стеклопластиковых штанг);

- физические методы (вибрационные, воздействие магнитных, электрических и электромагнитных полей, ультразвуковые). Вибрационные и ультразвуковые воздействия создают колебания в области образования отложений, способствуют перемешиванию кристаллов парафина и препятствуют дальнейшему осаждению на стенках внутрискважинного оборудования [59]. Применение вибрационного воздействия широкого распространения не получило в связи с тем, что вибрация влияет на прочность резьбовых соединений насосно-компрессорных труб (НКТ), способствует их разрушению и отвинчиванию [57]. Воздействие магнитных полей также не получило широкого применения, однако с 2000 года появились публикации, в которых представлены положительные результаты по воздействию магнитных полей на АСПО с использованием магнитов из редкоземельных материалов [10]. После воздействия магнитного поля кристаллы парафина диспергируются, при этом скорость образования и роста АСПО уменьшается. Однако применение магнитного воздействия затрудняют геолого-технологические факторы, такие как присутствие в нефти значительного количества механических примесей, подбросы скребков с депарафинизаторами при запуске скважин в большом газовом фактором и др. [57];

- химические методы. Наиболее широко используемые в настоящее время являются химические методы предотвращения образования АСПО. В основе их действия лежат адсорбционные процессы, происходящие на границе раздела жидкости и твердой поверхности. По этому признаку химические методы

подразделяются на методы, основанные на применении смачивающих добавок, модификаторов, депрессаторов и диспергаторов [13, 27, 57].

Механизм действия смачивателей основывается на образовании гидрофильной пленки на твердой поверхности скважинного оборудования, которая в свою очередь препятствует адгезии кристаллов парафина к трубам и создает условия, достаточные для их выноса потоком жидкости. Преимущества смачивающих добавок заключаются в том, что их можно использовать при высокой обводненности нефти. Обладая поликомпонентностью, они как следствие, имеют полифункциональность действий, растворимы в воде, доступны и имеют низкую температуру застывания. Однако смачивающие добавки неприменимы для высокопарафинистых безводных нефтей. В состав смачивателей зачастую входят неионные, анионные и катионные водорастворимые ПАВ, полярные неэлектролиты, гидрофилизующие присадки [13, 27, 57].

Модификаторы при взаимодействии с кристаллами парафина, меняя их смачиваемость, поддерживают их в подвешенном диспергированном состоянии, придают им более округлую форму, в отличие от их первоначальной игольчатой или ромбической формы. Недостатком модификаторов является их высокая температура застывания в товарном виде. Наиболее распространенные среди модификаторов являются сополимеры этилена с винилацетатом, полиэтилен, полиизобутилен и другие высокомолекулярные соединения, в основном, с чередующимися полярными группами.

Механизм действия депрессаторов заключается в адсорбции их молекул на кристаллах парафина, тем самым затрудняя объединение их в единую систему. Депрессаторы снижают температуру застывания нефти. Модификаторы и депрессаторы обычно схожи по результату действия и зачастую их объединяют в одну группу.

Диспергаторы повышают теплопроводность нефти и замедляют процесс кристаллизации парафина. Благодаря тому, что увеличивается продолжительность пребывания кристаллов парафина в диспергированном взвешенном состоянии,

увеличивается вероятность выноса их из скважинного оборудования на устье скважины. В качестве диспергаторов используют нефтерастворимые амины, жирные кислоты или их соли, фенолы, нафталин, алкилортофосфаты и др. [57].

На сегодняшний день использование ингибиторов АСПО для защиты скважинного оборудования и ПЗП наиболее популярно. Однако зачастую они имеют высокую стоимость, большинство компонентов, входящих в их состав, токсичны, и необходим индивидуальный подбор реагентов для нефтей с разными свойствами.

1.5 Анализ технологий удаления АСПО в условиях поздней стадии разработки нефтяных месторождений

Многолетний опыт разработки и эксплуатации нефтяных месторождений с большим содержанием смол в нефти показывает, что на таких месторождениях органические отложения на поверхности внутрискважинного оборудования и в ПЗП встречаются крайне редко [3, 43, 79]. АСПО образуются в скважинном оборудовании и в ПЗП, в основном, на месторождениях с малосмолистой нефтью, где преобладают парафины и асфальтены, например, на нефтяных месторождениях Волго-Уральского региона в терригенных толщах девонских отложений. Проблема образования АСПО особо актуальна на месторождениях этого региона (например, нефтяные месторождения Республик Татарстана и Башкортостана), находящихся на поздней стадии разработки. Например, Ромашкинское месторождение характеризуется ухудшением термобарических условий (снижение пластовой температуры до температуры насыщения нефти парафином), утяжелением нефти, ростом темпов обводнения (более 80-90 %), сокращением эксплуатационного фонда, снижением в 1,5-2,0 раза эффективности геолого-технических мероприятий и неуклонным падением уровня добычи нефти, ухудшением структуры запасов.

На сегодняшний день Ромашкинское месторождение, находясь на завершающей стадии разработки, сталкивается с рядом осложнений, возникающих при его эксплуатации, одним из которых является образование

асфальтосмолопарафиновых отложений на стенках скважинного глубинного оборудования и в ПЗП. Для ПАО «Татнефть» проблема образования АСПО во внутрискважинном оборудовании, в основном, проявляется на скважинах, оборудованных штанговыми скважинными насосами (ШСН). Для скважин, оборудованных электроцентробежными насосами (ЭЦН), интенсивность образования парафиноотложений намного меньше, связано это с высокими дебитами скважин и скоростью потока пластовой жидкости.

При разработке месторождений с применением заводнения зачастую происходит охлаждение продуктивного пласта. При снижении пластовой температуры ниже температуры насыщения нефти парафином происходит образование твердых частиц парафина, ухудшаются реологические свойства пластовой жидкости. Кроме того, кристаллы парафина могут цепляться на поверхность породы в местах сужения поровых каналов, в последующем закупоривая их. В условиях Ромашкинского месторождения наблюдается значительное охлаждение пластов, например, на Южно-Ромашкинской площади в добывающей скважине, пробуренной через 10 лет после начала закачки воды, температура пласта снизилась на 12-15°C от первоначальной [37]. На Азнакаевской и Алькеевской площадях в связи с охлаждением пластов выявлены изменения свойств нефти и ее химического состава [58]. В результате промысловых исследований на Абдрахмановской площади имеются данные, что более половины скважин эксплуатационного добывающего фонда имеют забойную температуру ниже температуры насыщения нефти парафином [27].

Как показывает промысловый опыт на месторождениях ПАО «Татнефть» асфальтосмолопарафиновые отложения зачастую образуются в терригенных толщах верхнего девона. На Ромашкинском месторождении применяют традиционные методы борьбы с АСПО, направленные на удаление и предупреждение образования отложений, такие как: механические, химические, физические, тепловые и применение защитных покрытий во внутрискважинном оборудовании. Оптимальный и дешевый метод борьбы с АСПО на месторождениях Республики Татарстан (РТ) – это механический способ с

применением полимерных скребков-центраторов. Скребки-центраторы одновременно выполняют две функции: удаление органических отложений со стенок насосно-компрессорных труб (НКТ), и центровка колонны насосных штанг в наклонных скважинах с целью предотвращения истирания стенок НКТ [26].

Наряду с механическими методами удаления отложений, применяются тепловые методы, а также комбинированные методы (тепловые методы совместно с растворителями АСПО). При планировании тепловых методов с использованием растворителей АСПО необходимо обосновать темпы закачки, температуру теплоносителя, вид теплоносителя, технологическую схему промывки (прямая или обратная). Для этого необходимо проводить расчет распределения по глубине температуры теплоносителя в колонне НКТ и в затрубном пространстве [26]. В ПАО «Татнефть» используют термодистиллянтную обработку, направленную на создание одновременно теплового и химического воздействия на органические отложения. Производится промывка скважины дистиллятом, нагретым до 85°C (для скважин, оборудованных ШСНУ), для скважин, оборудованных ЭЦН – до 75°C [25, 27]. Также используют добавки в дистиллят, например, диметилдиоксан (ДМД), НБР-1М и др. Периодичность и эффективность обработок дистиллятом зависит от интенсивности образования АСПО, от температуры дистиллята, от обводненности пластовой продукции, скорости подъема жидкости в колонне НКТ и т.д. [24].

Из тепловых методов широкое распространение получила обработка скважин горячей нефтью. Проведенные экспериментальные исследования показали, что глубина прогрева составляет менее 300 м от устья скважины, в то время как АСПО начинает образовываться на глубине 900 м и ниже. В связи с этим обработка скважин горячей нефтью не всегда показывает необходимый технологический эффект.

В ПАО «Татнефть» разработан способ обработки призабойной зоны скважины [56], который заключается в том, что предлагаемый состав закачивают к забою скважины, перекрывая интервал коллектора, затем спускают нагреватель типа НЭХС-40 РЭ в интервал перфорации и прогревают состав до температуры

80-90°C, который в последующем продавливают вглубь пласта. Для обработки ПЗП выбирают скважину с приемистостью не менее 30 м³/сут. Данная технология направлена на удаление АСПО со стенок НКТ и ПЗП.

В качестве промывочных жидкостей на Ромашкинском месторождении используют водные растворы ПАВ (МЛ-81Б, ФЛЭК и др.). В качестве ингибиторов парафиноотложений применяют СНПХ-7204 и его аналоги СНПХ-7214, СНПХ-7214 ПБ, а также СНПХ-7214Р, СНПХ-7214РМ, СНПХ-7205 и его аналоги СНПХ-7215, СНПХ-7215 ПТ, СНПХ-7215М [24, 42, 60]. СНПХ-7215 из-за своей дороговизны и низкой эффективности применяется крайне редко.

В НГДУ «Альметьевнефть» ПАО «Татнефть» наиболее часто среди растворителей АСПО применяют композиции МИА-ПРОМ и КРК. В регламентирующих документах перед применением технологии закачки растворителя АСПО необходимо оценить возможность его использования, объемы растворителя, его состав, в зависимости от типа отложений. Рассчитывается примерный радиус ПЗП, объем растворителя. Выбирается оборудование, с помощью которого будет происходить закачка растворителя. В процессе закачки следят за объемами и давлением закачки, а также за давлением на эксплуатационную колонну. После закачки растворителя скважину оставляют на реагирование на 24 часа.

Растворители для удаления АСПО со стенок НКТ доставляются в скважины несколькими способами. Первый способ – растворитель АСПО (5 м³) нагнетается в затрубное пространство скважины, затем продавливается буферной жидкостью. Обработка стенок НКТ производится с помощью подачи насосом растворителя из затрубного пространства. Скважину при этом не останавливают. Второй способ – когда растворитель АСПО также закачивается в затрубное пространство, но не продавливается буферной жидкостью. Удаление АСПО производится, когда растворитель, попадая вниз на прием насоса вместе с потоком пластовой продукции, попадает в НКТ. Третий способ – растворитель АСПО поступает в затрубное пространство с последующим продавливанием нефтью до полного выхода его через НКТ к устью скважины. Скважину останавливают на 8-10 часов

на реагирование растворителя с органическими отложениями. Четвертый способ – растворитель нагнетают с помощью полых штанг в колонну НКТ до их полного заполнения. Скважина при этом остановлена. Пятый способ – в НКТ на глубине 600 м устанавливают клапаны, которые способствуют заполнению труб без участия насоса. Растворитель нагнетают в затрубное пространство, а в НКТ через клапан. Скважину оставляют на реагирование 8-10 часов. Продукты реакции, отложения вымываются после возобновления работы скважины [24, 93].

На нефтяных месторождениях Республики Башкортостан (РБ) для борьбы с АСПО, как и на месторождениях РТ, распространёнными являются химические методы, основанные на применении растворителей и ингибиторов АСПО. Используются такие ингибиторы, как СНПХ-7941, СНПХ-7963, СНПХ-7920, СНПХ-7843, ИНПАР и др. На месторождениях РБ применяют такие растворители АСПО, как Нефрас, СНПХ-7870, гексановая фракция, жидкие отходы углеводородов и др. Промывка внутрискважинного оборудования производится с помощью закачки растворителя в затрубное пространство, за счет создания насосом его круговой циркуляции через затрубное пространство, перепускной клапан, НКТ и устье. Также используют и другие варианты закачки растворителя, например, закачка реагента в затрубное пространство с его выдержкой там до 12 часов. После возобновления работы скважины АСПО вместе с растворителем и пластовой продукцией выносятся потоком на устье скважины. Кроме того, на месторождениях РБ ингибиторы АСПО могут подавать через затрубное пространство в ПЗП, тем самым предотвращая образование АСПО во внутрискважинном оборудовании [77]. Растворители АСПО также могут закачиваться не только в добывающие скважины, но и нагнетательные, удаляя тем самым органические отложения на стенках водонагнетательных скважин [55].

Литературный обзор исследований в области борьбы с асфальтосмолопарафиновыми отложениями показывает, что решению этой задачи посвящено огромное количество научных работ. Практический опыт показывает, что, несмотря на многочисленное проведение различных технологических мероприятий, проблема с АСПО не решена. Использование традиционных

методов не всегда дает положительные результаты. В условиях, когда месторождение находится на завершающей стадии разработки, целесообразно использовать комплексные технологии, направленные на удаление уже образовавшихся отложений и предотвращение образования АСПО. При этом необходимо обязательно знать состав нефти и отложений, геологическое строение пласта, фильтрационно-емкостные свойства горной породы, а также ее литологический состав.

1.6 Технологические приемы дозирования ингибиторов АСПО в скважину

Существуют несколько способов дозирования ингибитора АСПО в скважину:

- ударная разовая (одно- или многократная) подача ингибитора АСПО в скважину;
- непрерывная или периодическая дозировка реагента.

Первый способ заключается в подаче большого объема ингибитора в межтрубное пространство скважины, где он, смешиваясь с нефтью, опускается к насосу и с потоком скважинной жидкости поднимается к устью скважины, предотвращая тем самым образование и рост кристаллов парафина. В работах Гарифуллина Ф.С. показана многообъемная закачка в межтрубное пространство ингибитора АСПО, в состав которого входит ПАВ, растворенное в горячей нефти, однако использование такого способа предотвращения образования АСПО не дает достаточного продолжительного эффекта и с экономической точки зрения не рентабельно [11].

Непрерывное дозирование реагента в затрубное пространство скважины происходит с помощью дозировочных насосов, а периодическое – с использованием насосных агрегатов АзИНмаш-30, ЦА-320 и др. Однако непрерывная подача реагента, как и разовая закачка, несет за собой потерю огромного количества ингибитора АСПО из-за потери его активности при прохождении значительного столба жидкости от устья до башмака НКТ. В связи с этим стали использовать скважинные капиллярные трубопроводы, позволяющие

уменьшить потери реагентов и доставить их до необходимой точки ниже спуска насоса без потери активности [13].

Наибольшую популярность в РБ и РТ при фонтанном способе добычи получили дозаторы гравитационного действия, состоящие из контейнера, который включает в себя несколько НКТ, заполненных реагентами, и дозирующего устройства. Объем реагента, для предупреждения образования АСПО, выбирается в зависимости от межремонтного периода работы скважины. Однако дозаторы данного типа не экономичны, так как выход реагента происходит независимо от работы скважины [57].

Периодическая подача ингибитора АСПО в затрубное пространство скважины, эксплуатируемой установками ШСН, производится с помощью автономных дозирочных устройств и насосов с приводом от станков-качалок. Используются скважинные глубинные дозаторы, совмещенные со штанговым насосом вставного и невставного типов.

Несмотря на многообразие методов борьбы с АСПО и большое количество реагентов для удаления и предотвращения образования отложений к настоящему времени данная проблема остается актуальной. Связано это с тем, что ингибиторы АСПО дозируют непосредственно в скважину. Однако дозируя ингибитор АСПО на забой скважины, зачастую он попадает в пластовую жидкость уже после того, как началось образование твердых парафиновых частиц [72]. Это связано с тем, что образование АСПО может происходить до попадания пластовой жидкости в скважину, а именно в поровом пространстве нефтяного коллектора [31]. Для решения данной проблемы целесообразно ингибитор АСПО задавливать непосредственно в ПЗП. В работах [66] приводятся сведения о дозировании ингибитора АСПО в ПЗП, с последующей его продавкой в пласт, и выносом на поверхность скважины. Однако данная технология направлена на предупреждение образования АСПО только в скважинном оборудовании.

Также были проведены промышленные испытания на Жирновском и Ромашкинском месторождениях, в ходе которых предварительно скважинное оборудование очищали от отложений, после чего ингибитор АСПО дозировали в

ПЗП и продавливали нефтью. Как и предыдущий опыт дозирования ингибитора АСПО в ПЗП технология предусматривает удаление и предупреждение образования отложений только в скважинном оборудовании [13, 78].

Несмотря на большое число работ по изучению методов удаления органических отложений в нефтепромысловом оборудовании, решались отдельно задачи по удалению АСПО, но мало изучены комплексные технологии, включающие удаление отложений в скважинном оборудовании, с последующим предупреждением образования АСПО в ПЗП.

Известна технология для борьбы с солеотложениями, при которой ингибитор дозируется в ПЗП [4, 30, 36]. В основе действия ингибиторов солеотложений лежат адсорбционные процессы. Адсорбируясь на центрах образования солевых отложений, ингибиторы уменьшают рост кристаллов, изменяют их форму, препятствуют слипанию друг с другом, уменьшают адгезию к стенкам скважинного оборудования. Ингибитор должен сравнительно быстро адсорбироваться на поверхности породы и медленно десорбироваться в процессе эксплуатации скважины. Данный принцип может быть применим и к ингибиторам парафиноотложений. Чем медленнее ингибитор АСПО будет вымываться из пор коллектора, тем продолжительнее будет эффект его ингибирования.

Для того чтобы решить проблему образования АСПО в скважинном оборудовании необходимо использовать комплексную технологию, направленную на удаление уже сформировавшихся отложений растворителем с последующей закачкой ингибитора АСПО в ПЗП.

Выводы к главе 1

1) Анализ разработки нефтяных месторождений показывает, что на ее поздней стадии при ухудшении термобарических условий (снижение пластовой температуры до температуры насыщения нефти парафином, снижение забойного давления), утяжелении нефти, росте темпов обводнения возможно образование

органических отложений (АСПО) в поровом пространстве продуктивного пласта и, как следствие, ухудшение его фильтрационных свойств.

2) Анализ существующих методов и технологий удаления и предупреждения образования АСПО показывает, что наиболее эффективными и одновременно технологичными на сегодняшний день являются химические методы, включающие в себя применение растворителей и ингибиторов АСПО.

3) Анализ промыслового опыта показывает, что наибольшей эффективностью, как правило, отличаются комплексные технологии. Для того, чтобы решить проблему образования АСПО в скважинном оборудовании необходимо использовать комплексную технологию, направленную на удаление уже сформировавшихся отложений растворителем с последующей закачкой ингибитора АСПО в ПЗП.

ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА РАСТВОРИТЕЛЯ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

На сегодняшний день растворители асфальтосмолопарафиновых отложений в процессах добычи нефти имеют широкое применение.

Использование углеводородных растворителей способно ускорить растворение и диспергирование АСПО; увеличить межочистной период скважин, вследствие полной очистки их и гидрофилизации внутренней поверхности скважинного оборудования; улучшить приток нефти из ПЗП и т.д. [13].

Как показывает многолетний опыт применения углеводородных растворителей при подборе их компонентов необходимо учитывать количественное содержание АСПО, а также тип отложений. АСПО бывают парафинового, асфальтенового и смешанного типов, в зависимости от этого растворимость каждого из типов будет разной. Парафины эффективно растворяются в предельных углеводородах, однако их растворимость зависит от температуры. При уменьшении температуры растворимость парафинов заметно снижается. Смолы, как и парафины, хорошо растворимы в жидких парафиновых углеводородах, а также в нафтеновых и ароматических. Асфальтены, в отличие от смол и парафинов, не растворимы в парафиновых углеводородах, зато имеют высокую растворимость в ароматических углеводородах [7, 13, 27, 63, 64].

Для увеличения эффективности растворения АСПО в углеводородные растворители добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ). ПАВ повышают растворяющую способность растворителя за счет увеличения поверхностной активности растворителя и эффекта диспергирования отложений. В качестве ПАВ применяют неионогенные ПАВ, синтетические жирные кислоты, сульфонаты, амины и др.

На сегодняшний день имеется огромный выбор различных растворителей АСПО, включающих в себя и парафиновые углеводороды, и ароматические, а также ПАВ [45-48, 50, 63, 64]. Однако проблема образования АСПО до сих пор является актуальной. Связано это с тем, что подбор растворителей осуществляется с помощью лабораторных экспериментов, которые не всегда

учитывается состав, структура и свойства компонентов АСПО.

Существуют депрессорные присадки, которые используются для снижения температуры застывания и вязкости парафинистой нефти при транспортировке и хранении и предотвращения образования АСПО. Данные присадки улучшают реологические свойства нефтей, обладают ингибирующей способностью [44, 51]. Известен состав для удаления АСПО из ПЗП, включающий в себя ряд ингибиторов и депрессорную присадку [49]. Однако данный состав обладает недостаточными диспергирующими свойствами по отношению к АСПО.

В связи с этим возник вопрос создания многофункционального растворителя, который бы смог обладать и депрессорными и диспергирующими свойствами одновременно.

На месторождениях Республики Татарстан, в условиях терригенных толщ верхнего девона, преобладают нефти с высоким содержанием парафинов и асфальтенов, исходя из этого, чтобы добиться максимально эффективного растворения и удаления АСПО со стенок скважинного оборудования необходимо подбирать углеводородный растворитель с оптимальным содержанием парафиновых и ароматических углеводородов. Добавление неионогенного ПАВ к растворителю позволит повысить его диспергирующую, моющую и растворяющую способности по отношению к АСПО.

В качестве неионогенного ПАВ в растворителе было предложено использовать депрессорно-диспергирующую присадку «МП-172 ДП» по СТО 22650721-001-2015, представляющую собой композицию депрессорной присадки на основе сополимера этилена с альфа-олефинами, способную уменьшить температуру застывания нефти, и диспергатора парафинов амидного типа, препятствующую росту кристаллов парафинов при добыче, транспорте и хранении нефти.

Часто используются в составе депрессорных присадок сополимеры этилена с винилацетатом [28, 53]. Применение сополимер этилена с альфа-олефинами обеспечивает снижение температуры застывания нефти и сказывается положительно на реологических свойствах нефти.

В качестве диспергатора парафинов амидного типа в составе «МП-172 ДП» использовался «Эмульгатор обратных водонефтяных эмульсий «Ялан-Э2» с изм. 1, марка А (конц.), выпускаемый по ТУ 2458-001-22650721-2009, представляющий собой продукт взаимодействия ненасыщенных жирных кислот и сложных этиленаминов, аминоспиртов и их смесей.

Использование двух компонентов (депрессора и диспергатора) в составе растворителя АСПО создаст расклинивающий эффект по отношению к АСПО, увеличит доступную для растворения площадь и эффективность удаления АСПО с поверхности оборудования. Депрессорно-диспергирующая присадка (ДДП) способна уменьшить прочность бронирующих оболочек водонефтяных эмульсий, стабилизированных асфальтенами, и влиять на реологические характеристики нефти. Также присадка позволит уменьшить температуру застывания нефти и выпадение кристаллов парафинов при добыче, транспорте и хранении нефти в зимнее время.

В соответствии с основными требованиями, предъявляемыми к углеводородным растворителям, был разработан растворитель для удаления АСПО со стенок внутрискважинного оборудования [52]. В состав реагента входят углеводородные соединения, в качестве которых могут быть выбраны: бензол, толуол, ксилол, этилбензол, дизельное топливо, нефтяные дистилляты; и неионогенное ПАВ (депрессорно-диспергирующая присадка). Наличие ароматических углеводородов позволяет эффективно растворять асфальтосмолистые вещества, которые мало или не растворимы в парафиновых углеводородах.

2.1 Исследование моющей, растворяющей и диспергирующей способностей растворителя в статическом и динамическом режимах

На сегодняшний день растворители асфальтосмолопарафиновых отложений в процессах добычи нефти имеют широкое применение. При подборе растворителя АСПО необходимо учитывать количественное содержание АСПО,

тип отложений. В ходе лабораторных исследований использовались отложения по своему компонентному составу относящиеся к парафиновому типу ($\Pi/(A+C) > 1$). Отобранные отложения соответствуют типу отложений для нефтей Волго-Уральской провинции.

Широко применяется лабораторная методика по определению эффективности растворителя АСПО, которая описана во многих трудах [13, 20, 35, 40, 63-65, 67, 69, 76, 92, 96].

В качестве примера была взята методика определения эффективности реагентов для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений, описанная в работах научных сотрудников ОАО «НИИнефтепромхим» [35]. Лабораторные исследования проводились в статическом и динамическом режимах при температуре 20°C. При динамическом режиме использовались магнитные мешалки, которые помещались в колбы с растворителем, в которые опускались корзинки с АСПО.

Образцы АСПО парафинового типа нагревались до пластичного состояния, затем происходила подготовка небольших шариков диаметром 10 мм. Приготовленные образцы АСПО взвешивались и опускались в стальные корзинки. Диаметр и высота корзинки – 20 мм, размер отверстий – 1,5×1,5 мм. Корзинки с шариками АСПО опускались в стеклянную герметичную колбу, куда наливался растворитель АСПО в объеме 100 мл. Растворитель должен полностью покрывать шарик АСПО. Через определенные промежутки времени корзинки с отложениями периодически поднимали из растворителя и опускали обратно, имитируя работу ШСНУ. Взвешивание массы АСПО и растворителя происходило с точностью $\pm 0,005$ г [83, 88].

На следующие сутки содержимое колбы отфильтровывается на заранее взвешенный фильтр. Отфильтрованные остатки АСПО вместе с фильтром помещаются в сушильный шкаф, затем в эксикатор, после чего происходит взвешивание фильтра с оставшимися отложениями до постоянства массы. Содержимое оставшихся АСПО на фильтре определяют по разности массы фильтра с отфильтрованными АСПО и массы чистого фильтра до эксперимента с

точностью $\pm 0,005$ г.

Содержимое растворителя и растворенных отложений в колбе (M_1) рассчитывается по формуле:

$$M_1 = (M_{\text{АСПО}} + M_p) - (M_{\text{ф}} + M_{\text{кор}}), \quad (1)$$

где: $M_{\text{АСПО}}$ - первоначальная масса шарика АСПО, г;

M_p - масса растворителя, г;

$M_{\text{ф}}$ - масса отфильтрованных АСПО на фильтре, г;

$M_{\text{кор}}$ - масса АСПО, оставшаяся на корзинке, после воздействия растворителя, г.

Масса отложений, растворенных в реагенте (M_2), определяется по формуле:

$$M_2 = M_{\text{АСПО}} - (M_{\text{ф}} + M_{\text{кор}}), \quad (2)$$

где: $M_{\text{АСПО}}$ - первоначальная масса шарика АСПО, г;

$M_{\text{ф}}$ - масса отфильтрованных АСПО на фильтре, г;

$M_{\text{кор}}$ - масса АСПО, оставшаяся на корзинке, после воздействия растворителем, г.

Эффективность исследуемого растворителя АСПО оценивалась по моющей, диспергирующей и растворяющей способностям растворителя, которые рассчитывались по следующим формулам:

– моющая способность растворителя ($\mathcal{E}_M$) – это отношение разности первоначальной массы АСПО и массы АСПО, оставшейся на корзинке, после воздействия растворителем, к их исходной массе, выраженная в процентах:

$$\mathcal{E}_M = \frac{M_{\text{АСПО}} - M_{\text{кор}}}{M_{\text{АСПО}}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где: $M_{\text{АСПО}}$ - первоначальная масса шарика АСПО, г;

$M_{\text{кор}}$ - масса АСПО, оставшаяся на корзинке, после воздействия растворителем, г.

– диспергирующая способность растворителя (Θ_d) – отношение массы отложений, оставшихся на фильтре, после фильтрования, к первоначальной массе шарика АСПО до эксперимента, выраженная в процентах:

$$\Theta_d = \frac{M_{\Phi}}{M_{\text{АСПО}}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где $M_{\text{АСПО}}$ - первоначальная масса шарика АСПО, г;

M_{Φ} - масса отфильтрованных АСПО на фильтре, г.

– растворяющая способность растворителя (Θ_p) – это отношение разности между массой разрушенных и диспергированных отложений к первоначальной массе шарика АСПО до эксперимента, выраженная в процентах:

$$\Theta_p = \frac{M_{\text{АСПО}} - M_{\text{кор}} - M_{\Phi}}{M_{\text{АСПО}}} \cdot 100\%, \quad (5)$$

где: $M_{\text{АСПО}}$ - первоначальная масса шарика АСПО, г;

M_{Φ} - масса отфильтрованных АСПО на фильтре, г;

$M_{\text{кор}}$ - масса АСПО, оставшаяся на корзинке, после воздействия растворителем, г.

Растворитель АСПО готовился путем простого компаундирования расчетных количеств компонентов в отдельной емкости. Тoluол смешивался с дизельным топливом. ДДП нагревали, не доводя до кипения, затем ее добавляли к смеси toлуола с дизельным топливом. Полученный растворитель тщательно перемешивали в течение 10 минут до однородной массы при комнатной температуре.

Результаты исследований по подбору оптимальных концентраций компонентов химического состава для удаления АСПО показали, что наибольшая эффективность растворителя наблюдается при добавлении 55-60% toлуола и 40-45% дизельного топлива. Однако, исходя из экономической целесообразности и доступности toлуола, оптимальным соотношением дизельного топлива и toлуола, при котором наблюдается синергетический эффект, будет содержание данных компонентов в пропорции 50:50 (Рисунок 1) [81, 84, 85, 89].

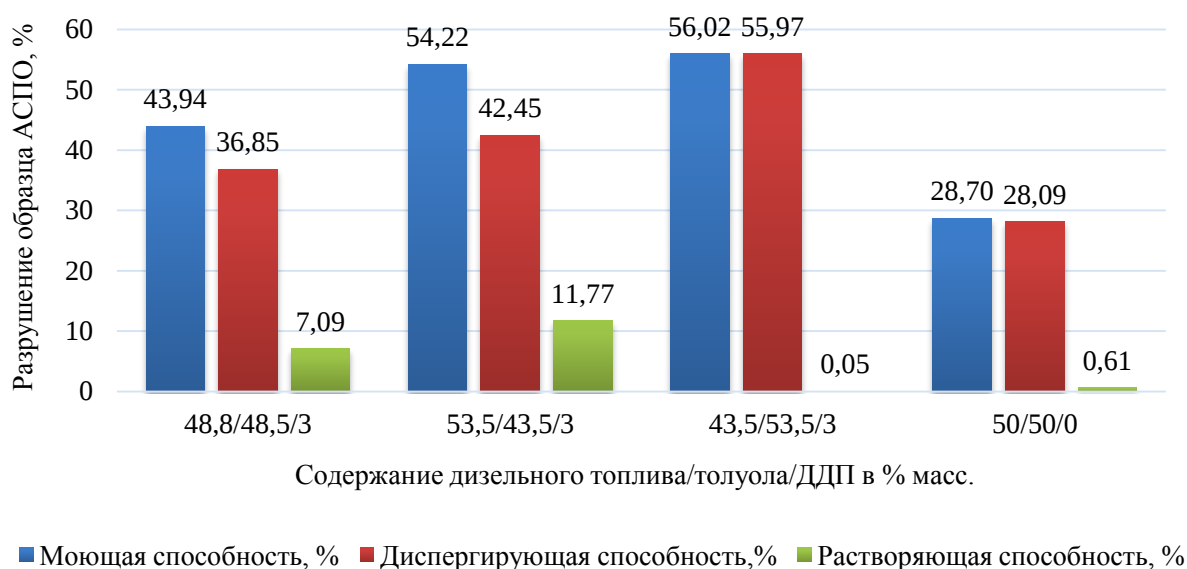


Рисунок 1 – Подбор оптимальных концентраций компонентов химического состава для удаления АСПО

ДДП добавляли от 0,1 до 3% масс. и оценивались моющая, диспергирующая и растворяющая способности растворителя с добавлением и без добавления присадки. На рисунке 2 представлены показатели эффективности растворителя АСПО в зависимости от различных концентраций ДДП в его составе.

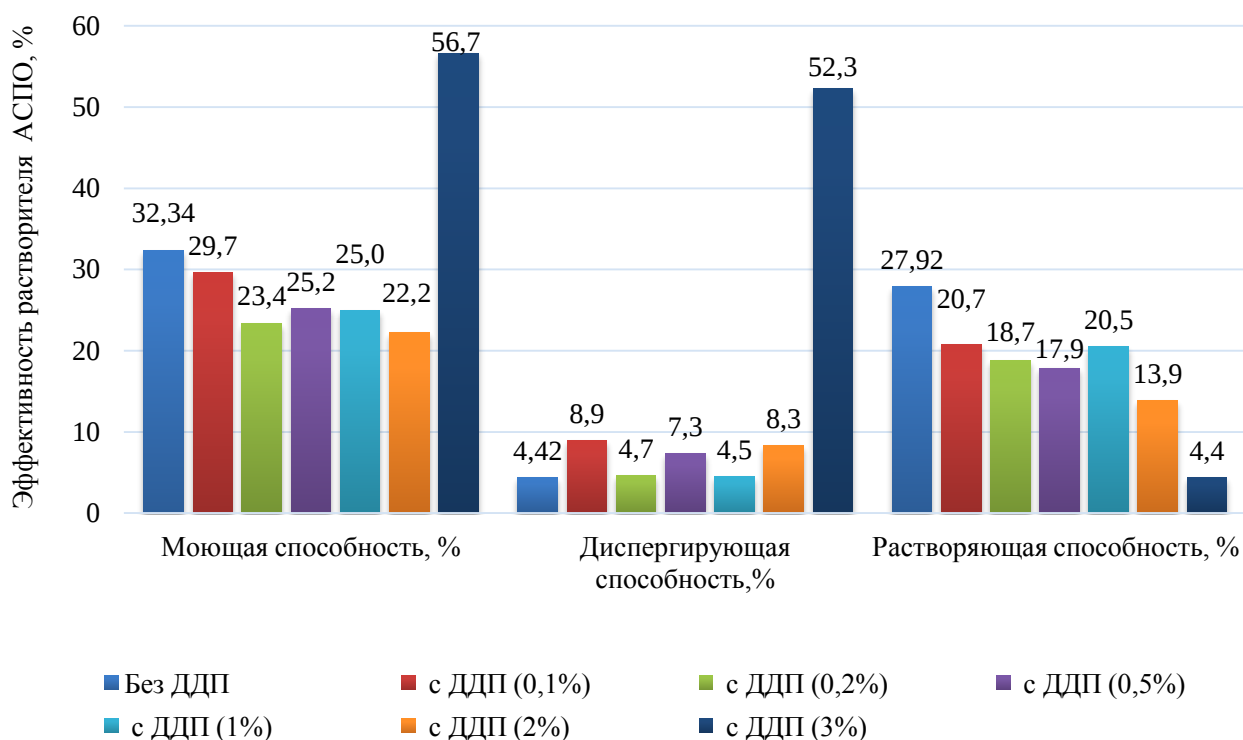


Рисунок 2 – Эффективность растворителя АСПО с добавлением и без добавления ДДП

Как видно из рисунка 2 [82], наибольшая эффективность, при которой значения моющей и диспергирующей способностей показывают наибольшие значения, достигается при добавлении 3% масс. ДДП в растворитель. Моющая способность растворителя при добавлении 3% масс. ДДП возросла почти в 1,8 раз, по сравнению с растворителем, в котором депрессорно-диспергирующая присадка отсутствовала. Диспергирующая способность увеличилась в 11,8 раз, однако растворяющая способность уменьшилась в 6,3 раз.

После определения оптимальных концентраций компонентов растворителя АСПО оценивалась его эффективность по методу «корзинок» в статическом режиме (Рисунок 3) и в динамическом режиме с использованием магнитных мешалок при температуре 20°C (Рисунок 4).

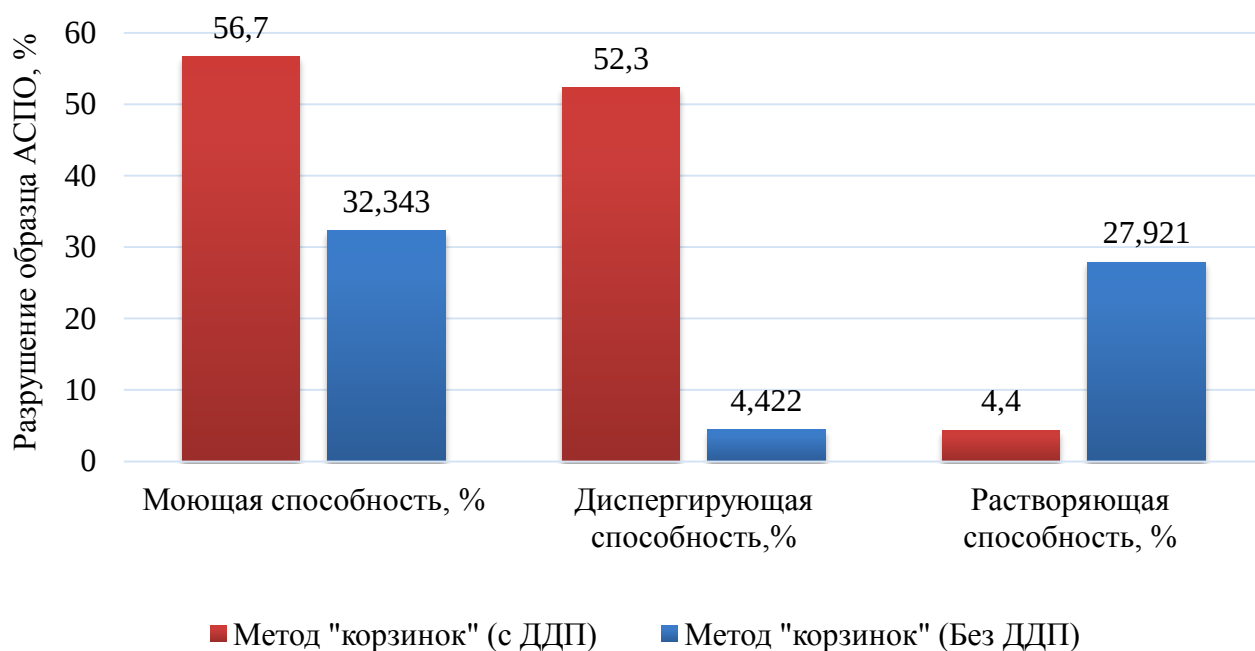


Рисунок 3 – Диаграмма определения эффективности растворителя по методу «корзинок» в статическом режиме

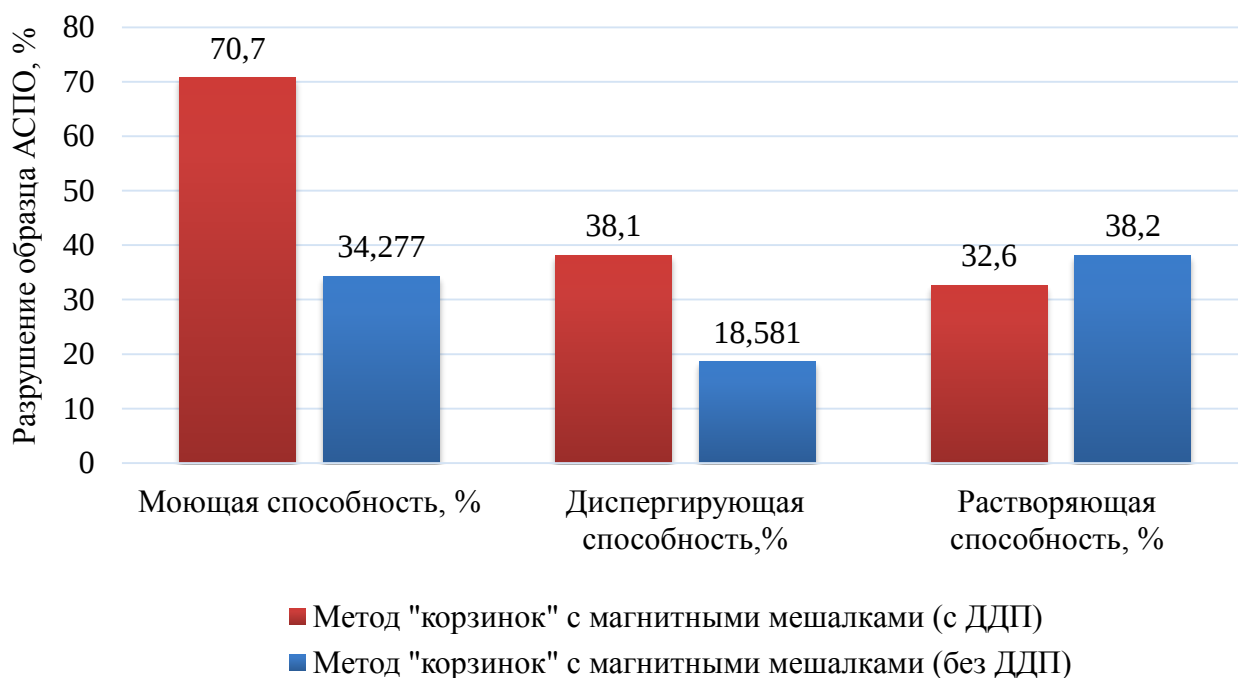


Рисунок 4 – Диаграмма определения эффективности растворителя по методу «корзинок» в динамическом режиме

Как видно из рисунка 3, значения моющей и диспергирующей способностей растворителя АСПО больше, чем значения растворяющей способности. Максимумы моющей и диспергирующей способностей означает, что данный растворитель можно применять только для промывок насосно-компрессорных труб (НКТ) в динамических условиях (то есть с циркуляцией растворителя, предотвращающей возможность осаждения диспергированных АСПО) [70]. Можно предположить, что использование данного растворителя для обработки ПЗП не рекомендуется, так как есть большая вероятность, что диспергированные частицы АСПО могут закольматировать поровое пространство пласта. Однако, если рассматривать скважинные условия, то в добывающей скважине происходит непрерывное движение пластовой жидкости к устью скважины. Поэтому с целью создания имитации работы скважины были использованы магнитные мешалки. Растворяющая способность по методу «корзинок» с использованием магнитных мешалок, имитирующих динамический режим, по сравнению с исследованиями, проведенными при статическом режиме, возросла почти в 7 раз.

Таким образом, как показали результаты экспериментов (Рисунки 3, 4),

разработанный растворитель отличается высокими моющей и диспергирующей способностями по отношению к АСПО, что позволяет рекомендовать его для удаления отложений в нефтяных скважинах (для промывок скважинного оборудования от отложений).

Оптимальная концентрация ДДП составила 3% масс. После добавления к растворителю этой присадки происходит значительное увеличение его моющей и диспергирующей способностей, тем самым повышается поверхностная активность растворителя и эффект диспергирования АСПО. Уменьшая поверхностное натяжение, раствор смачивает образец АСПО, проникая в трещины и поры, при этом снижается сцепляемость его частиц.

2.2 Исследование процесса удаления асфальтосмолопарафиновых отложений с металлической поверхности

При использовании методики «корзинок» нужно учитывать, что растворитель действует на АСПО со всех сторон, в то время как в реальных условиях скважины всестороннего контакта растворителя с АСПО нет (Рисунок 5) [12].

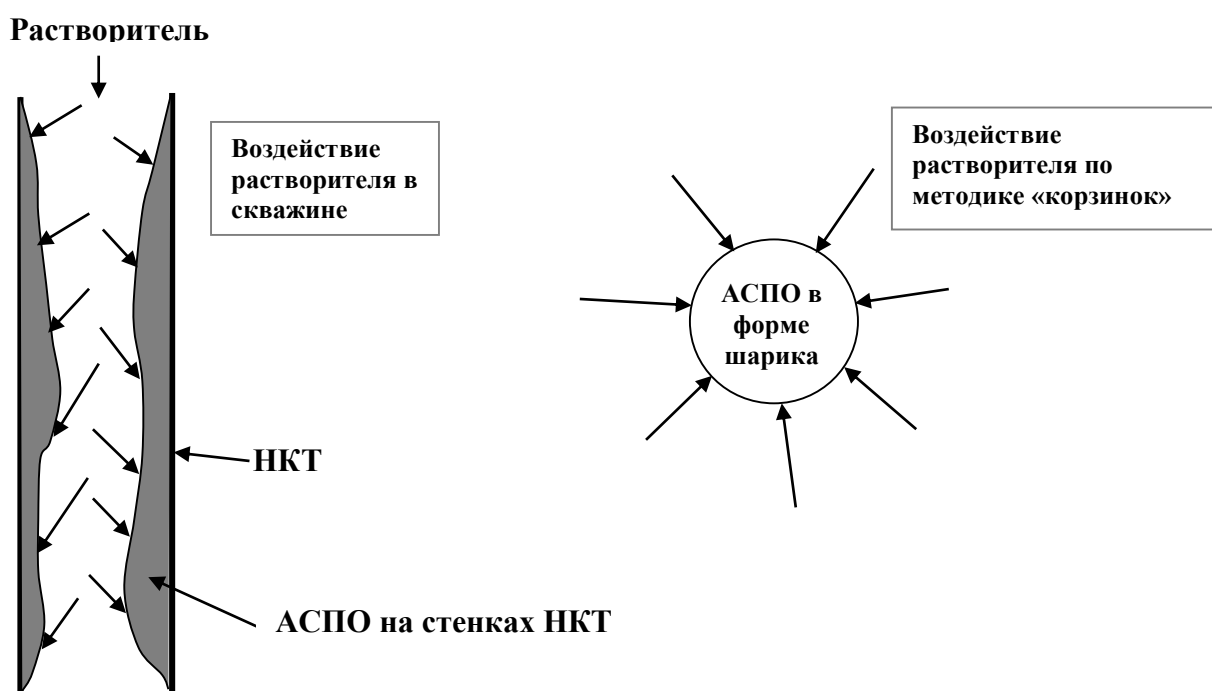


Рисунок 5 – Воздействие растворителя на асфальтосмолопарафиновые отложения

Поэтому были проведены исследования процесса удаления асфальтосмолопарафиновых отложений с металлической поверхности на установке «Холодный стержень» (ХС), для того чтобы обеспечить «стеночный эффект» и приблизить условия образования АСПО к реальным [12].

Устанавливалась температура бани 37°C (пластовая температура на примере Ромашкинского месторождения), температура холодного стержня составляла 12°C (средняя температура стенок НКТ в зимнее время).

АСПО предварительно расплавлялись. Затем холодный стержень опускался в стаканчик с расплавленными АСПО, засекалось время (2 минуты). При нанесении АСПО на металлическую поверхность в расплавленном виде происходит сцепление кристаллов парафина с поверхностью за счет разницы температур отложения и металла. Затем холодные стержни опускались в растворители при различных концентрациях компонентов на определенный промежуток времени. Максимальное время нахождения холодного стержня в растворителе составляло 24 часа. Оценивалась моющая, диспергирующая и растворяющая способности по изменению массы АСПО на холодном стержне до и после эксперимента.

Моющая способность растворителя на установке «Холодный стержень» находится как отношение разности между первоначальной массой образца АСПО, осевших на ХС, и массой АСПО, оставшейся на ХС, после растворения ее в растворителе в течение 24 часов:

$$\mathcal{E}_M = \frac{m_{\text{АСПО}} - m_{\text{АСПО}24}}{m_{\text{АСПО}}} \cdot 100\%, \quad (6)$$

где: $m_{\text{АСПО}}$ – первоначальная масса образца АСПО, осевшая на ХС;

$m_{\text{АСПО}24\text{ч}}$ – масса образца АСПО, оставшаяся на ХС, после растворения 24 часа.

Через 24 часа содержимое ХС отфильтровывалось на заранее взвешенный фильтр, с целью определению диспергированного количества АСПО.

Диспергирующая способность растворителя на установке ХС определяется как отношение массы образца АСПО, оставшейся на фильтре к первоначальной

массе образца АСПО, осевшей на ХС:

$$\mathcal{E}_D = \frac{m_{\Phi}}{m_{\text{АСПО}}} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где: $\mathcal{E}_D$ – диспергирующая способность растворителя, % масс.;

m_{Φ} – масса образца АСПО, оставшаяся на фильтре.

Растворяющая способность растворителя на установке ХС находится как отношение разности между массой АСПО, смытых с ХС, и массой диспергированных отложений к первоначальной массе АСПО, осевшей на ХС:

$$\mathcal{E}_P = \frac{m_{\text{АСПО}} - m_{\text{АСПО24}} - m_{\Phi}}{m_{\text{АСПО}}} \cdot 100\%, \quad (8)$$

Проведенные эксперименты на установке «Холодный стержень» показали результаты, сопоставимые с результатами по методике «корзинок». Эксперименты проводились при пластовой температуре (37°C) (Рисунок 6). Сравнение результатов по методу «корзинок» и по методу ХС представлено на рисунке 7.

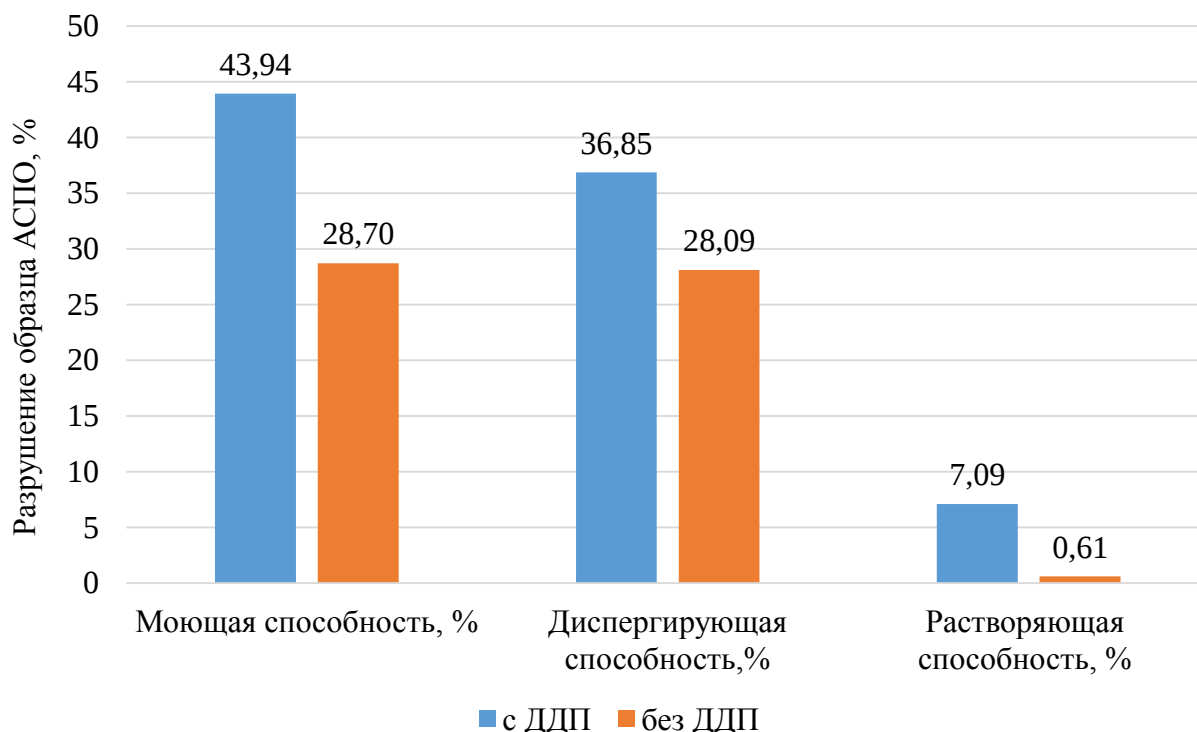


Рисунок 6 – Диаграмма определения эффективности растворителя на установке «Холодный стержень» при температуре 37°C

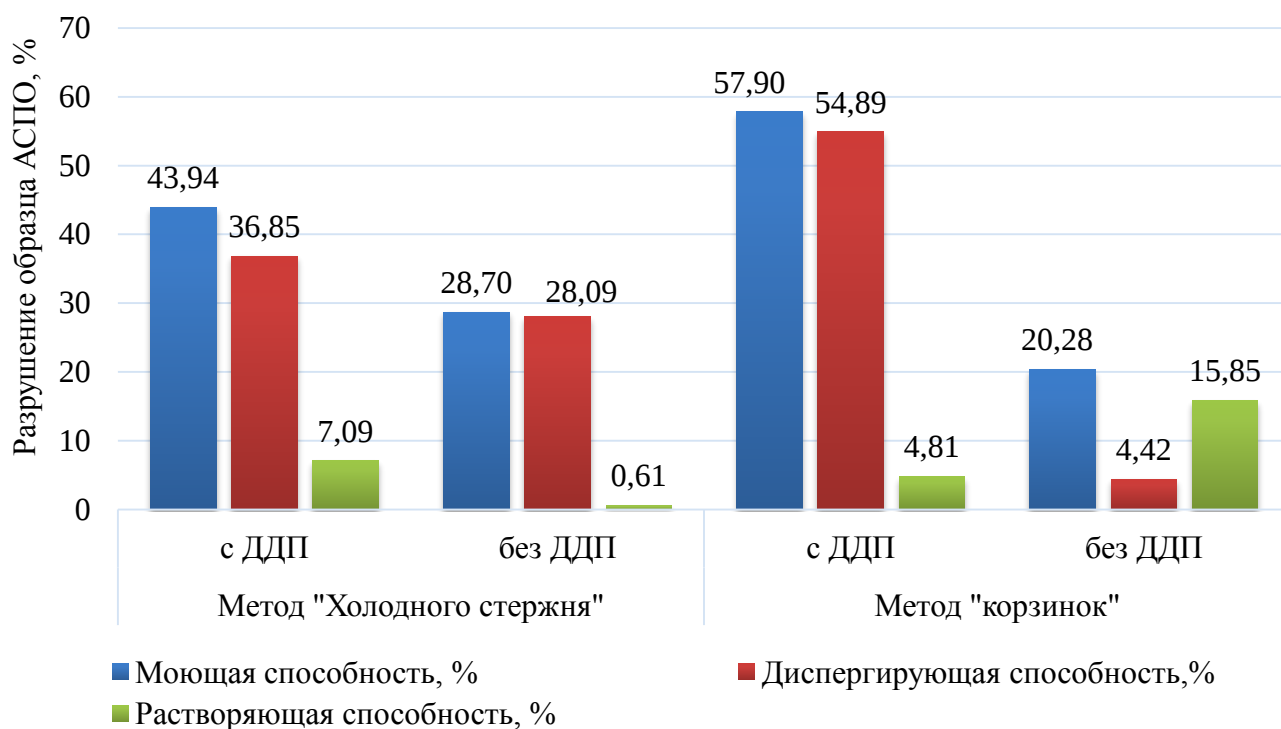


Рисунок 7 – Сравнение результатов определения эффективности растворителя на установке «Холодный стержень» и по методу «корзинок» при температуре 37°C

Результаты исследований [81, 90] по определению эффективности растворителя АСПО, выполненных на установке «Холодный стержень» и по методике «корзинок», показали увеличение моющей и диспергирующей способностей растворителя при добавлении ДДП. Однако, растворяющая способность растворителя, определяемая по методике «корзинок», снизилась после добавления присадки, что можно объяснить увеличением его моющей и диспергирующей способностей. Результаты эксперимента на установке ХС демонстрируют более низкие значения моющей, диспергирующей и растворяющей способностей реагента, в сравнении с методом «корзинок». Связано это с тем, что по методу «корзинок» растворитель воздействует на АСПО со всех сторон, в то время как в реальных условиях скважины отсутствует аналогичный контакт с АСПО (Рисунок 5). Также следует отметить, что образцы АСПО по методу «корзинок» готовятся вручную (в виде шариков), в то время как по методу ХС прилипание отложений к металлической поверхности происходит самопроизвольно, аналогично прилипанию АСПО к стенкам НКТ.

По результатам лабораторных экспериментов, проведенных по методу «корзинок» и на установке «Холодный стержень», было установлено оптимальное время обработки (8-10 часов).

Выводы к главе 2

1. Разработан растворитель асфальтосмолопарафиновых отложений, представляющий собой композицию, состоящую из ароматических и алифатических углеводородных растворителей, и неионогенного поверхностно-активного вещества, представляющего собой депрессорно-диспергирующую присадку, содержащую эмульгатор «Ялан-Э2» и сополимер этилена с альфа-олефинами с мол. массой от 500 до 100000 или полиалкилакрилат. Растворитель обладает высокими моющей и диспергирующей способностями по отношению к АСПО, что позволяет рекомендовать его для удаления отложений в нефтяных скважинах (для промывок скважинного оборудования от отложений).

2. Исследован процесс удаления АСПО двумя методами: с металлической поверхности на установке «Холодный стержень» и по методу «корзинок». По результатам лабораторных экспериментов для исследованных условий было установлено оптимальное время обработки (8-10 часов).

3. Разработанный растворитель для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений с поверхности внутрискважинного оборудования запатентован [52, Приложение А] и доведен до промышленного производства в ООО «Синтез - ТНП, г. Уфа (Приложение Б).

ГЛАВА 3. ОБОСНОВАНИЕ И ВЫБОР ИНГИБИТОРА ДЛЯ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Для предупреждения образования АСПО на нефтяных промыслах применяют химический способ защиты внутрискважинного оборудования, основанной на применении специально подобранных химических реагентов – ингибиторов АСПО, представляющих собой ПАВ ионогенного или неионогенного классов. Ионогенные ПАВ делятся на катионоактивные и анионоактивные. Анионоактивные ПАВ в воде диссоциируют на ионы (положительно заряженный катион и отрицательно заряженный анион). Поверхностной активностью обладает отрицательно заряженный анион. Наиболее типичные представители анионоактивных ПАВ, применяемых в нефтяной промышленности – это алкилакрилсульфонаты (сульфонолы), алкилсульфонаты, алкилсульфаты и др. Катионоактивные ПАВ также диссоциируют в воде на ионы, но в отличие от анионоактивных ПАВ поверхностной активностью обладают катионы – положительно заряженные ионы. Примеры катионоактивных ПАВ: алифатические амины – солянокислые соли, производные имидазолинов и т.д. Неионогенные ПАВ в воде не диссоциируют на катионы и анионы. В качестве неионогенных ПАВ применяют оксиэтилированные алкилфенолы (ПАВ типа ОП-10), оксиэтилированные жирные спирты и кислоты, блоксополимеры окисей этилена и пропилена (дисолваны, сепаролы), амины [5, 8, 78].

Пластовые воды зачастую содержат большое количество хлоридов щелочно-земельных металлов (кальция, магний). Поэтому, в отличие от анионоактивных ПАВ, зачастую на нефтепромыслах используют неионогенные ПАВ, которые не вступают в химическую реакцию с солями щелочно-земельных металлов.

Известен состав для предотвращения асфальтосмолопарафиновых отложений (патент РФ № 2388785, опубл. 10.05.2010 г.), содержащий в % масс.: поверхностно-активное вещество - калиевую или калиево-натриевую соль карбоксиметилата оксиэтилированного алкилфенола 25-30, полярный электролит

и амид кислоты 3-8, отход производства бутиловых спиртов - метанольно-альдегидную фракцию 1-30, воду 32-43, при содержании полярного электролита 1-4% масс. и амида кислоты 1-6% масс.. Недостатком данного состава является дефицитность некоторых из компонентов и их дороговизна. Известный состав не обладает достаточной степенью диспергирования частиц АСПО.

Известен состав для предотвращения асфальтеносмолопарафиновых отложений (патент РФ № 2027730, опубл. 27.01.1995 г.), содержащий поверхностно-активное вещество, добавку и ароматический растворитель. В качестве поверхностно-активного вещества используют продукт последовательного присоединения оксидов этилена и пропилена к жирному спирту таллового масла (10-30% масс.), а в качестве добавки используют моноалкиловый эфир полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов АЛМ-10 или ДС-10 или алкамон ДС-10 (1-3% масс.), а в качестве ароматического растворителя - алифатический спирт и/или ароматические углеводороды в соотношении 1:1 (остальное). Однако недостатком данного состава является низкая эффективность предотвращения АСПО в добывающих скважинах на месторождениях с высоким содержанием высокомолекулярных парафинов, асфальтенов и смол.

Известен состав для предотвращения асфальтеносмолопарафиновых отложений (патент РФ № 2104391, 10.02.1998 г.), содержащий в % масс.: блоксополимер окисей этилена и пропилена - 20-65; маслорастворимое поверхностно-активное вещество - 1-15; моноалкиловый эфир полиэтиленгликоля на основе соединения с подвижным атомом водорода - 3-10; растворитель - остальное. Недостатком состава является низкая эффективность предотвращения образования АСПО в нефтепромысловом оборудовании и призабойной зоне пласта. Известный состав не обладает достаточной степенью диспергирования частиц АСПО.

Известен ингибитор для предотвращения образования асфальтосмолистых и парафиновых отложений в нефтепромысловом оборудовании (авторское свидетельство СССР № 1369253, опубл. 10.12.1999 г.), содержащий в % масс.:

сополимер этилена с винилацетатом – 30 – 70, оксиалкилированная алкилфеноламиноформаль-дегидная смола – остальное. Недостатком известного ингибитора является низкая диспергирующая способность состава в отношении АСПО, недостаточная продолжительность действия реагента в зимнее время года.

Сегодня широко используются в промышленной практике ПАВ при различных технологиях их дозирования, и как показывает промышленный опыт и патентная проработка, неионогенные ПАВ имеют широкое применение для предупреждения образования АСПО, а именно полимеры сложных эфиров. Исходя из этих предпосылок нами были проанализированы известные и применяемые в практике ингибиторы АСПО, и с участием ООО «Синтез – ТНП» (г. Уфа) был разработан реагент, который испытали на его ингибирующую способность по отношению к АСПО. Результаты этих испытаний, наряду с другими, подтвердили его ингибирующую способность. Результаты испытаний позволили оптимизировать компонентный состав нового реагента, а также показали его высокую эффективность предупреждения образования АСПО по сравнению с другими известными ингибиторами. Новый реагент-ингибитор АСПО получил условное название ИН-1.

В качестве составляющих компонентов ингибитора АСПО (ИН-1) были выбраны сополимер этилена с α -олефинами или полимеры сложных эфиров акриловой, метакриловой или цианакриловой кислот общей формулы $(-\text{CH}_2-\text{CR}'(\text{COOR})-)_n$ ($\text{R}' = \text{H}$ — акрилаты, $\text{R}' = \text{CH}_3$ — метакрилаты, $\text{R}' = \text{CN}$ — цианакрилаты); эмульгатор обратных водонефтяных эмульсий и растворитель. Данные компоненты были выбраны в связи с широкой применимостью и высокой эффективностью предупреждения образования АСПО.

Сополимер этилена с α -олефинами (поливинилацетат) с мол. массой 500-100000 обладает депрессионными свойствами. В качестве диспергатора используется эмульгатор обратных водонефтяных эмульсий Ялан Э-2 марка А (конц.), выпускаемый по ТУ 2458-00122650721-2009 с изм. 1. Растворитель служит связывающим звеном для лучшего растворения двух компонентов.

Таким образом, был разработан ингибитор АСПО (ИН-1), содержащий

сополимер этилена с α -олефинами или полимеры сложных эфиров акриловой, метакриловой или цианакриловой кислот, эмульгатор обратных водонефтяных эмульсий и растворитель. Разработанный ингибитор обладает диспергирующими и депрессорными свойствами, способный уменьшить температуру застывания нефти в зимнее время и выпадение кристаллов парафина в скважинного оборудовании и ПЗП.

Эффективность разработанного ингибитора описана в следующих разделах.

3.1. Исследование влияния реагента ИН-1 на асфальтены в нефти

Для оценки действия разработанного реагента-ингибитора ИН-1 на асфальтены в нефти использовался «капиллярный» метод, качественной характеристикой которого служит коэффициент флокуляции. Метод заключается в нанесении капли раствора через узкий капилляр на фильтровальную бумагу, которая способна задерживать крупные дисперсные частицы в центре расплывающейся капли. По виду пятна на бумаге после впитывания капли нефти судят о наличии в ней агрегатов асфальтеновых частиц. Равномерная окраска пятна свидетельствует об отсутствии таких агрегатов, а гетерогенная – об их наличии. По изменению вида пятна при добавлении к нефти ИН-1 можно оценить ее действие на асфальтены [62].

Коэффициент флокуляции определяется по формуле:

$$K_{\phi} = \frac{V_n}{(V_n + x_{\min})}, \quad (9)$$

где: $x_{\min}$ – минимальный объем n -гексана, который необходимо добавить к объем анализируемой нефти V_n для обнаружения гетерогенного пятна на фильтровальной бумаге.

В качестве объекта исследования была выбрана дегазированная нефть плотностью 916 кг/м^3 , вязкостью нефти $97,2 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, с содержанием смол (12,5%), парафинов (3,7%) и асфальтенов (1,69%).

Результаты исследования влияния реагента ИН-1 на асфальтены в нефти представлены на рисунке 8 [84, 85].

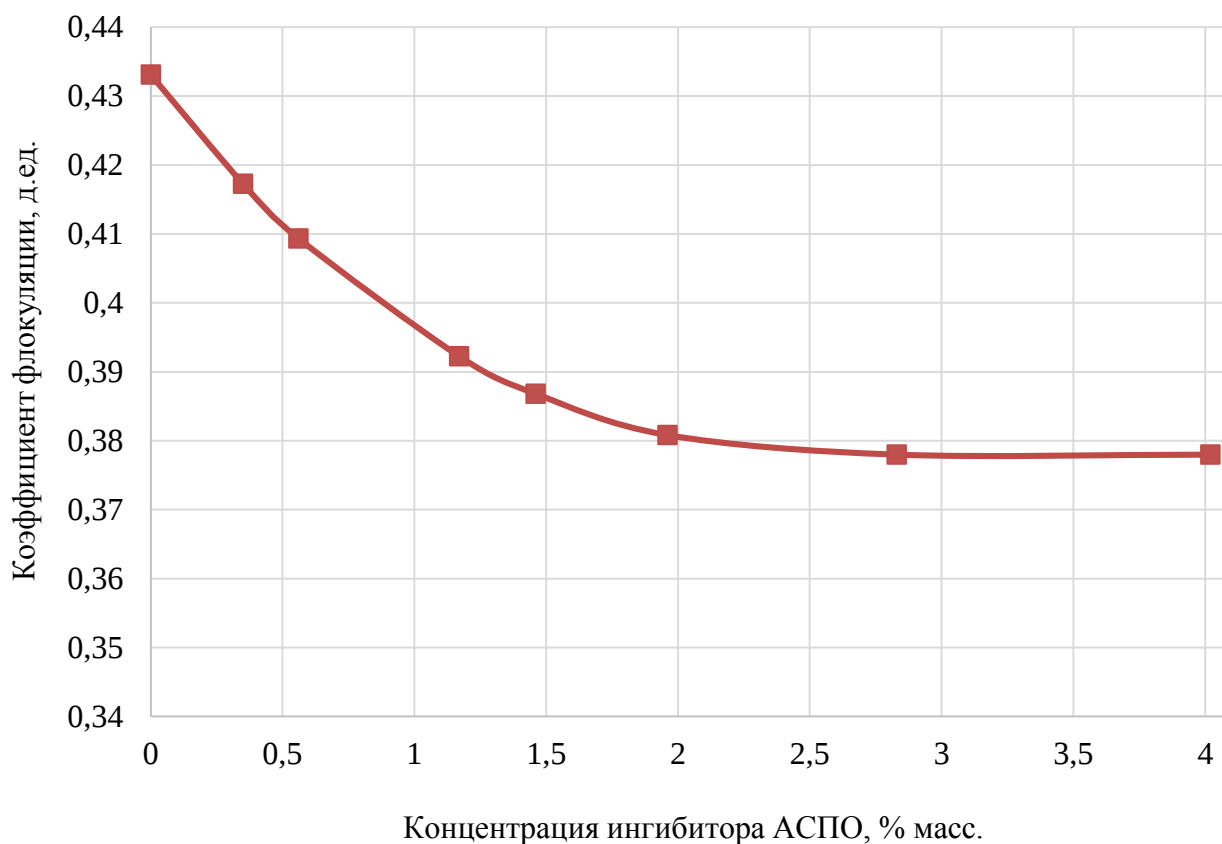


Рисунок 8 – Зависимость коэффициента флоккуляции асфальтенов в нефти от содержания в ней в различных концентрациях реагента ИН-1

Как видно из рисунка 8, при добавлении к нефти реагента ИН-1 с ростом его концентрации (от 0 до 4% масс.) коэффициент флоккуляции асфальтенов в нефти уменьшается, что свидетельствует об уменьшении размеров их частиц в результате диспергирующего действия этого реагента.

Диспергирующую способность реагента ИН-1 по отношению к асфальтовым частицам можно также оценить с помощью фотоколориметрического метода.

Исследования проводились на спектрофотометре UNICO 2100 (United Products and Instruments, США).

В пробы нефти добавляли ингибитор (от 0,5 до 2% масс.), затем их нагревали до 60°C для ускорения процесса растворения присадки в нефти. Пробы разбавляли оптически менее плотным растворителем, который, как известно,

способен осаждать асфальтены. Для исследований подбирается такой растворитель, который не вызывает флоккуляцию компонентов нефти. Для высокопарафинистых нефтей в качестве растворителя можно использовать н-гептан. Для сравнения использовалась вторая кювета, в которой находился чистый н-гептан. Измерения оптической плотности производились в диапазоне длин волн излучения от 300 до 1000 нм.

Результаты исследования диспергирующей способности реагента ИН-1 по отношению к асфальтовым частицам по фотоколориметрическому методу представлены на рисунке 9 [86]. В диапазоне 650-1000 нм наблюдается постоянство значений оптической плотности нефти.

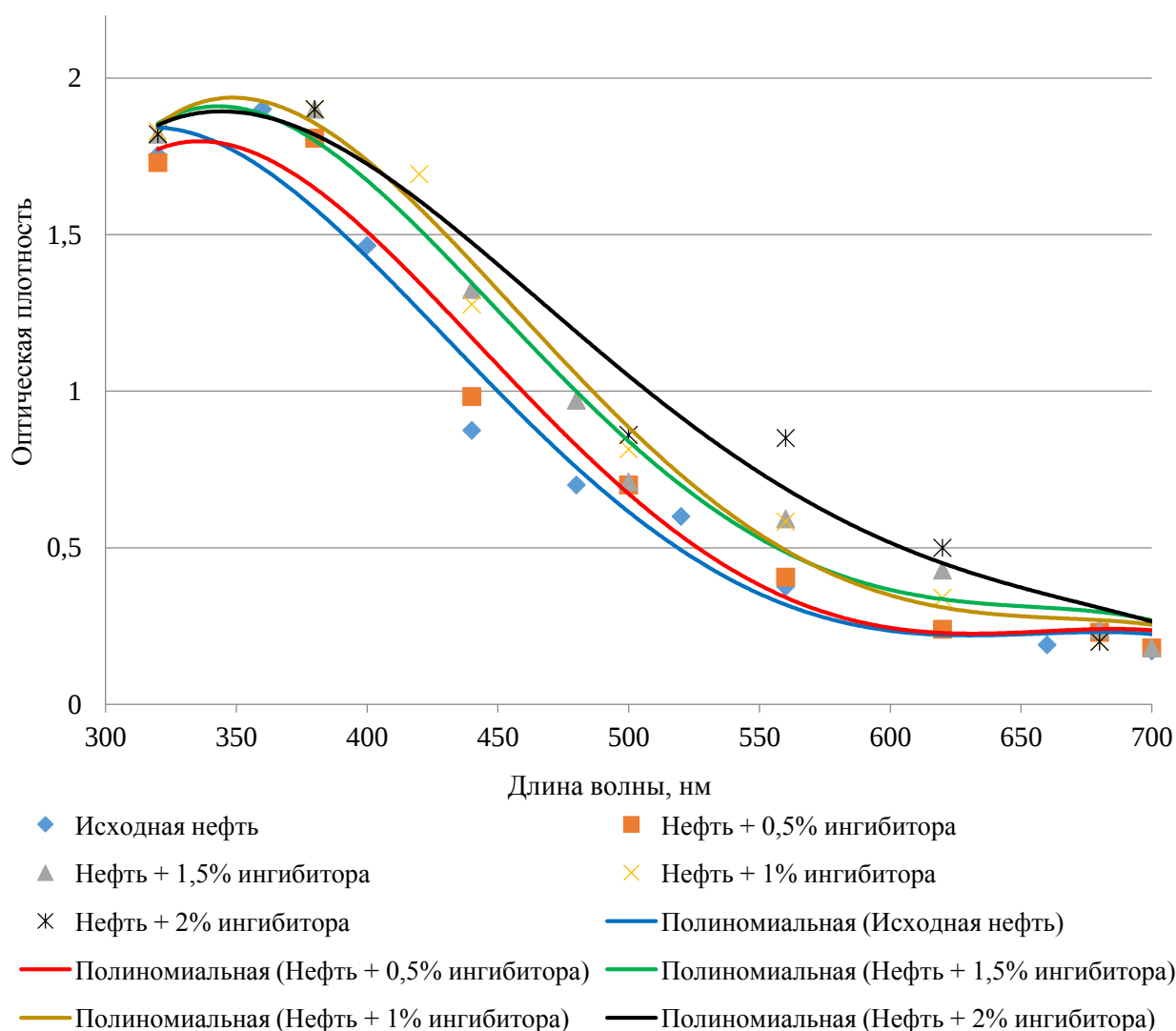


Рисунок 9 – Зависимость оптической плотности от длины волны излучения для исходной нефти и нефти с содержанием ИН-1

Из всего спектра длин волн (300-1000 нм) была выбрана средняя длина (500 нм) для построения графика зависимости коэффициента светопоглощения и оптической плотности нефти от концентрации реагента ИН-1 в нефти (Рисунок 10) [86].

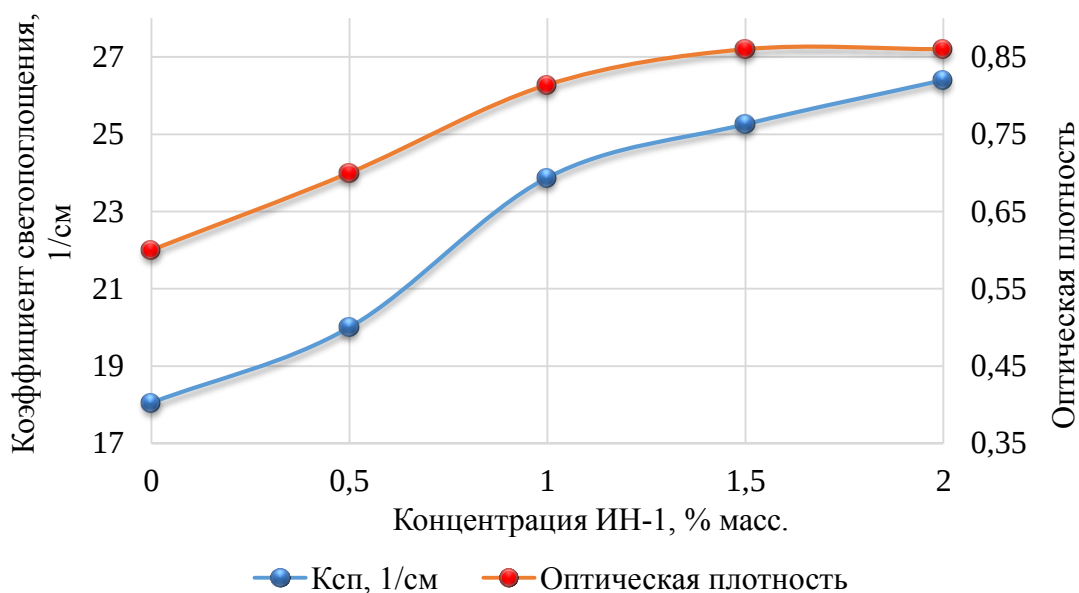


Рисунок 10 – Зависимость коэффициента светопоглощения и оптической плотности нефти от концентрации реагента ИН-1

Зависимость оптической плотности нефти от концентрации в ней реагента ИН-1 представлена калибровочной кривой. Если все точки кривой лежат на одной прямой, то зависимость, полученная экспериментальным путем, соответствует закону Ламберта-Бера. Кривая зависимости оптической плотности нефти от концентрации в ней ИН-1 до 1% масс. имеет прямолинейный характер. При добавлении реагента от 1 до 2% масс. значения оптической плотности практически не менялись. Как видно из рисунка 10, оптическая плотность нефти увеличивается при добавлении ингибитора АСПО, что объясняется повышением степени дисперсности основных светопоглощающих частиц в нефти - асфальтенов.

Таким образом, диспергирующая способность исследуемого ингибитора АСПО по отношению к асфальтеновым частицам установлена двумя независимыми методами: «капиллярным» и фотокolorиметрическим.

3.2. Визуальная оценка реагента ИН-1 при различных температурах

Изменение температуры внешней среды существенно влияет на свойства химических реагентов. В связи с этим необходимо, чтобы при различных температурах ингибиторы АСПО не утрачивали свои свойства и не переходили в разные агрегатные состояния.

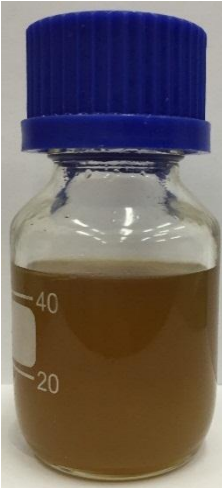
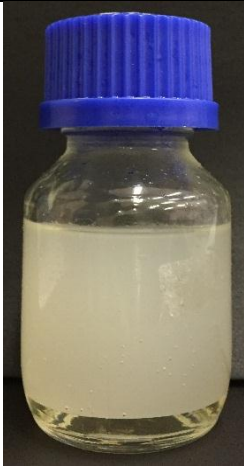
В ходе лабораторных экспериментов была проведена визуальная оценка модели парафинистой нефти при различных температурах с добавлением и без добавления реагента-ингибитора ИН-1.

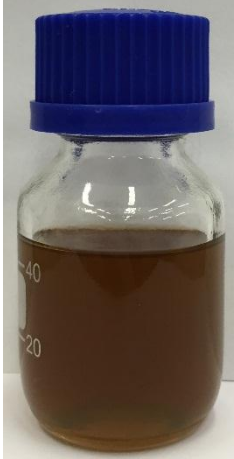
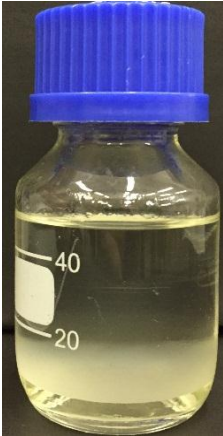
В качестве нефти использовалась модель парафинистой нефти, представляющая собой керосин с добавлением технического парафина (5% масс.), имитирующая нефть Ромашкинского месторождения. Пробы нефти нагревали до растворения парафина в керосине (до 30-40°C). Одну и ту же модель нефти сначала охлаждали поочередно до минус 20°C и минус 10°C, затем выдерживали до комнатной температуры (20°C). Проводилась съемка и визуальная оценка проб моделей нефти с добавлением и без добавления ИН-1 в нефть.

Оценка эффективности ИН-1 при различных температурах представлена в таблице 1 [84].

Таблица 1 – Визуальная оценка эффективности ингибитора АСПО ИН-1 при различных температурах

№ п/п	Температура, °C	Пробы модели нефти с добавлением ИН-1	Пробы модели нефти без добавления ИН-1
1	Нагрев пробы нефти до 60°C. Доведение до стандартной температуры (20°C)	 Полное растворение парафинов	 Полное растворение парафинов

2	Охлаждение тех же проб до минус 20°C	 Муть, связанная с охлаждением до минус 20°C. Жидкость не потеряла своей первоначальной текучести	 Муть, связанная с охлаждением до минус 20°C. Жидкость слабоподвижная, вязкая, слегка загустела
3	После выдержки при температуре минус 20°C и доведении до комнатной температуры	 Без осадка	 Парафин выпал в осадок
4	Охлаждение тех же проб до минус 10°C	 Муть, связанная с охлаждением. Жидкость не потеряла своей текучести, однородна	 Муть, связанная с охлаждением. Жидкость слабоподвижная, вязкая, образовалась граница раздела двух сред,

5	После выдержки при температуре минус 10°C и доведения до комнатной температуры (20°C).	 Проба нефти без осадка, однородная	 Образование границы раздела двух сред, парафин выпал в осадок
---	--	--	--

По результатам эксперимента можно сделать вывод, что ингибитор АСПО в составе нефти при изменении температуры дает положительный эффект. Разработанный ингибитор действует как блокатор образования тяжелых парафинов, склонных к оседанию в жидкости под действием гравитационного поля или центробежных сил. Поместив такую пробу после растворения парафинов в жидкости в холодное место при температуре от минус 20°C до минус 10°C, в ней наблюдается лишь незначительная муть, связанная с охлаждением. После нагрева этой пробы до комнатной температуры раствор становится прозрачным.

Визуальная оценка эффективности ингибитора ИН-1 при различных температурах показала, что данный реагент соответствует данным условиям и для лучшего растворения и надежного дозирования в скважину рекомендуется его нагрев до 30-40°C.

3.3. Исследование влияния реагента ИН-1 на температуру застывания нефти

Проводились исследования по определению влияния реагента ИН-1 на такой важнейший технологический параметр парафинистой нефти как температура застывания. Исследования проводились по ГОСТ 20287 (метод Б), без обезвоживания и предварительного нагрева продукта до температуры

(50±1)°C [14]. В качестве парафинистой нефти использовалась модель нефти, содержащая парафин 5% масс. Реагент в нефть добавляли в количестве от 0,1 до 1,5% масс.

Депрессорный эффект ΔT рассчитывался по формуле:

$$\Delta T = (T_{\text{исх}} - T_{\text{с прис}}) \quad (10)$$

где: $T_{\text{исх}}$ - температура застывания исходной нефти, °C;

$T_{\text{с прис}}$ - температура застывания нефти с ИН-1, °C.

Результаты эксперимента представлены в таблице 2 [80].

Таблица 2 – Изменение температуры застывания парафинистой нефти, содержащей ингибитор АСПО

№ п/п	Концентрация ингибитора в нефти, % масс.	Температура застывания, °C	Депрессорный эффект ΔT , °C
1	0	-23	0
2	0,1	-28	5
3	0,5	-32	9
4	1	-39	16
5	1,5	-45	22

По результатам исследований можно сделать вывод о том, что реагент ИН-1 обладает высокими депрессорными свойствами, его добавление к исследуемой парафинистой нефти в количестве от 0,1 до 1,5% масс. приводит к существенному снижению температуры застывания нефти (в среднем на 10°C), приближая ее к уровню средней температуры окружающей среды в зимний период, характерной для основных нефтедобывающих регионов Российской Федерации.

3.4. Исследование ингибирующей способности реагента ИН-1 по отношению к АСПО

Была проведена количественная оценка процесса осадкообразования на установке «Холодный стержень». Для оценки эффективности реагента ИН-1 использовалась парафинистая нефть плотностью 916 кг/м³.

Предварительно до эксперимента холодные стержни перед опусканием в

нефть протирались петролейным эфиром, а затем ацетоном. В металлические стаканы наливалась нефть с реагентом ИН-1. Исследования проводились при добавлении ИН-1 в нефть от 0,1 до 1,5% масс. Для сравнения служила нефть, не содержащая реагент. Объем нефти в стаканах выбирался таким образом, чтобы холодные стержни были погружены в нефть не менее чем на половину.

Устанавливалась температура бани 37°C, температура холодного стержня составляла 12°C и продолжительность единичного опыта - 60 минут. Ингибирующая способность реагента предотвращать образование углеводородного осадка на установке «Холодный стержень» рассчитывали по формуле:

$$S_u = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \cdot 100\%, \quad (11)$$

где: S_u - степень ингибирования, масс. %;

W_0 - выход осадка исходной нефти, г;

W_1 - выход осадка нефти с ИН-1, г.

Результаты исследований представлены в таблице 3 [80].

Таблица 3 – Ингибирующая способность реагента ИН-1 по отношению к АСПО

№ п/п	Концентрация ингибитора в нефти, % масс.	Ингибирующая способность, %
1.	0	–
2.	0,1	8,3
3.	0,5	25,0
4.	1	37,5
5.	1,5	45,8

Как видно из таблицы 3, разработанный ингибитор АСПО ИН-1 в составе нефти способен предотвратить процесс осадкообразования на 8,3-45,8 % в зависимости от его массовой концентрации в нефти.

3.5. Исследование коррозионных свойств реагента ИН-1

Одним из требований, предъявляемых к ингибиторам АСПО, является их невысокая коррозионная активность по отношению к металлической поверхности.

Для исследований антикоррозионных свойств разработанного реагента-ингибитора АСПО использовалась модель нефти с различным содержанием ИН-1 (от 0,1 до 2% масс.). Использовалась модель нефти, характерная для нефтяных месторождений Республики Татарстан.

Исследование антикоррозионных свойств ингибитора АСПО проводилось в соответствии с ГОСТ 9.908-85, ГОСТ Р 9.905-2007 и ГОСТ Р 9.907-2007 [16-18]. Допустимая коррозионная активность для стали марки Ст-20 в статическом тесте при 20°C не должна превышать 0,2 г/м²·час.

Оценка коррозионной активности ИН-1 производилась гравиметрическим методом – по потере массы образцов металла. В качестве образцов металла использовались плоские прямоугольные пластинки с размерами 5,0 x 1,2 x 0,025 см, изготовленные из стали марки Ст-20. Перед проведением испытаний поверхность металлических пластин шлифовалась, обезжиривалась, сушилась и помещалась в подвешенном состоянии в колбы с нефтью, содержащей ингибитор АСПО при комнатной температуре (20°C). Параллельно эксперимент проводился при пластовой температуре (37°C). Время выдерживания образцов составляло 24 часа. Испытания проводились без перемешивания.

Скорость коррозии V_c (г/м²·час) вычислялась по формуле:

$$V_c = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot t} \quad (12)$$

где: m_1 – масса металлической пластины до испытания, г;

m_2 – масса металлической пластины после испытания, г;

S – площадь поверхности металлической пластины, м²;

t – продолжительность испытаний, ч.

За результат анализа принималось среднее арифметическое трех параллельных исследований.

Результаты определения скорости коррозии представлены в таблице 4 [80].

Таблица 4 – Результаты определения скорости коррозии ингибитора АСПО в нефти

	Температура, °С	Концентрация ИН-1, % масс.				
		0	0,1	0,5	1	1,5
V_c , г/м ² ·час	20	0,0756	0,0325	0,0342	0,0311	0,0318
	37	0,1134	0,0362	0,0369	0,0336	0,0324

Как видно из таблицы 4 значения скорости коррозии при температурах 20°С и 37°С не превышает установленный норматив. При добавлении ИН-1 в нефть выявлена его способность замедлять скорость коррозии (при 20°С в 2,3 раза, при 37°С в 3,3 раза). Ингибитор АСПО в составе с нефтью, может быть рекомендован для месторождений с пластовой температурой 37°С.

3.6. Исследование температуры насыщения нефти парафином

Появление кристаллов парафина на стенках внутрискважинного оборудования вероятно лишь после охлаждения нефти до температуры, ниже температуры ее насыщения парафинами. После достижения температуры насыщения в качестве твердой фазы начинает выделяться наиболее высокоплавкая часть парафинов (церезины), которые начинают интенсивно формировать отложения [9]. Поэтому при выборе реагента для удаления и предупреждения образования АСПО температура насыщения нефти парафином является важным показателем.

Единого стандарта по измерению температуры насыщения нефти парафином не существует. Поэтому в исследовании использовались 2 метода определения этого параметра: прямой метод – визуальная оценка и косвенный метод – реологические исследования по определению кинематической вязкости нефти.

Для определения температуры насыщения нефти парафином использовался визуальный метод с использованием микроскопа Axio Lab A1 (Carl Zeiss, Германия). В качестве объекта исследования использовалась модель парафинистой нефти, представляющая собой керосин с добавлением

технического парафина (5 и 7% масс.), имитирующая реальную нефть месторождений Республики Татарстан.

В нефти растворяли реагент ИН-1 при различных концентрациях (от 0,1 до 1,5% масс.). Для его полного растворения нефть нагревали до 60°C. Затем производилось постепенное охлаждение проб нефти с ИН-1 с 60°C до 18°C. Микроструктуру нефти с реагентом изучали с помощью микроскопа Axio Lab A1 при увеличении в 400 раз. За образец сравнения использовалась проба нефти, не содержащая ИН-1.

Эксперименты проводились для парафинистых нефтей с содержанием парафина 5% и 7% масс. Зависимость температуры насыщения нефти парафином от концентрации ИН-1 в нефти представлена на рисунке 11 [80].

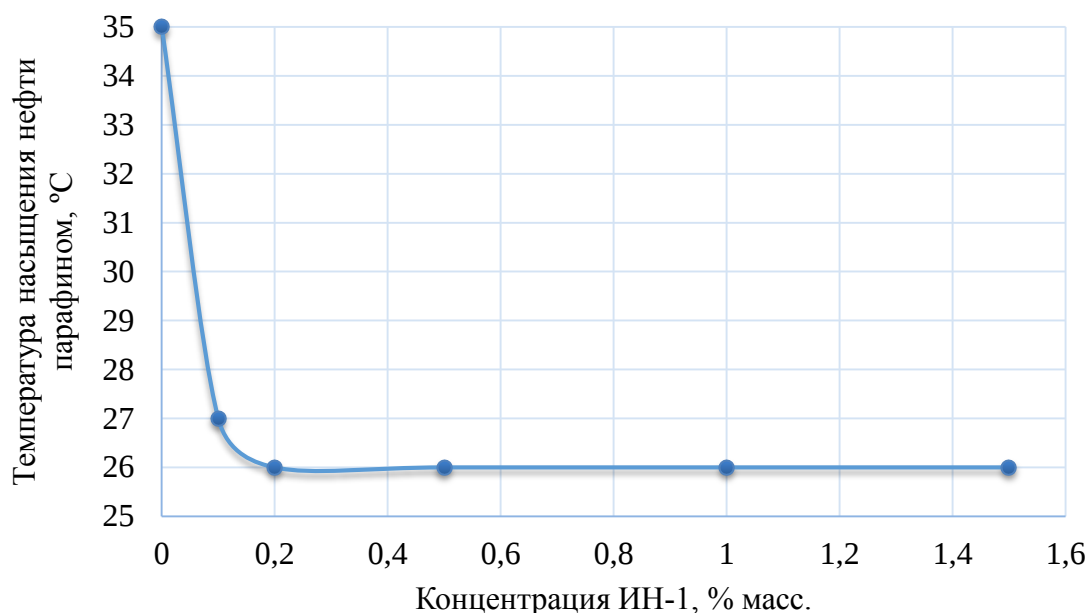


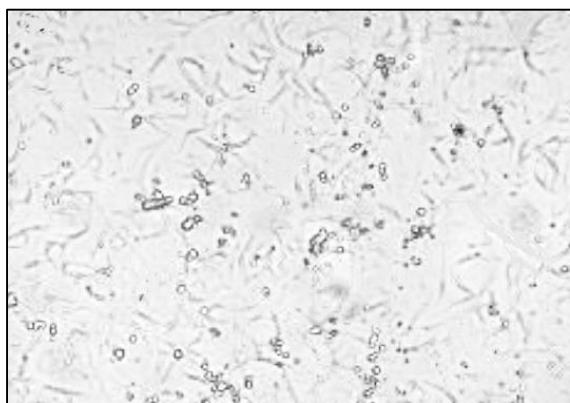
Рисунок 11 – Зависимость температуры насыщения нефти парафином от концентрации ИН-1 в нефти

Как видно из рисунка 11, температура насыщения нефти парафином для нефти, не содержащей ИН-1, составила 35°C. Была определена оптимальная концентрация ингибитора (0,2% масс.), после которой температура насыщения нефти парафином практически не меняется. После того как добавили ИН-1, температура насыщения нефти парафином уменьшилась на 8°C.

При увеличении содержания парафина в нефти до 7% масс, температура

насыщения нефти парафином увеличилась на 4°C (с 35 до 39°C), т.е. пропорционально повышается с увеличением содержания парафина.

На рисунке 12 представлены микроснимки парафинистой нефти (7% масс.) с добавлением в нее 0,2% масс. ИН-1 и без добавления. Микроснимки выполнены при температуре 37°C (средняя пластовая температура месторождений Татарстана).



а)



б)

Рисунок 12 – Микроснимки при температуре 37°C а) нефти (7% масс. парафина), не содержащей ИН-1; б) нефти с добавлением ИН-1 0,2% масс.

Как видно из микроснимков на рисунке 12, при введении в парафинистую нефть реагента ИН-1 (0,2% масс.) процесс образования кристаллов парафина замедляется.

Кроме того, был использован косвенный метод определения температуры насыщения нефти парафином с помощью реологических исследований - по определению кинематической вязкости нефти с добавлением и без добавления ИН-1 при постепенном снижении температуры. Эксперимент проводился с помощью анализатора вязкости HVM-472 (Walter Herzog GmbH, Германия) по ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94), ASTM D445 [15]. В одноразовый стеклянный сосуд объемом 20 мл наливалось 18 мл нефти с реагентом ИН-1 (от 0,1 до 2% масс.). Устанавливалась необходимая температура ванны анализатора, после чего образец нефти помещался в позицию загрузки образца устройства. Определение кинематической вязкости нефти с реагентом производилось в диапазоне температур от 60°C до 20°C. За образец сравнения использовалась проба нефти,

не содержащая ИН-1.

Использовалась модель парафинистой нефти (5% масс. парафина). Концентрация реагента в нефти составляла 0,2% масс. Исследования проводились с целью подтверждения результатов, полученных с помощью визуального метода определения температуры насыщения нефти парафином. Строилась зависимость эффективной вязкости нефти от температуры, по которой в последующем косвенным методом определялась температура насыщения нефти парафином. Результаты исследований представлены на рисунке 13 [80].

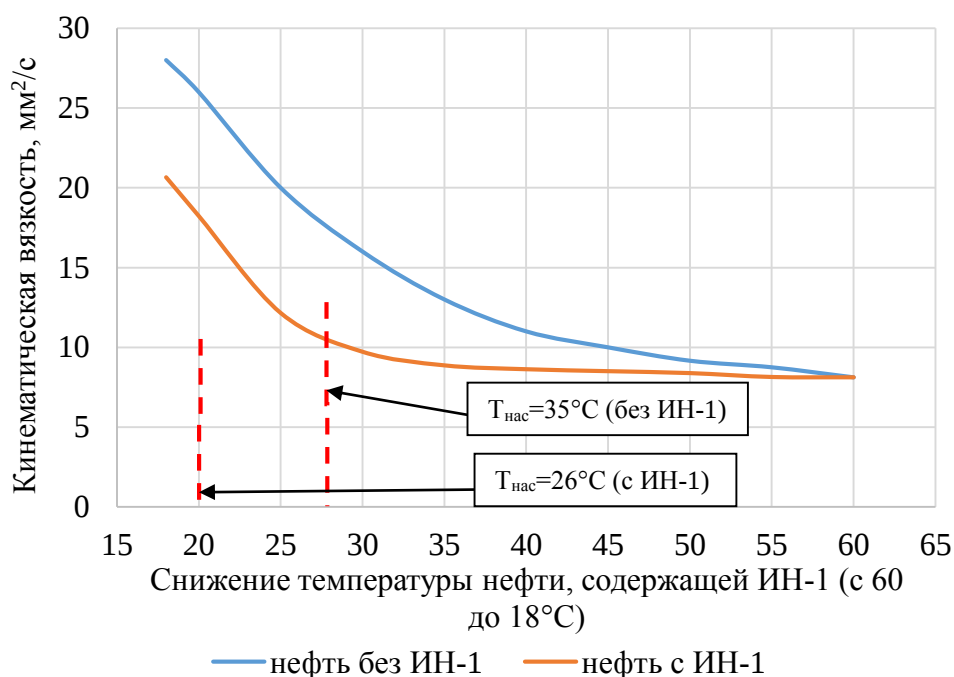
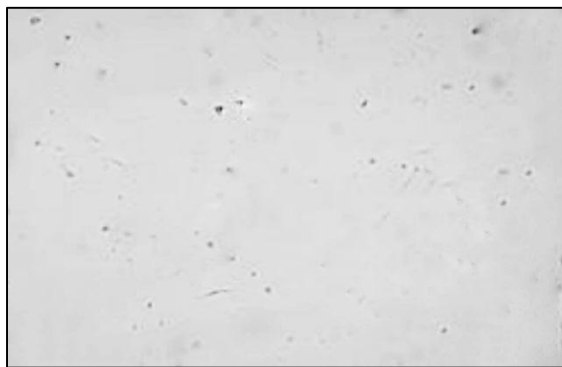


Рисунок 13 – Зависимость кинематической вязкости нефти с добавлением и без добавления ИН-1 от температуры

Как видно из рисунка 13 температура насыщения нефти парафином без добавления ИН-1 составляет 35°C, при дальнейшем снижении температуры наблюдается резкое увеличение кинематической вязкости нефти. При добавлении реагента ИН-1 в нефть температура насыщения нефти парафином уменьшается с 35 до 26°C. При снижении температуры ниже 26°C, наблюдается резкое повышение вязкости нефти, обусловленное процессом структурообразования в ней.

Для подтверждения результатов реологических исследований были сделаны микроснимки парафинистой нефти с помощью микроскопа с добавлением и без

добавления реагента ИН-1 при температурах 25 и 30°C (Рисунок 14).



а)



б)

Рисунок 14 – Микроснимки парафинистой нефти с добавлением ИН-1 при температуре: а) 25°C; б) 30°C

Как видно из рисунка 14б, при температуре 30°C в нефти с добавлением реагента ИН-1 практически не наблюдаются твердые частицы, а при ее снижении до 25°C заметно их появление (Рисунок 14а). Судя по рисунку 14 можно предположить, что появление первых твердых частиц парафина в нефти с добавлением реагента ИН-1 происходит при температуре 26°C.

Таким образом, как показали результаты выполненных реологических и микроскопических исследований, добавление реагента ИН-1 к парафинистой нефти приводит к заметному снижению температуры насыщения ее парафином, а значит реагент ИН-1 может быть рекомендован к практическому использованию в качестве ингибитора АСПО.

3.7. Исследования адсорбционно-десорбционных процессов разработанного ингибитора АСПО

Как известно, для предупреждения образования отложений в скважинном оборудовании применяются химические методы ингибиторной защиты от АСПО [13, 23, 27, 34]. Однако дозируя ингибитор АСПО на забой скважины, зачастую он попадает в пластовую жидкость уже после того, как началось образование твердых фаз парафина [72]. Это связано с тем, что образование АСПО может

происходить до попадания пластовой жидкости в скважину, а именно в ПЗП [1] и в поровом пространстве нефтяного коллектора [31].

Несмотря на большое число работ по изучению методов удаления органических отложений в нефтепромысловом оборудовании, на сегодняшний день остается малоизучена и не обоснована технология предупреждения образования АСПО дозированием ингибиторов в ПЗП.

Для решения данной проблемы целесообразно использовать известную технологию для борьбы с солеотложениями, при которой ингибитор дозируется в ПЗП [4, 30, 36].

В технологии предотвращения образования АСПО методом закачки реагентов в ПЗП продолжительность выноса ингибитора определяется процессами его адсорбции и последующей десорбции [31, 94]. При этом вынос ингибитора пластовой жидкостью до минимально эффективной концентрации предопределяет срок защиты нефтепромыслового оборудования от АСПО и время между его закачками в ПЗП [4, 54].

Эффективность использования ингибитора и периодичность его закачки определяются продолжительностью его адсорбционных-десорбционных процессов, происходящих в ПЗП, в связи с этим для выбора и обоснования технологии необходимо изучение этих процессов.

3.7.1 Исследования адсорбционных процессов ингибитора АСПО в статических условиях

Исследования адсорбционных процессов разработанного ингибитора АСПО ИН-1 проводились в статических условиях.

В качестве адсорбента была выбрана насыпная модель пласта, представляющая собой кварцевый песок. Его гранулометрический состав при диаметре от 0,25 до 0,1 мм – 85% масс.; от 0,1 до 0,05 – 15% масс.. Ингибитор АСПО предварительно в различных концентрациях (0,05-2% масс.) растворяли в модели парафинистой нефти. Так как процесс образования АСПО начинается с выделением твердой фазы парафина, то мы ограничились моделью парафинистой

нефти, представленной как раствор парафина, растворенного в дизельном топливе.

С помощью системы измерения краевого угла смачивания и межфазного (поверхностного) натяжения EASYDROP производился замер поверхностного натяжения на границе с дистиллированной водой, после чего строилась калибровочная кривая, позволяющая определить концентрацию исследуемого реагента в жидкости по изменениям поверхностного натяжения.

На рисунке 15 представлена зависимость поверхностного натяжения на границе с дистиллированной водой от концентрации ингибитора в нефти (калибровочный график для определения концентрации ингибитора АСПО в нефти) [80].

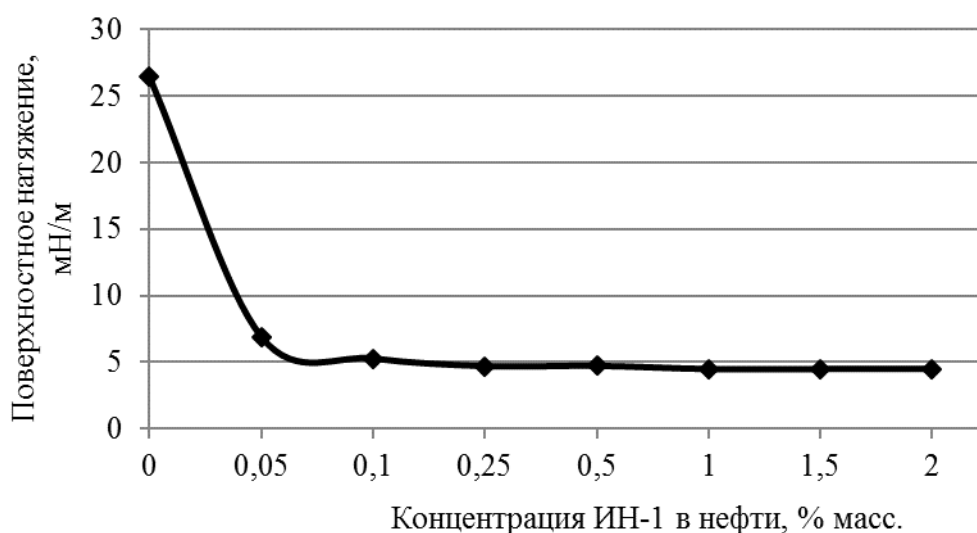


Рисунок 15 – Зависимость поверхностного натяжения на границе с дистиллированной водой от концентрации ингибитора в нефти

Исследования адсорбции ингибитора АСПО проводились двумя методами: статическим на насыпной модели и динамическим способом на керновом материале, позволяющими установить величину адсорбции ингибитора на стенках пор, отнесенную к площади поверхности пор.

В исследованиях использовалась известная методика для определения адсорбции реагента в статических условиях [8]. Навески насыпной модели 10 г с точностью до 0,01 г помещались в колбы с пробками, в которые затем доливалось по 30 мл нефти с добавлением реагента в различном процентном содержании. Для

достижения адсорбционного равновесия нефти и насыпной модели колбу выдерживают в течение 2 сут при периодическом встряхивании в течение 3 мин. Затем растворы декантируют. Для того, чтобы в пробе нефти парафин не выпал в осадок, эксперименты проводят в термошкафу при температуре не ниже температуры начала кристаллизации парафина. Равновесная концентрация ингибитора в растворе после адсорбции определяется по изменению поверхностного натяжения жидкости с ростом концентрации этого вещества в растворе с использованием калибровочного графика (Рисунок 15).

Количество адсорбированного вещества на поверхности твердого тела определялось по формуле, представленной в работе [8]:

$$a = \frac{(C_0 - C_{равн}) \cdot V}{m}, \quad (13)$$

где: C_0 – исходная концентрация вещества;

$C_{равн}$ – равновесная концентрация, установившаяся после определенного по времени контакта адсорбента с раствором;

V – объем модели нефти с ингибитором АСПО;

m – масса адсорбента.

Результаты исследования адсорбционных процессов ингибитора АСПО на поверхности насыпной модели в зависимости от его концентрации в нефти в статических условиях представлены на рисунке 16 [80].

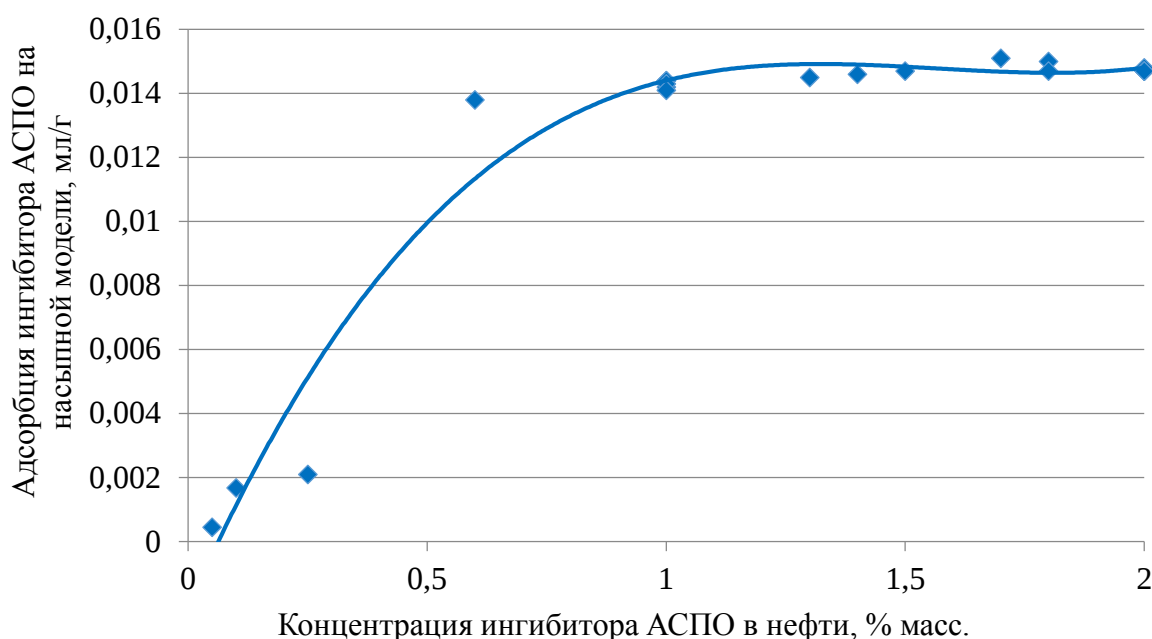


Рисунок 16 – Адсорбция ингибитора АСПО на поверхности насыпной модели в зависимости от его концентрации в нефти

Как видно из рисунка 16, наибольший темп роста адсорбции ингибитора ИН-1 наблюдается в области низких значений его начальной концентрации в нефти. При добавлении ингибитора от 0,5 до 1% масс. изотерма адсорбции приближается к области «плато», то есть к адсорбционному равновесию. Адсорбционное равновесие наступает при концентрации реагента более 0,5% масс. Это означает, что при добавлении ИН-1 более 0,5% масс. скорость продвижения ингибитора будет равняться скорости закачки. Величина предельной адсорбции, когда вся поверхность адсорбента заполнена адсорбатом, составила 0,0147 мл/г (0,219 мл/м²).

3.7.2 Исследование адсорбционных процессов ингибитора АСПО в динамических условиях

Исследование адсорбции ингибитора АСПО на стенках пор керна проводилось также в динамических условиях на фильтрационной установке Autoflood 700 (Vinci Technologies). Через образец породы, насыщенный нефтью, прокачивался раствор ингибитора АСПО (5% масс.), до того момента пока концентрация ингибитора на входе и выходе из кернодержателя не стала

равнозначной. Периодически отбирались пробы для определения поверхностного натяжения на границе с дистиллированной водой, по значениям которых были найдены концентрации ингибитора АСПО в нефти.

В исследованиях использовался образец терригенной породы с проницаемостью $0,61 \text{ мкм}^2$, пористостью 20%. Длина керна составляла 5 см, диаметр – 3 см. Фильтрационный эксперимент проводился при постоянном расходе 0,5 мл/мин, давлении обжима образца породы 34 МПа и при термобарических условиях, максимально приближенных к пластовым условиям Ромашкинского месторождения.

На рисунке 18 представлена динамика изменения концентрации ингибитора АСПО в нефти на выходе из кернодержателя. Величина предельной адсорбции на керновом материале в динамических условиях составила $0,520 \text{ мл/м}^2$. Результаты исследования адсорбции ингибитора АСПО в образце породы в динамическом режиме, как и в статическом, подтверждают, что разработанный реагент обладает адсорбционными свойствами по отношению к горной породе [80].



Рисунок 17 – Динамика изменения концентрации ингибитора АСПО в нефти на выходе из кернодержателя

3.7.3 Исследования десорбционных процессов ингибитора АСПО при фильтрации нефти через образец породы

Исследование процесса десорбции ингибитора ИН-1 проводились при фильтрации нефти через насыщенный образец породы двумя методами: на насыпной модели и на кернах материала.

Для определения десорбции навески насыпной модели (50 г) помещались в разделительные колбы, в которые затем добавляли ингибиторный раствор, содержащий ИН-1 (20% масс.), растворенный в нефти. Концентрация ингибитора подобрана опытным путем, при его концентрации в нефти больше 20% масс. происходит быстрый вынос реагента на начальных этапах фильтрации, что нерентабельно с экономической точки зрения. При содержании ИН-1 в нефти меньше 20% масс. количество поровых объемов нефти, необходимое для вымывания реагента, уменьшается в два раза, следовательно продолжительность нахождения реагента в породе и его эффективность уменьшается.

Для достижения адсорбционного равновесия ингибированную насыпную модель оставляют на сутки. Десорбция ингибиторного раствора проводится пропусканием через ингибированную насыпную модель нефти без реагента. Объемный расход жидкости через породу составлял 3 мл/мин. На выходе из колбы отбирается по 3 мл рабочего раствора, который анализируется на содержание ингибитора АСПО. Закачку нефти производят до тех пор, пока процентное содержание его в порах насыпной модели не станет постоянным. Фиксируются промежуточные значения, замеряя объем прокаченной нефти.

Изучено влияние скорости течения жидкости на скорость десорбции ингибитора. Исследования проводились при различных объемных расходах жидкости (от 0,5 до 3 мл/мин). Результаты исследований представлены на рисунке 18 [80].

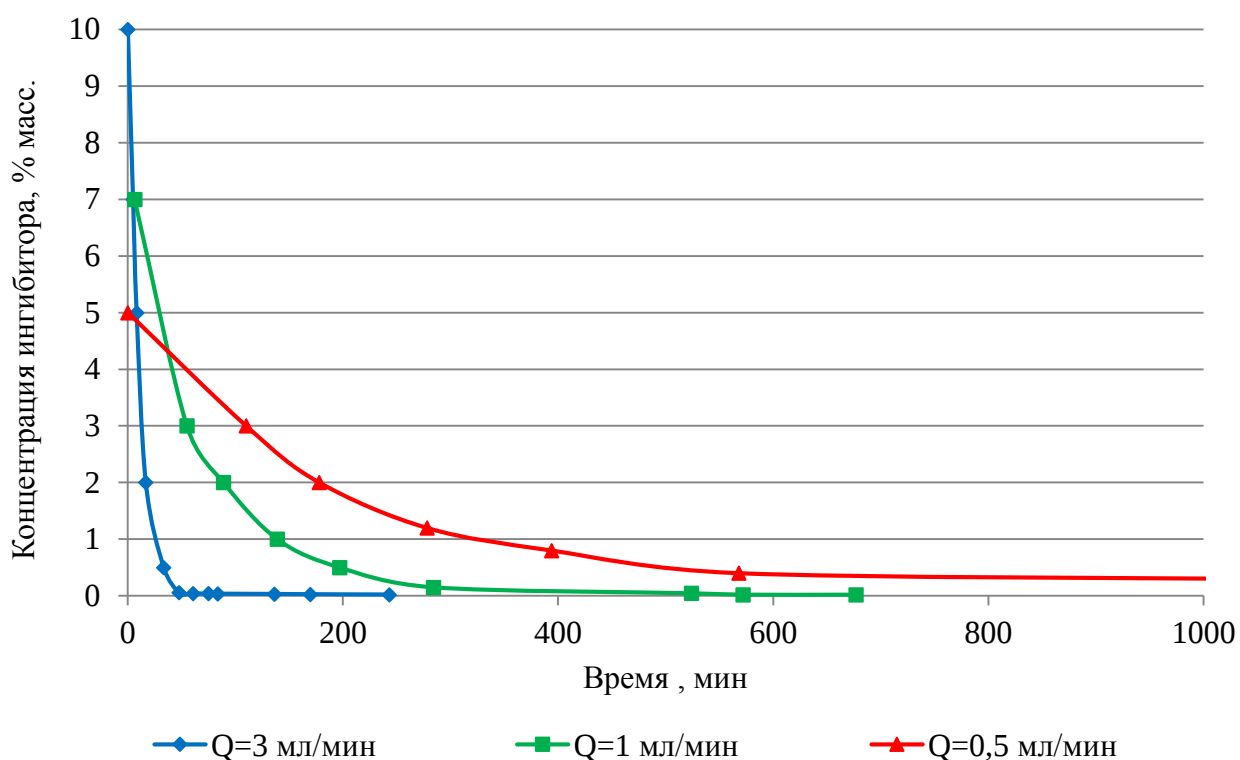


Рисунок 18 – Профиль выноса ингибитора АСПО при изменении объемного расхода жидкости по керну

Результаты показывают, что при увеличении объемного расхода жидкости увеличивается и скорость десорбции ингибитора из пласта. Например, при увеличении расхода жидкости с 0,5 мл/мин до 3 мл/мин время выноса реагента уменьшается в 19 раз. При расчете технологических параметров закачки ингибиторного раствора в ПЗП, необходимо учитывать скорость фильтрации (объемный расход) жидкости в ПЗП.

Были проведены исследования десорбции ингибитора со стенок пор в зависимости от различной длины насыпной модели. Исследования проводились на двух образцах насыпной модели, длина которых составляла 3,5 и 7 см. Объемный расход жидкости составил 0,5 мл/мин. Результаты исследований представлены на рисунке 19 [80].

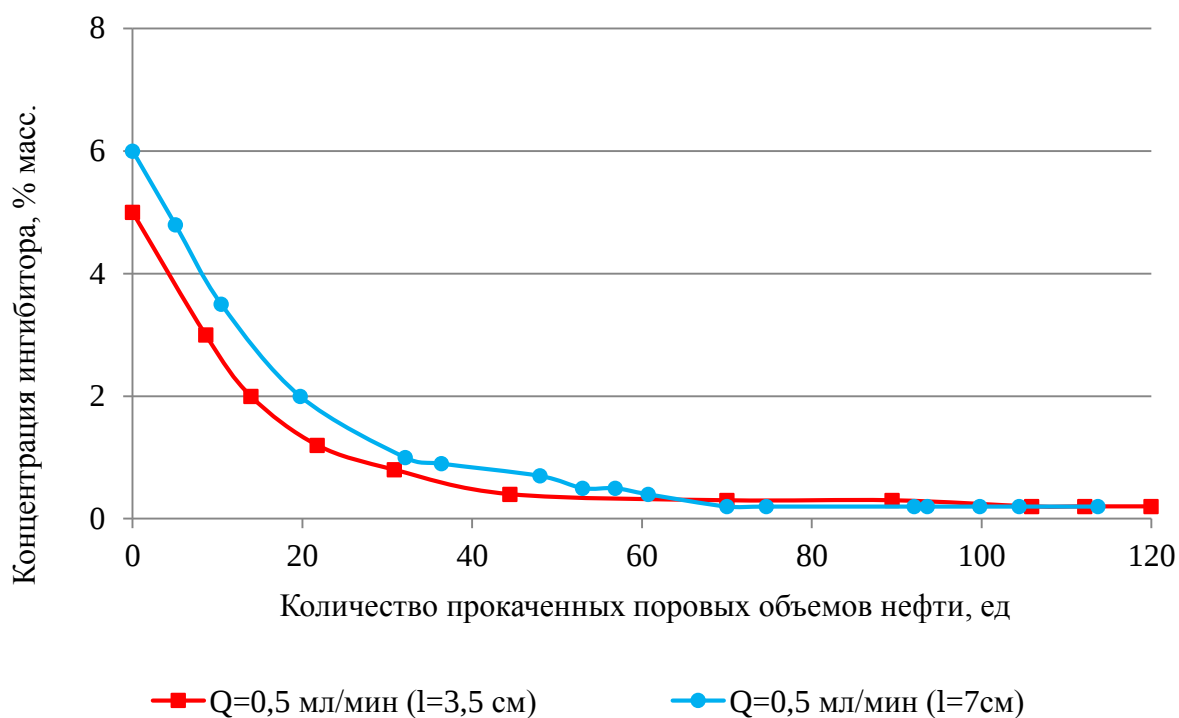


Рисунок 19 – Профиль выноса ингибитора АСПО при изменении длины насыпной модели в зависимости от количества прокаченных поровых объемов нефти

Для информативности ось абсцисс перевели с количества поровых объемов на время промывки ингибитора нефтью (Рисунок 20) [80].

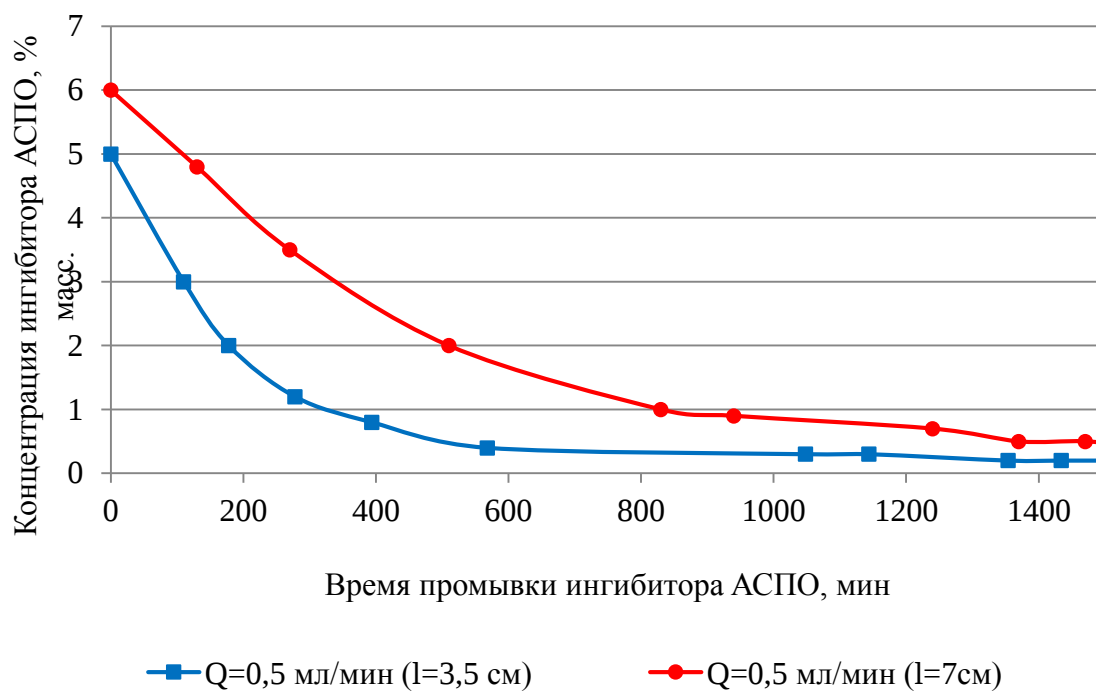


Рисунок 20 – Профиль выноса ингибитора АСПО при изменении длины насыпной модели в зависимости от времени промывки ингибитора АСПО нефтью

Из рисунка 20 видно, что при длине насыпной модели 3,5 см, время выноса ингибитора АСПО до минимально эффективной концентрации составляет примерно 600 мин, а при длине насыпной модели 7 см – 1300 мин. Это позволяет сделать вывод о том, что увеличение объема пласта, охваченного обработкой ингибиторным раствором АСПО, приводит к пропорциональному увеличению времени выноса ингибитора.

Проводилась закачка ингибитора АСПО (20% масс.) в керн с различным объемом прокаченной нефти после задавки ингибитора. Скорость фильтрации нефти составляла 0,5 мл/мин. Исследовалось влияние объема прокаченной нефти на последующую десорбцию ингибитора со стенок пор керна. Зависимость относительной концентрации ингибитора АСПО в нефти на выходе из кернодержателя от объема прокаченной нефти показана на рисунке 21 [80].

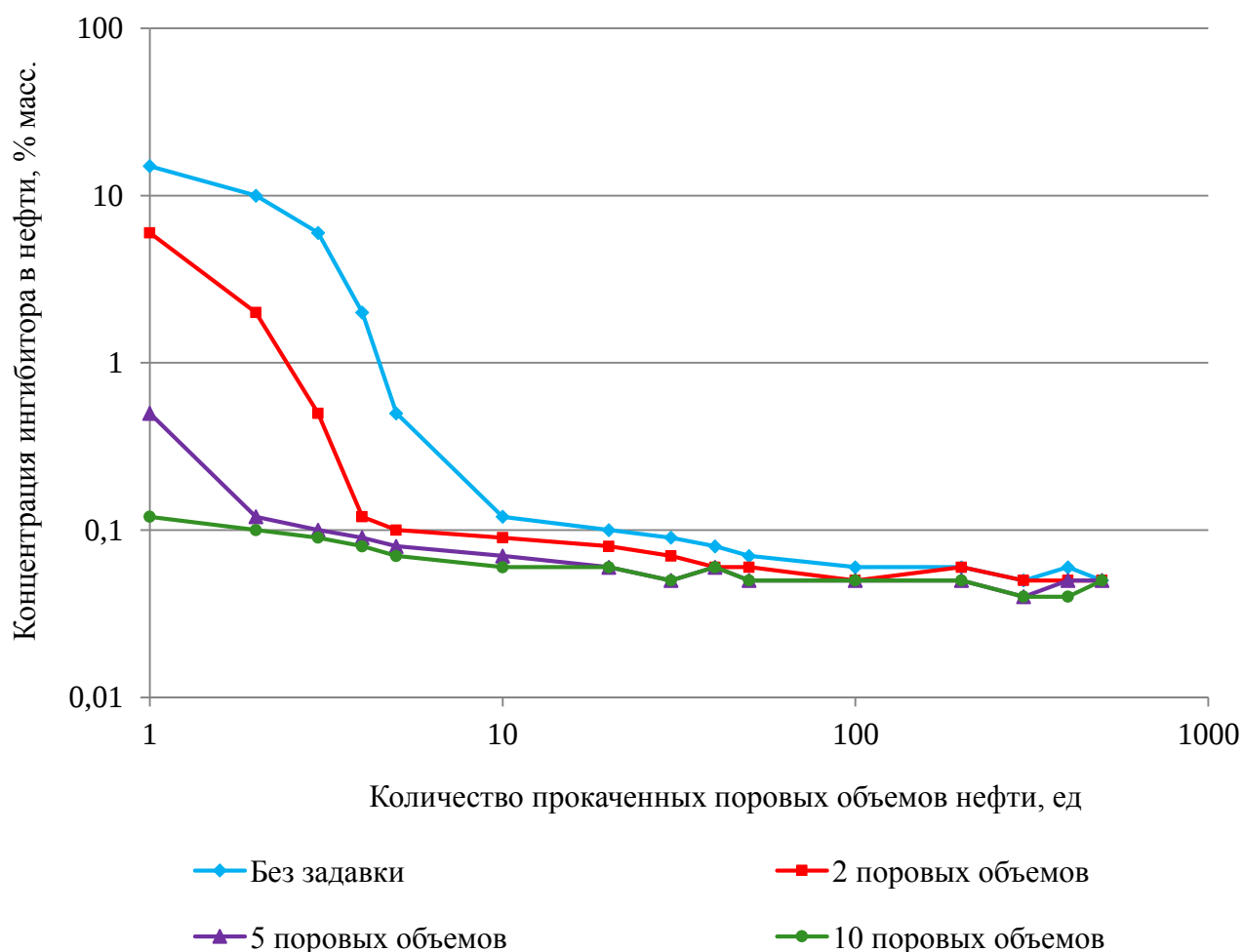


Рисунок 21 – Зависимость концентрации ингибитора АСПО в нефти на выходе из кернодержателя от количества прокаченных поровых объемов нефти

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что при закачке ингибитора в ПЗП необходимо задавливать его в пласт не менее чем 5...10-ти кратным объемом продавочной жидкости, чтобы сократить потери ингибитора на начальном этапе эксплуатации скважины после проведения обработки. В качестве продавочной жидкости рекомендуется использовать нефть.

Также проводилась закачка ингибитора АСПО в керн с последующей его задавкой нефтью в количестве 10 поровых объемов при различных объемных расходах жидкости. Результаты исследований представлены в таблице 5 [80].

Таблица 5 – Влияние объемного расхода жидкости на продолжительность защитного действия ингибитора АСПО

$Q_{\text{кern}}$, мл/мин	0,5	1	2	3
n, ед	200	127	61	35

где: $Q_{\text{кern}}$ – объемный расход жидкости по керну;

n – количество поровых объемов прокаченной нефти до достижения минимально эффективной концентрации ингибитора АСПО.

Выводы к главе 3

1. Разработан химический состав, содержащий сополимер этилена с α -олефинами или полимеры сложных эфиров акриловой, метакриловой или цианакриловой кислот, эмульгатор обратных водонефтяных эмульсий и растворитель.

2. Установлено, что разработанный химический состав обладает ингибирующими свойствами по отношению к АСПО, обладает депрессорно-диспергирующими свойствами, имеет низкую коррозионную активность по отношению к металлической поверхности, уменьшает температуру насыщения нефти парафином.

3. Разработанный ингибирующий состав показал высокую адсорбционную и низкую десорбционную способности по отношению к породе,

что позволяет рекомендовать его для закачки в ПЗП с целью предотвращения образования АСПО в системе «скважина-ПЗП».

4. По результатам исследований разработанного состава, получившего название ингибитор АСПО ИН-1, подана заявка на патент (Ингибитор асфальтосмолопарафиновых отложений, авторы: К.Ш. Хайбуллина М.К. Рогачев, С.Я. Нелькенбаум, К.С. Нелькенбаум), и планируется данный состав довести до промышленного производства в ООО «Синтез - ТНП, г. Уфа.

ГЛАВА 4. КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ УДАЛЕНИЯ И ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Поздняя стадия разработки нефтяных месторождения Волго-Уральского региона сопровождается нежелательным образованием органических (асфальтосмолопарафиновых) отложений. Для того чтобы увеличить межочистной период работы скважин необходимо подходить к процессу очистки скважинного оборудования и ПЗП от АСПО комплексно. Для этого рекомендуется комплексная технология, включающая в себя удаление образовавшихся органических отложений в системе «скважина-ПЗП» путем промывки скважины и закачки в ПЗП разработанного растворителя (Глава 2) и предупреждение образования этих отложений в системе «скважина-ПЗП» дозированием разработанного ингибитора АСПО (Глава 3) в ПЗП [87]. Данные технологии можно применять отдельно друг от друга, но максимального эффекта можно добиться при последовательном проведении операций: 1) промывка внутрискважинного оборудования с последующей обработкой ПЗП растворителем АСПО; 2) дозирование в ПЗП ингибитора АСПО.

4.1 Технология удаления асфальтосмолопарафиновых отложений в скважинном оборудовании с помощью промывки растворителем АСПО с последующей обработкой ПЗП

При реализации технологии удаления АСПО в скважинном оборудовании, эксплуатируемым ШСНУ, используются стандартные способы промывки оборудования растворителями, в том числе используемые на Ромашкинском месторождении.

Для осуществления технологического процесса промывки скважины от отложений с последующей закачкой растворителя в ПЗП следует:

1. Приготовить растворитель для закачки в скважину. Концентрация ПАВ в закачиваемом растворе должна быть 3% (определена лабораторным путем).

Объем растворителя (V , м³), необходимый для обработки эксплуатационной колонны и насосного оборудования от АСПО без подъема скважинного оборудования (штанговых скважинных насосов) рассчитывается по формуле:

$$V = H \cdot V_{уд} + V_{НКТ} - V_{шт}, \text{ м}^3 \quad (14)$$

где: H – глубина подвески насоса, м;

$V_{уд}$ – удельный объем кольцевого пространства, м³/м;

$V_{НКТ}$ – объем НКТ, м³;

$V_{шт}$ – объем колонны штанг, м³.

2. Остановить скважинную насосную установку. Произвести обвязку насосного агрегата с затрубной задвижкой и автоцистерной с растворителем. Растворитель можно закачивать как с пакером, так и без него. При обвязке автоцистерны с растворителем и агрегата с затрубным пространством скважины необходимо:

- опрессовать нагнетательную линию насосного агрегата на полуторакратное рабочее давление, допустимое на эксплуатационную колонну скважины;
- открыть задвижки, проверить наличие циркуляции;
- давление закачки реагента не должно превышать 8,0 МПа;
- обеспечить герметичность линий;
- уплотнительные элементы применять из масло-бензостойких материалов;
- минимальная скорость подачи реагентов 3-4 л/с.

3. Производить закачку растворителя с помощью агрегата ЦА-320 через затрубное пространство в объеме, равном объему кольцевого пространства и объему НКТ до устья. Технологическая схема закачки растворителя АСПО в скважину представлена на рисунке 22.

4. Оставить скважину на реагирование на 8-10 часов.

5. Продукты обработки направляются в выкидную линию.

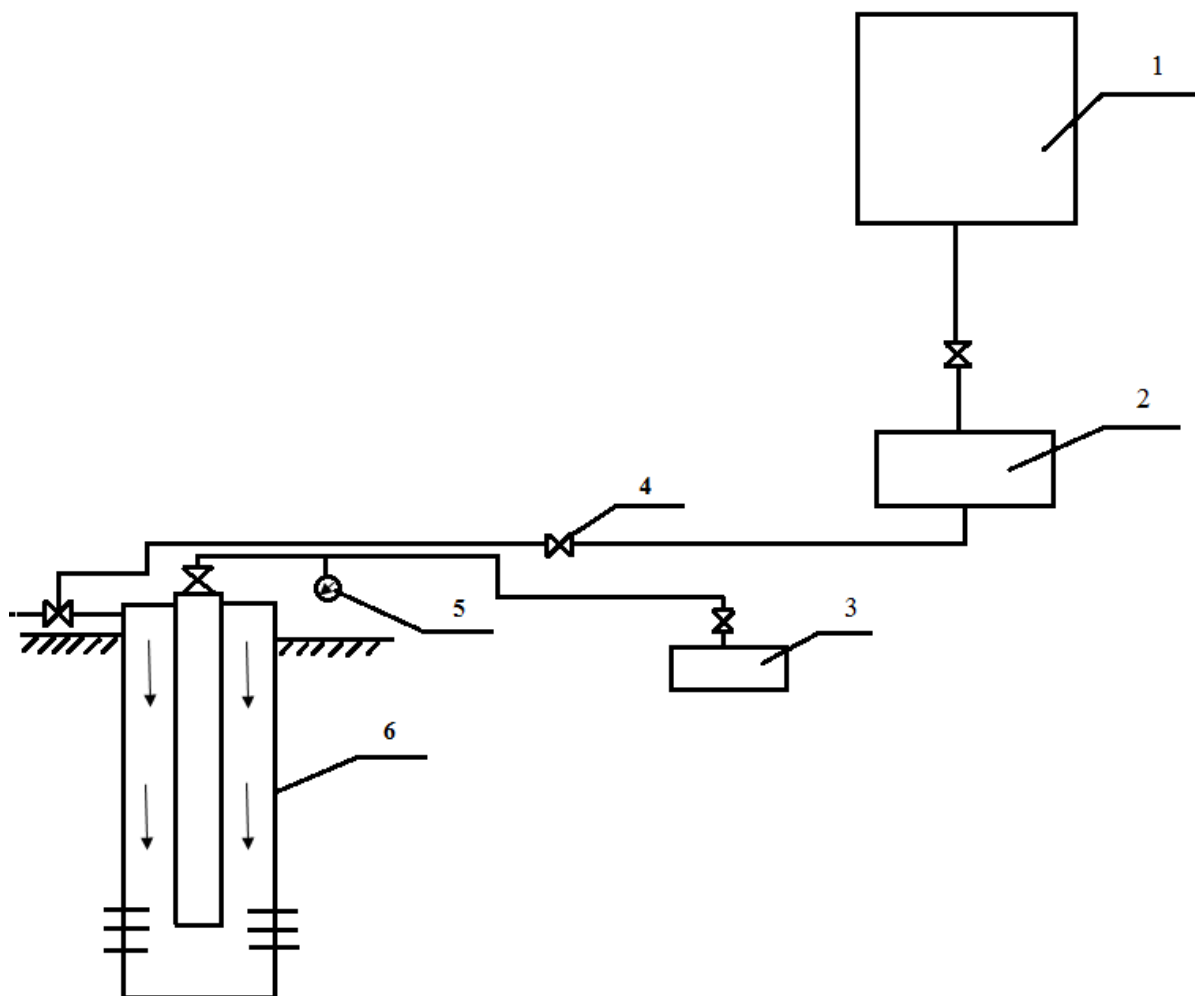


Рисунок 22 – Технологическая схема закачки растворителя АСПО в скважину

1 – автоцистерна с растворителем АСПО; 2 – насосный агрегат; 3 – желобная емкость; 4 – задвижки; 5 – манометр; 6 – скважина

При необходимости можно провести обработку ПЗП растворителем АСПО, для этого требуются произвести следующие расчеты:

Радиальный размер ПЗП, в пределах которого давление меньше или равно давлению насыщения [27]:

$$R_{\text{ПЗП}} = R_k^a \cdot r_c^{1-a}, \quad (15)$$

где: R_k – условный радиус контура питания (условно берется половина расстояния между скважинами), м;

$$a = \frac{P_{\text{нас}} - P_{\text{заб}}}{P_{\text{пл}} - P_{\text{заб}}};$$

$P_{\text{нас}}$ – давление насыщения, МПа;

$P_{\text{заб}}$ – забойное давление, МПа;

$P_{\text{пл}}$ – пластовое давление, МПа;

r_c – радиус скважины, м.

Объем растворителя (V , м³), закачиваемого в скважину для обработки ПЗП:

$$V = \pi \cdot m \cdot h \cdot (R_{\text{ПЗП}}^2 - r_c^2), \quad (16)$$

где: m – пористость, д.ед.;

h – эффективная толщина продуктивного пласта, м.

При закачке растворителя в ПЗП используются стандартные способы и оборудование для обработки ПЗП, в том числе используемые на Ромашкинском месторождении. Технологическая схема закачки растворителя в ПЗП аналогична технологической схеме закачки ингибитора АСПО в ПЗП, представленной на рисунке 24.

4.2 Технология предупреждения образования асфальтосмолопарафиновых отложений с помощью дозирования ингибитора АСПО в призабойную зону пласта

Исходя из полученных результатов лабораторных исследований адсорбционно-десорбционных процессов ингибитора АСПО можно рассчитать технологические параметры продавки раствора ингибитора АСПО в ПЗП.

Для расчета количества ингибитора АСПО для закачки в ПЗП была принята формула, предложенная в работах Антипина Ю.В., Ибрагимова Г.З. и Хисамутдинова Н.И для определения количества ингибитора солеотложений с дозированием в ПЗП [4, 22]:

$$m_{\text{инг}} = Q_{\text{скв}} \cdot (1 - \beta) \cdot C_{\text{эф}} \cdot t \cdot \rho_{\text{жс}} \cdot A, \quad (17)$$

где: $m_{\text{инг}}$ – расчётное количество ингибитора АСПО для закачки в ПЗП, кг;

$Q_{\text{скв}}$ – производительность скважины по жидкости, м³/сут;

$C_{\text{эф}}$ – концентрация ингибитора парафиноотложений в добываемой жидкости, обеспечивающая в данной системе требуемый защитный эффект, кг/м³;

t – планируемое время выноса ингибитора из пласта (120-180 сут);

$\rho_{жс}$ – плотность добываемой жидкости, кг/м³;

β – объемная доля воды в добываемой скважинной продукции.

В формуле 17 имеется коэффициент A , учитывающий неравномерность выноса ингибитора солеотложения из ПЗП. В работах Антипина Ю.В., Ибрагимова Г.З. и Хисамутдинова Н.И. рекомендуется принимать его от 1,5 до 2 [30], без обоснования выбора конкретного значения.

Нами предлагается определять коэффициент A в зависимости от объемного расхода жидкости (дебита скважины) [80]. Коэффициент A определяется графическим способом по графикам зависимости концентрации ингибитора АСПО в нефти на выходе из кернодержателя от количества поровых объемов прокаченной нефти. Коэффициент A определяется как отношение объема вынесенного из пласта ингибитора АСПО при неравномерном его выносе к гипотетическому объему ингибитора АСПО при равномерном выносе.

На графике это будет определяться как отношение площадей фигур, ограниченных функциями $f_1(n)$ и $f_2(n)$ (Рисунок 23):

$f_1(n)$ – кривая десорбции ингибитора АСПО при неравномерном выносе;

$f_2(n)$ – гипотетическая кривая десорбции ингибитора АСПО при равномерном выносе.

Определение коэффициента A при объемном расходе нефти 0,5 мл/мин (0,00072 м³/сут) графическим способом представлено на рисунке 23, аналитически представлено в формуле (18) [80].

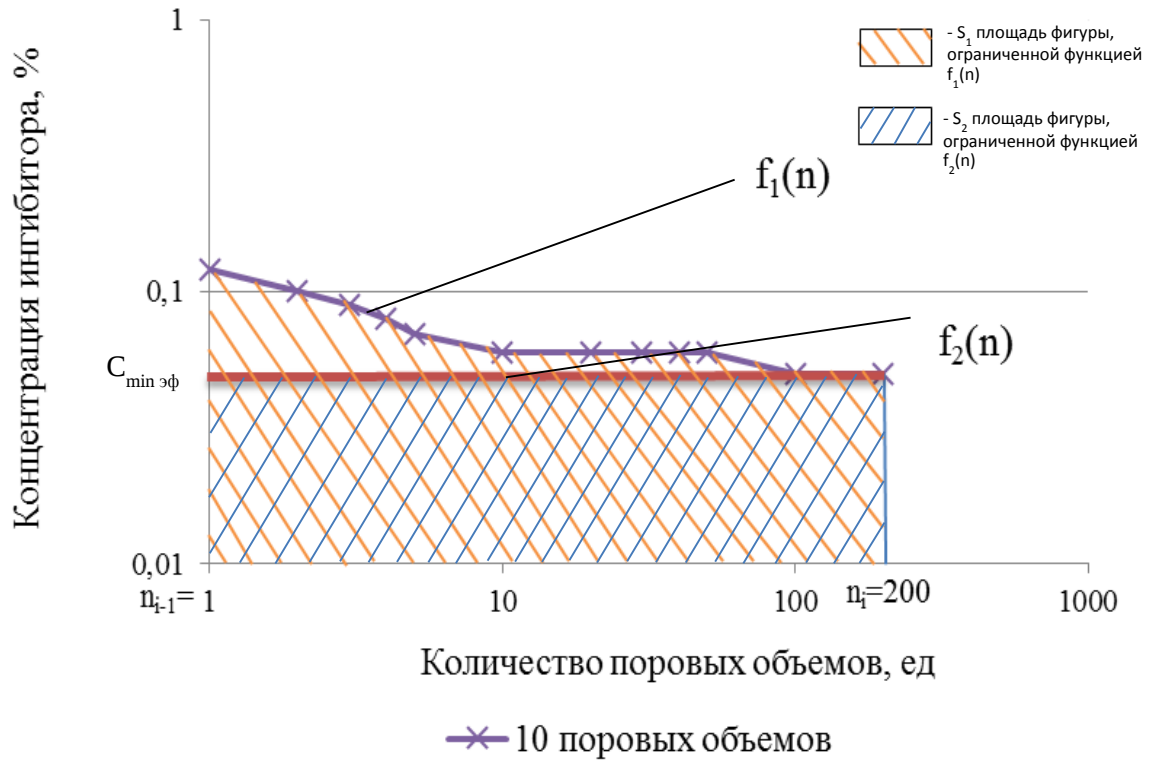


Рисунок 23 – Определение коэффициента А графическим способом при объемном расходе жидкости по керну 0,5 мл/мин

$$A = \frac{S_1}{S_2} = \frac{\int_{n_{i-1}}^{n_i} f_1(n) dn}{\int_{n_{i-1}}^{n_i} f_2(n) dn} = \frac{\sum C_i \cdot (n_i - n_{i-1})}{C_{\min \text{ эф}} \cdot (n_i - n_{i-1})}, \quad (18)$$

где: S_1 – площадь фигуры, ограниченной функцией $f_1(n)$;

S_2 – площадь фигуры, ограниченной функцией $f_2(n)$;

n_i – количество поровых объемов прокаченной нефти через керн, д.ед.;

C_i – концентрация ингибитора в момент отбора из кернадержателя, %;

$C_{\min \text{ эф}}$ – минимальная эффективная концентрация ингибитора АСПО, %.

Был взят диапазон объемных расходов жидкости через керн, соответствующий среднему диапазону дебитов скважин. Результаты вычислений представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты определения коэффициента А при различных объемных расходах жидкости

Объемный расход жидкости ($Q_{\text{кern}}$), мл/мин	Коэффициент неравномерности выноса ингибитора(А), ед.
0,5	1,4
1	2,2
2	4,6
3	8

В таблице 6 коэффициент А привязан к объемному расходу жидкости через керн. Необходимо сделать пересчет объемного расхода жидкости через керн при плоскопараллельном фильтрационном потоке на дебит скважины при плоскорадиальной фильтрации. Трудность заключается в том, что скорость фильтрации жидкости в ПЗП различна на разном расстоянии от скважины. Поэтому предлагается сравнивать скорость фильтрации жидкости в керне со средней логарифмической скоростью фильтрации жидкости в ПЗП.

Средняя логарифмическая скорость фильтрации жидкости ($V_{\text{cp.log}}$) находится по формуле:

$$v_{\text{cp.log}} = \frac{v_1 - v_2}{\ln \frac{v_2}{v_1}} = \frac{\frac{Q}{F_1} - \frac{Q}{F_2}}{\ln \frac{R}{r}} = \frac{Q \cdot (R - r)}{2 \cdot \pi \cdot h \cdot R \cdot r \cdot \ln \frac{R}{r}} = \frac{Q_{\text{скв}}}{2 \cdot \pi \cdot h \cdot r \cdot \ln \frac{R}{r}}, \quad (19)$$

где: v_1 – скорость фильтрации жидкости у стенки скважины радиусом r , м/с;
 v_2 – скорость фильтрации жидкости в ПЗП на расстоянии R от скважины, м/с;

R – радиус продавки (как показывает опыт предупреждения солеотложений с использованием технологии дозирования ингибитора в ПЗП, для достижения хороших результатов достаточно продавить раствор ингибитора на 1-2 м вглубь пласта) [4, 33];

h – вскрытая эффективная толщина пласта, м;

т.к. $R \gg r$, то $R - r \approx R$.

Скорость фильтрации жидкости по керну находится по формуле:

$$v_{\text{кern}} = \frac{4 \cdot Q_{\text{кern}}}{\pi \cdot d_{\text{кern}}^2}, \quad (18)$$

Использовался керн диаметром $d_{\text{кern}} = 0,03$ м.

Приравняв формулы (19) и (20), получаем уравнение, связывающее расход жидкости в керне с дебитом скважины:

$$Q_{\text{скв}} = \frac{8 \cdot Q_{\text{кern}} \cdot h \cdot r \cdot \ln \frac{R}{r}}{d_{\text{кern}}^2} = 888888 \cdot Q_{\text{кern}} \cdot h \cdot r \cdot \ln \frac{R}{r}, \quad (19)$$

Принимая во внимание полученные результаты лабораторных исследований, рекомендуется в расчетах использовать $Q_{\text{кern}} = 0,5$ мл/мин, так как при данных условиях происходит постепенный процесс десорбции ингибитора АСПО из пор породы, ингибитор высвобождается и с пластовой жидкостью поступает в скважину, обеспечивая условия предупреждения АСПО в ПЗП и соответственно в скважине.

Следовательно, связывая полученные результаты и рекомендации лабораторных исследований, учитывая значения объемного расхода жидкости по керну, дебит скважины будет рассчитываться по следующей формуле:

$$Q_{\text{скв}} = 6,4 \cdot h \cdot r \cdot \ln \frac{R}{r}, \quad (20)$$

Полученные необходимые данные в ходе лабораторных исследований позволили определить технологические параметры продавки раствора ингибитора АСПО в ПЗП: объемный расход жидкости (дебит скважины); коэффициент А, учитывающий неравномерность выноса ингибитора АСПО из ПЗП и необходимое количество ингибитора АСПО для закачки в ПЗП.

Результаты исследований позволили разработать технологию предупреждения образования АСПО, которая заключается в задавливании ингибитора АСПО с последующей продавкой его 5...10-ти кратным объемом продавочной жидкости в ПЗП, где он адсорбируется и удерживается на поверхности породы. В процессе фильтрации жидкости через ПЗП протекает постепенный процесс десорбции, ингибитор высвобождается и с пластовой

жидкостью поступает в скважину, обеспечивая условия предупреждения отложений.

Технология закачки раствора ингибитора АСПО в ПЗП с последующей продавкой его 5...10-ти кратным объемом продавочной жидкости включают в себя следующие операции:

1) Выбор ингибитора АСПО и определение его минимально-эффективной концентрации, необходимой для ингибирования АСПО в ПЗП и соответственно скважинном оборудовании. Ингибитор АСПО нагнетают (закачивают) в пласт в виде 15-20 %-ного раствора. В качестве растворителя используется нефть. Для того, чтобы ингибитор АСПО вымывался добываемой жидкостью из ПЗП длительное (120-180 сут) время, раствор ингибитора АСПО необходимо не только закачать в ПЗП, но и продавить вглубь пласта.

2) Расчет количества ингибитора ($m_{инг}$, кг) для нагнетания в ПЗП (формула 17).

3) Расчет объема растворителя (нефти) (V_n , м³) для приготовления 15-20 %-ного раствора ингибитора АСПО:

$$V_n = \frac{m_{инг} \cdot 100}{\rho_{инг} \cdot C_{инг}} - \frac{m_{инг}}{\rho_{инг}} = \frac{m_{инг}}{\rho_{инг}} \left(\frac{100}{C_{инг}} - 1 \right), \quad (21)$$

где: $C_{инг}$ – концентрация ингибитора АСПО в растворе – 15-20 %;

$\rho_{инг}$ – плотность ингибитора, кг/м³;

4) Расчет объема продавочной жидкости (нефти) ($V_{пр}$, м³), нагнетаемый в ПЗП после раствора ингибитора:

$$V_n = (5...10) \cdot V_{р-ра} + V_0 + V_1 = (5...10) \cdot (V_n + V_{инг}) + \frac{\pi \cdot d_{НКТ}^2 \cdot l}{4} + \pi \cdot r^2 \cdot (h_{перф} - h_{НКТ}), \quad (22)$$

где: (5...10) – 5...10-ти кратный объем продавочной жидкости;

$V_{р-ра}$ – объем раствора, включающего в себя объем нефти (V_n) и

объем ингибитора АСПО ($V_{инг} = \frac{m_{инг}}{\rho_{инг}}$);

$V_{инг}$ – объем ингибитора АСПО

m – эффективная пористость продуктивного пласта, д.ед.;

V_0 – объем НКТ, м³;

V_1 – объем эксплуатационной колонны от башмака НКТ до нижних перфорационных отверстий, м³;

$d_{\text{НКТ}}$ – внутренний диаметр НКТ, м;

$h_{\text{перф}}$ – глубина нижних перфорационных отверстий, м;

$h_{\text{НКТ}}$ – глубина спуска НКТ, м.

- 5) Приготовление 15-20 %-ного раствора ингибитора в бойлере или мерной емкости агрегата ЦА-320;
- 6) Нагнетание раствора ингибитора АСПО в ПЗП агрегатом ЦА-320;
- 7) Продавка раствора ингибитора АСПО в пласт нефтью (при закрытом затрубье) агрегатом ЦА-320;
- 8) Реагирование. Скважину закрывают на 12-24 часа и прекращают все работы, чтобы ингибитор АСПО адсорбировался на породе пласта;
- 9) Подъем технологических НКТ и спуск подземного оборудования;
- 10) Запуск скважины и вывод ее на рабочий режим.

Технологическая схема предупреждения образования отложений с помощью дозирования ингибитора АСПО в ПЗП представлена на рисунке 24 (данная схема используется для предупреждения образования солеотложений).

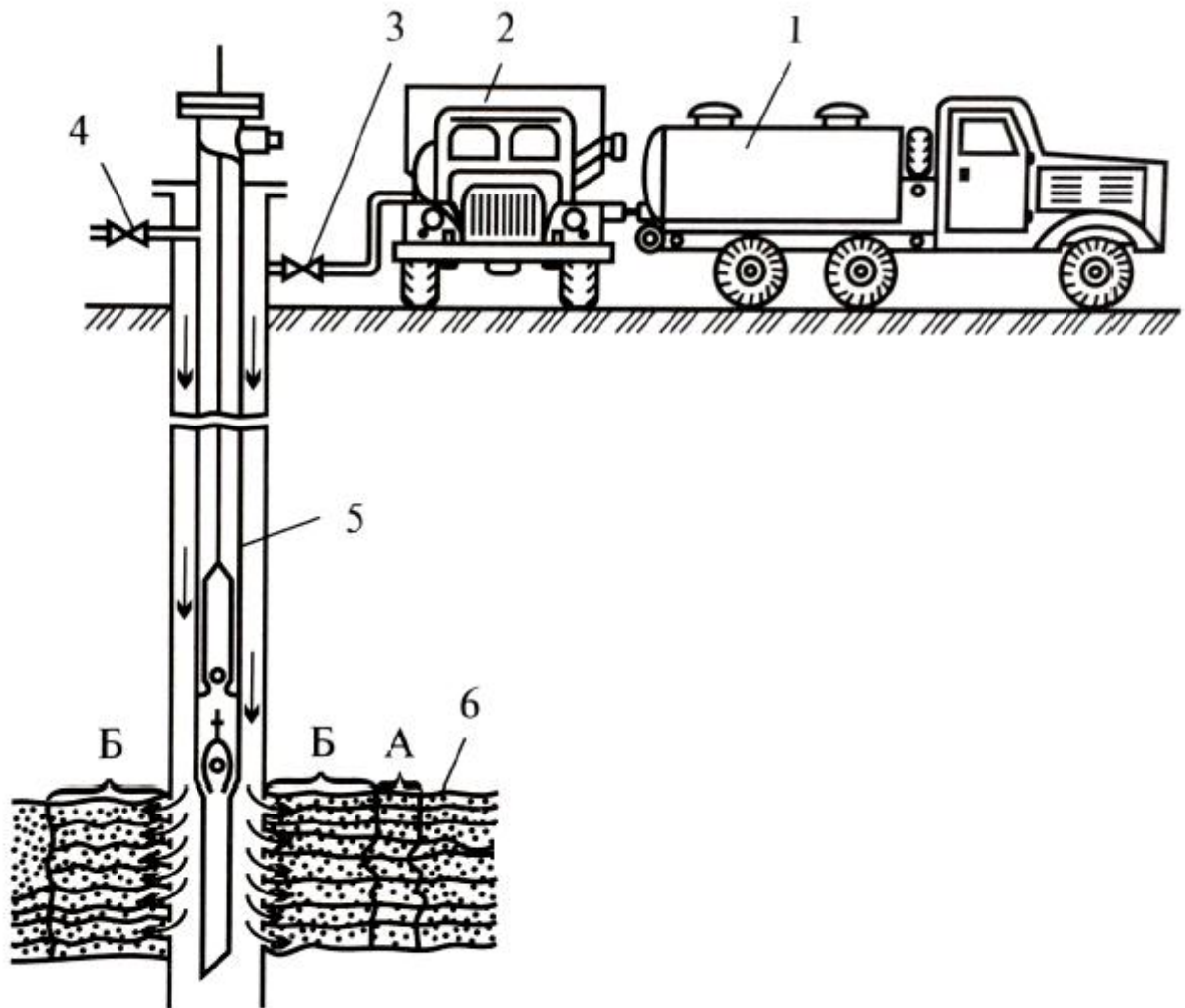


Рисунок 24 – Технологическая схема предупреждения образования отложений с помощью дозирования ингибитора АСПО в ПЗП

1 – автоцистерна с раствором ингибитора АСПО; 2 – насосный агрегат; 3 – затрубная задвижка; 4 – выкидная линия; 5 – скважинный штанговый насос; 6 – продуктивный пласт; А – зона проникновения ингибитора АСПО; Б – зона проникновения продажной жидкости

Технологию дозирования ингибитора АСПО в ПЗП можно рекомендовать не только для добывающих, но и для нагнетательных скважин.

Выводы к главе 4

Разработана комплексная технология удаления и предупреждения асфальтосмолопарафиновых отложений в системе «скважина-ПЗП», включающая в себя технологию их удаления путем промывки скважины и последующей

закачки в ПЗП разработанного растворителя АСПО и технологию предупреждения образования этих отложений, которая заключается в задавливании разработанного ингибитора АСПО с последующей продавкой его 5...10-ти кратным объемом продавочной жидкости в ПЗП, где он адсорбируется на поверхности породы. В процессе фильтрации жидкости через ПЗП протекает постепенный процесс десорбции реагента, ингибитор высвобождается и с пластовой жидкостью поступает в скважину, обеспечивая условия предупреждения отложений. Данные технологии можно использовать как по отдельности, так и в комплексе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ разработки нефтяных месторождений показывает, что на ее поздней стадии при ухудшении термобарических условий (снижение пластовой температуры до температуры насыщения нефти парафином, снижение забойного давления), утяжелении нефти, росте темпов обводнения, возможно образование органических отложений (АСПО) в поровом пространстве продуктивного пласта и, как следствие, ухудшение его фильтрационных свойств.

2. Анализ существующих методов и технологий удаления и предупреждения образования АСПО показывает, что наиболее эффективными и одновременно технологичными на сегодняшний день являются химические методы, включающие в себя применение растворителей и ингибиторов АСПО.

3. Промысловый опыт и анализ показывает, что наибольшей эффективностью, как правило, отличаются комплексные технологии. Для того чтобы решить проблему образования АСПО в скважинном оборудовании, необходимо использовать комплексную технологию, направленную на удаление уже сформировавшихся отложений растворителем с последующей закачкой ингибитора АСПО в ПЗП.

4. Разработан растворитель асфальтосмолопарафиновых отложений, представляющий собой композицию, состоящую из ароматических и алифатических углеводородных растворителей, и неионогенного поверхностно-активного вещества, представляющего собой депрессорно-диспергирующую присадку, содержащую эмульгатор «Ялан-Э2» и сополимер этилена с альфа-олефинами с мол. массой от 500 до 100000 или полиалкилакрилат. Растворитель обладает высокими моющей и диспергирующей способностями по отношению к АСПО, что позволяет рекомендовать его для удаления отложений в нефтяных скважинах (для промывок скважинного оборудования от отложений).

5. Разработанный растворитель для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений с поверхности внутрискважинного оборудования запатентован и доведен до промышленного производства в ООО «Синтез - ТНП, г. Уфа.

5. Разработан ингибитор асфальтосмолопарафиновых отложений, получивший условное название ИН-1, содержащий сополимер этилена с α -олефинами или полимеры сложных эфиров акриловой, метакриловой или цианакриловой кислот, эмульгатор обратных водонефтяных эмульсий и растворитель. На разработанный ингибитор АСПО подана заявка на патент, планируется его промышленное производство.

6. Разработанный ингибитор АСПО ИН-1 показал высокую адсорбционную и низкую десорбционную способности по отношению к породе, что позволяет рекомендовать его для закачки в ПЗП с целью предотвращения образования АСПО в системе «скважина-ПЗП».

7. Разработана комплексная технология удаления и предупреждения асфальтосмолопарафиновых отложений в системе «скважина-ПЗП», включающая в себя технологию их удаления путем промывки скважины и последующей закачки в ПЗП разработанного растворителя АСПО и технологию предупреждения образования этих отложений путем дозирования в ПЗП разработанного ингибитора АСПО.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСПО – асфальтосмолопарафиновые отложения;

АСВ – асфальтосмолистые вещества;

НКТ – насосно-компрессорные трубы;

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

НПАВ – неионогенное поверхностно-активное вещество;

ПЗП – призабойная зона пласта;

ИН-1 – разработанный ингибитор АСПО;

ЭЦН – электроцентробежный насос;

ШСНУ – штанговая скважинная насосная установка;

ШСН – штанговый скважинный насос;

ДМД – диметилдиоксан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аббакумова, Н.А. Выявление причин неуспешности технологий увеличения нефтеотдачи / Н.А. Аббакумова, Л.М. Петрова, Т.Р. Фосс, Г.В. Романов // Материалы Межд. научно-практической конф. «Повышение нефтеотдачи пластов на поздней стадии разработки нефтяных месторождений и комплексное освоение высоковязких нефтей и природных битумов». Казань : Изд-во «ФЭН» АН РТ. – 2007. – С. 47-50.
2. Адонин, А.Н. Выбор способа добычи нефти. / А.Н. Адонин. – М. : Недра, 1971. – 184 с.
3. Амирханов, И.М. Закономерности изменения свойств пластовых жидкостей при разработке нефтяных месторождений. / И.М. Амирханов. – М. : ВНИИОЭНГ, 1980. – 48 с.
4. Антипин, Ю.В. Предотвращение осложнений при добыче обводненной нефти / Ю.В. Антипин, М.Д. Валеев, А.Ш. Сыртланов. – Уфа : Башк. кн. изд-во, 1987. – 168 с.
5. А.с. 633887 СССР, МКИ5 С 09 К 3/00, Е 21 В 43/00. Реагент для удаления асфальтеносмоло-парафиновых отложений [Текст] / Н.В. Смольников, В.Ф. Будников, В.А. Симонов и др. (СССР): опубл. 25.11.78.
6. Ахсанов, Р.Р. Влияние легких углеводородов и их композиций на растворимость парафиновых отложений / Р.Р. Ахсанов, Ф.М. Шарифуллин, Б.Г. Карамышев, Р.Г. Тухбатуллин, Г.П. Харланов, О.М. Куртаков // Нефтепромысловое дело. – 1994. – №7-8. – С. 12-16.
7. Бабалян, Г.А. Борьба с отложениями парафина. / Г.А. Бабалян. – М. : Недра, 1965. – 339 с.
8. Бабалян, Г.А. Разработка нефтяных месторождений с применением поверхностно-активных веществ / Г.А. Бабалян, Б. И. Леви, А.Б. Тумасян, Э.М. Халимов – М. : Недра, 1983. – 216 с.
9. Биккулов, А.З. Органические нефтяные отложения и их утилизация / А.З. Биккулов, Р.Г. Нигматуллин, А.К. Камалов, В.Ю. Шолом. – Уфа, 1997. – 180 с.

10. Борсуцкий, З.Р. Исследование механизма магнитной обработки нефтей на основе результатов лабораторных и промысловых испытаний / З.Р. Борсуцкий, С.Е. Ильясов // Нефтепромысловое дело – 2002. – № 8. – С. 28 – 37.

11. Гарифуллин, Ф.С., Серазетдинов Ф.К., Рябоконь Н.А. О технологиях предотвращения и удаления асфальто-смоло-парафиновых отложений на месторождениях НГДУ "Краснохолмскнефть" / Ф.С. Гарифуллин, Ф.К. Серазетдинов, Н.А. Рябоконь // Науч.-темат. обзор. Сер. Техника и технология добычи нефти и обустройство нефтяных месторождений. – М. : ВНИИОЭНГ. – 1990. – Вып. 9. – С. 15-19.

12. Герасимова, Е.В. Лабораторная методика оценки эффективности растворителей асфальто-смолистых и парафиновых отложений / Е.В. Герасимова, А.Ф. Ахметов // Нефтегазовое дело. – 2010. – №5. – С. 52-60.

13. Глущенко, В.Н. Предупреждение и устранение асфальтеносмолопарафиновых отложений. Нефтепромысловая химия / В.Н. Глущенко, В.Н. Силин. – М. : Интерконтракт Наука, 2009. – 475 с.

14. ГОСТ 20287-74 Методы определения температуры застывания. Введ. 1976-01-01. – М. : Изд-во стандартов, 1987. – 15 с.

15. ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94) Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости, ASTM D 445 "Стандартный метод испытаний для определения кинематической вязкости прозрачных и непрозрачных жидкостей и вычисления динамической вязкости". – 8 с.

16. ГОСТ 9.908-85 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. Введ. 1987-01-01. М. : Изд-во стандартов, 1999. – 17 с.

17. ГОСТ Р 9.905-2007 Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования. Введ. 2009-01-01. М.: Стандартиформ, 2007. – 20 с.

18. ГОСТ Р 9.907-2007 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний. Введ. 2009-01-01. М. : Стандартиформ, 2007. – 19 с.
19. Зимон, АД. Адгезия пленок и покрытий / А.Д. Зимон. – М. : Химия, 1977. – 352 с.
20. Золотарева, Л.Г. Об эффективности растворителей парафиноотложений / Л.Г. Золотарева, Е.А. Малицкий, В.М. Светлицкий, О.В. Фещук // Нефтепромысловое дело и транспорт нефти. – 1984. – № 4. – С. 13-15.
21. Ибрагимов, Г.З. Химические реагенты для добычи нефти : Справ. рабочего / Г.З. Ибрагимов, В.А. Сорокин, Н.И. Хисамутдинов. – М. : Недра, 1986. – 240 с.
22. Ибрагимов, Г.З. Справочное пособие по применению химических реагентов в добыче нефти / Г.З. Ибрагимов, Н.И. Хисамутдинов. – М. : Наука, 1983. – 226 с.
23. Ибрагимов, Н.Г. Осложнения в нефтедобыче / Н.Г. Ибрагимов, А.Р. Хафизов, В.В. Шайдаков. – Уфа: ООО Изд-во науч.-техн. лит. “Монография”, 2003. – 302 с.
24. Ибрагимов, Н.Г. Повышение полноты очистки поверхности внутрискважинного оборудования от органических отложений : дис. ... канд. техн. наук : 05.15.06 / Ибрагимов Наиль Габдулбариевич. – Уфа, 1999. – 296 с.
25. Ибрагимов, Н.Г. Повышение эффективности добычи нефти на месторождениях Татарстана / Н.Г. Ибрагимов. – М.: Недра, 2005. – 316 с.
26. Ибрагимов, Н.Г. Создание технологического комплекса повышения эффективности разработки нефтяных месторождений на поздней стадии : дис. ... док. техн. наук: 25.00.17 / Ибрагимов Наиль Габдулбариевич. – Москва, 2005. – 276 с.
27. Ибрагимов, Н.Г. Теория и практика методов борьбы с органическими отложениями на поздней стадии разработки нефтяных месторождений /

Н.Г. Ибрагимов, В.П. Тронов, И.А. Гуськова. – Москва : Нефтяное хоз-во, 2010. – 238 с.

28. Иванов, В.И. Использование сополимеров этилена с винилацетатом в качестве присадок к нефтепродуктам / В.И. Иванов, С.Т. Башкатова, Э.Л. Захарова, А.И. Динцес // ХТТМ. – 1982. – № 3. – С. 55-58.

29. Иванова, Л.В. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения / Л.В. Иванова, Е.А. Буров, В.Н. Кошелев // Нефтегазовое дело. – 2011. – № 1. – С. 268-284.

30. Кащавцев, В.Е. Солеобразование при добыче нефти / В.Е. Кащавцев, И.Т. Мищенко. – М. : 2004. – 432 с.

31. Коробов, Г.Ю. Исследование процессов адсорбции и десорбции ингибитора асфальтосмолопарафиновых отложений в поровом пространстве карбонатного коллектора / Г.Ю. Коробов, М.К. Рогачёв // Нефтегазовое дело. – 2016. – №1. – С. 89-100.

32. Лебедев, Н.А. Разработка реагента комплексного действия на основе фенолформальдегидных смол / Н.А. Лебедев, Т.В. Юдина, Р.Р. Сафаров, О.А. Варнавская, В.Н. Хлебников, И.Н. Дияров // Нефтепромысловое дело. – 2002. – №4. – С. 34-38.

33. Люшин, С.Ф. Оценка методик расчета склонности вод к отложению гипса при добыче нефти / С.Ф. Люшин, Г.В. Галеева, А.А. Глазков // РНТС. Сер. нефтепромысловое дело. М. : ВНИИОЭНГ. – 1983. – №6. – С. 8-10.

34. Малышев, А.Г. Выбор оптимальных способов борьбы с парафиногидратообразованием / А.Г. Малышев, Н.А. Черемисин, Г.В. Шевченко // Нефтяное хозяйство. – №9. – 1997. – С. 62-69.

35. Методика определения эффективности реагентов для удаления асфальтено - смолопарафиноотложений. – Казань: ОАО «НИИнефтепромхим», 1998. – 3 с.

36. Мищенко, И.Т. Скважинная добыча нефти / И.Т. Мищенко. – М. : Нефть и газ, 2007. – 826 с.

37. Муслимов, Р.Х. Влияние особенностей геологического строения на эффективность разработки Ромашкинского месторождения / Р.Х. Муслимов. – Издательство Казанского университета, 1979. – 211 с.

38. Мухаметова, Э.М. Изучение воздействия комплексных реагентов, содержащих ПАВ, на асфальтосмолистые и парафинистые отложения / Э.М. Мухаметова, Г.А. Мусавирова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2007. – №8. – С. 14-17.

39. Нагимов, Н.М. Новый ряд углеводородных композитов для удаления АСПО / Н.М. Нагимов, Р.К. Ишкаев, А.В. Шарифуллин, В.Г. Козин // Нефтепромысловое дело, 2001. – №9. – С. 25-29.

40. Нагимов, Н.М. Эффективность воздействия на АСПО различных углеводородных композитов / Н.М. Нагимов, Р.К. Шакиров, А.В. Шарифуллин, В.Г. Козин // Нефтяное хозяйство. – 2002. – №2. – С. 68-70.

41. Облёзов, А.В. Новый перспективный углеводородный растворитель для процессов стимуляции скважин [Электронный ресурс] / А.В. Облёзов, науч. конс. Мусабиров М. Х. (институт «ТатНИПИнефть»). – Режим доступа: <http://www.tatnipi.ru/upload/sms/2014/bur/007.pdf>.

42. Оленев, Л.М. Применение растворителей и ингибиторов для предупреждения образования АСПО / Л.М. Оленев, Т.П. Миронов – М. : ВНИИОЭНГ, 1994. – 33 с.

43. Оськин, И.А. О роли асфальтенов в процессе кристаллизации парафина / И.А. Оськин // Нефтяное хозяйство. – 1967. – № 10. – С. 46–47.

44. Пат. 2098459 (РФ) МПК C10L 1/18. Присадка к нефтям и нефтепродуктам / Ф.В. Октябрьский, А.М. Безгина, Л.Н. Шапкина, В.Э. Альтергот, М.С. Габутдинов, Н.Ф. Зайцев, В.А. Кекишев, Н.В. Романов, М.Г. Хуснуллин, В.Ф. Черевин, Н.Х. Юсупов : опубл. 10.12.1997.

45. Пат. 2129583 (РФ) МПК C09K3/00, E21B37/06. Состав для удаления асфальтеносмолопарафиновых отложений / В.П. Баженов; В.Ф. Лесничий; В.Н. Глущенко; В.М. Шуверов; Н.И. Кобяков; Л.М. Шипигузов; Р.С. Рахимкулов; Ю.Г. Герин; А.И. Антропов; В.Г. Рябов : опубл. 27.04.1999.

46. Пат. 2165953 (РФ) МПК C09K3/00, E21B37/06. Состав для удаления асфальтеносмолопарафиновых отложений / В.В. Рагулин, М.М. Хасанов, Е.Ф. Смолянец, А.А. Даминов, С.В. Шимкевич, Л.А. Мамлеева, И.Р. Рагулина : опубл. 27.04.2001.

47. Пат. 2173328 (РФ) МПК C09K 3/00, E21B 37/00. Композиция для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений / А.И. Бурмантов, В.В. Крачковский, Г.М. Марченко, В.В. Салюков, С.В. Шелемей, Р.Ю. Юнусов : опубл. 10.09.2001.

48. Пат. 2183650 (РФ) МПК C09K3/00, E21B37/06. Состав для удаления асфальтеносмолопарафиновых отложений/ А.Г. Михайлов, В.В. Рагулин, Е.Ф. Смолянец, М.М. Хасанов : опубл. 25.05.2001.

49. Пат. 2320695 (РФ) C09K8/524. Состав для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений / А.Г. Перекупка, Т.В. Пензева : опубл. 27.03.2008.

50. Пат. 2323954 (РФ) МПК C09K 8/524. Состав для удаления асфальтено-смоло-парафиновых отложений / Ю.П. Ясьян, И.В. Чеников, М.Б. Турукалов : опубл. 10.05.2008.

51. Пат. 2558359 (РФ) МПК C10L 1/00, C10L 1/182, C10L 1/22, C10L 10/16. Депрессорная присадка для парафинистых нефтей и предотвращения асфальтено-смоло-парафиновых отложений / А.Ш. Насыбуллина, Г.М. Рахматуллина, Н.А. Лебедев : опубл. 10.08.2015.

52. Пат. 2632845 (РФ) МПК C09K 8/524. Растворитель асфальтосмолопарафиновых отложений / М.К. Рогачев, К.Ш. Хайбуллина, С.Я. Нелькенбаум, К.С. Нелькенбаум : опубл. 10.10.2017.

53. Пат. 3920622 (США). Polymers comprising vinyl aromatic, C₂ to C₈ olefin are useful as lubricant additives / Won R. Song, Maplewood, Norman Jacobson, East Brunswick : опубл. 18.11.75.

54. Пат. 2070910 (РФ). Состав для предотвращения отложения неорганических солей при добыче нефти и газа из скважин / Р.А. Фасхутдинов, Ю.В. Антипин, Г.Ш. Исланова и др. : опубл. 27.12.1996.

55. Пат. 2011800 (РФ). Состав для удаления асфальтосмолопарафинистых отложений в водонагнетальных скважинах / М.К. Баймухаметов, В.А. Веденин, М.Ю. Долوماتов, М.Б. Ежов, Т.А. Исмагилов, В.А. Котов, М.К. Рогачев, А.Г. Телин, Н.Ш. Тимерханов, Н.И. Хисамутдинов : опубл. 30.09.1994.

56. Пат. 2146003 (РФ). Способ обработки призабойной зоны скважины / А.Ф. Закиров, М.Ш. Залятов, Н.Г. Ибрагимов, Ф.Ф. Халиуллин, А.В. Янин : опубл. 27.02.2000.

57. Персиянцев, М.Н. Добыча нефти в осложненных условиях / М.Н. Персиянцев. – ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. – 653 с.

58. Петрова, Л.М. Формирование состава остаточных нефтей / Л.М. Петрова. – Казнь : Изд-во «ФЭН», 2008. – 204 с.

59. Прозорова, И.В. Вибрационный способ и ингибирующие присадки для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений / И.В. Прозорова, Ю.В. Лоскутова, Н.В. Юдина, С.В. Рикконен // Нефтегазовые технологии. – 2000. – № 5. – С. 13–16.

60. Рагулин, В.В. Исследование особенностей измерения температуры насыщения нефти парафином и разработка рекомендаций по предотвращению его отложений : дис. ... канд. техн. наук : 05.15.06 / Рагулин Виктор Владимирович. – Уфа, 1980. – 163 с.

61. Рагулин, В.В. Исследование свойств асфальтосмолопарафиновых отложений и разработка мероприятий по их удалению из нефтепромысловых коллекторов / В.В. Рагулин, Е.Ф. Смолянец, А.Г. Михайлов, О.А. Латыпов, И.Р. Рагулина // Нефтепромысловое дело. – 2001. – № 5. – С. 33-36.

62. Рогачев, М.К. Реология нефти и нефтепродуктов: Учебное пособие / М.К. Рогачев, Н.К. Кондрашева. – Уфа : Изд-во УГНТУ, 2000. – 89 с.

63. Рогачев, М.К. Борьба с осложнениями при добыче нефти / М.К. Рогачев, К.В. Стрижнев. – М. : ООО «Недра-Бизнесцентр», 2006. – 295 с.

64. Сафин, С.Г. Разработка композиций для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений в нефтепромысловом оборудовании / С.Г. Сафин // Нефтяное хозяйство. – 2004. – № 4. – С. 106-109.

65. Сафин, С.Г. Исследование растворимости АСПО в побочных продуктах газового конденсата / С.Г. Сафин, А.В. Валиуллин, С.С. Сафин // Нефтепромысловое дело. 1993. – № 1. – С. 24-26.

66. Сизая, В.В. Химические методы борьбы с отложениями парафина / В.В. Сизая // Обзор зарубежной литературы. Сер. Нефтепромысловое дело. – М. : ВНИИОЭНГ. – 1977. – 41 с.

67. Сизая, В.В. Оценка эффективности реагентов-удалителей отложений твердых углеводородов и асфальтосмолистых веществ / В.В. Сизая, А.А. Гейбович // Нефтепромысловое дело. – 1980. – № 4. – С. 20-22.

68. СТ-07.1-00-00-02. Порядок проведения лабораторных и опытно-промысловых испытаний химических реагентов для применения в процессах добычи и подготовки нефти и газа. ОАО АНК «Башнефть», 2013. – 83 с.

69. СТП-03-153-2001 Методика лабораторная по определению растворяющей и удаляющей способности растворителей АСПО // Стандарт предприятия АНК Башнефть, – 2001.

70. Строганов, В.М. Экспресс-методика подбора эффективных растворителей асфальтено-смоло-парафиновых отложений / В.М. Строганов, М.Б. Турукалов // OilGas. – 2007. – №8. – С. 44-48.

71. Строганов, В.М. Некоторые аспекты удаления асфальтено-смоло-парафиновых отложений с применением углеводородных растворителей / В.М. Строганов, М.Б. Турукалов, Ю.П. Ясьян // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 12. – С. 25-28.

72. Татьяна, О.С. Исследование эффективности реагентов, предупреждающих образование парафиновых отложений : Сб. науч. тр. ТатНИПИнефть. – 2009. – С. 341-347.

73. Тороп, О.В. Оценка термобарических показателей депарафинизации горячей нефтью подземного оборудования скважин / О.В. Тороп // Нефтепромысловое дело. – 2006. – № 8. – С. 46-49.

74. Тронов, В.П. Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними / В.П. Тронов. – М. : Недра, 1969. – 192 с.

75. Тронов, В.П. Влияние скорости потока на интенсивность парафинизации нефтепромыслового оборудования / В.П. Тронов, И.А. Гуськова, И.В. Гуськов // Нефть Татарстана. – 1999. – №3-4(5-6). – С. 33-36.

76. Турукалов, М.Б. Критерии выбора эффективных углеводородных растворителей для удаления АСПО : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.13 / Турукалов Михаил Богданович. – Краснодар, 2007. – 24 с.

77. Уметбаев, В.В. Повышение эффективности эксплуатации скважин с применением растворителей АСПО на примере месторождений Республики Башкортостан: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.17 / Уметбаев Вадим Вильевич. – Уфа, 2003. – 155 с.

78. Хабибуллин, З.А. Борьба с парафиноотложениями в нефтедобыче / З.А. Хабибуллин, З.М. Хусаинов, Г.А. Ланчаков. – Уфа : УГНТУ, 1992. – 105 с.

79. Хабибуллин, З.А. Временное руководство по применению технологии удаления асфальтосмолопарафиновых отложений на скважинах Яновского месторождения / З.А. Хабибуллин. – Уфа: УГНТУ, 1990. – 15 с.

80. Хайбуллина, К.Ш. Разработка ингибитора асфальтосмолопарафиновых отложений и обоснование технологических параметров его дозирования в призабойную зону пласта / К.Ш. Хайбуллина, М.К. Рогачев, Г.Ю. Коробов // Научно-технический журнал «Нефть. Газ. Новации» – №9, 2018. – С. 52-58.

81. Хайбуллина, К.Ш. Разработка химического состава для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений в нефтяных скважинах / М.К. Рогачев, К.Ш. Хайбуллина // Международный Научно-исследовательский журнал International research journal – №2 (44) Часть 2, 2016. – С. 99-102.

82. Khaibullina, K.Sh. Technology to remove asphaltene, resin and paraffin deposits in wells using organic solvents / K.Sh. Khaibullina // Society of Petroleum Engineers. doi: 10.2118/184502-STU.

83. Хайбуллина, К.Ш. Обоснованный выбор растворителя для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений / К.Ш. Хайбуллина, Г.Ю. Щербаков // Проблемы разработки месторождений углеводородных и рудных полезных

ископаемых. Материалы VIII Всероссийской конференции – Пермь : Изд-во Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2015. – С. 173-176.

84. Хайбуллина, К.Ш. Разработка углеводородного растворителя асфальтосмолопарафиновых отложений в скважинах // Опыт, актуальные проблемы и перспективы развития нефтегазового комплекса: материалы Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и ученых, посвященной 35-летию филиала ТИУ в г. Нижневартовске (Нижневартовск, 28 апреля 2016 г.) – Тюмень : ТИУ, 2016 – С. 145-149.

85. Хайбуллина, К.Ш. Разработка растворителя асфальтосмолопарафиновых отложений // Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 60-летию высшего нефтегазового образования в Республике Татарстан «Достижения, проблемы и перспективы развития нефтегазовой отрасли». – Альметьевск : Альметьевский государственный нефтяной институт. – 2016. Т. 1. – С. 487-490.

86. Хайбуллина, К.Ш. Оценка влияния неионогенного ПАВ на асфальтосмолопарафиновые вещества, содержащиеся в нефти / К.Ш. Хайбуллина, М.К. Рогачев, М.С. Сандыга // Современные технологии в нефтегазовом деле – 2017: сборник трудов международной научно-технической конференции в 2-х т. / отв. Ред. В.Ш. Мухаметшин. – Уфа : Изд-во УГНТУ, 2017. – Т. 1. – С. 169-172.

87. Хайбуллина, К.Ш. Разработка комплексной технологии удаления и предупреждения образования асфальтосмолопарафиновых отложений в системе «пласт-скважина» / К.Ш. Хайбуллина // XII Всероссийская научно-техническая конференция «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России»: Тезисы докладов. – М. : Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, 2018. – 117 с.

88. Хайбуллина, К.Ш. Удаление асфальтосмолопарафиновых отложений с применением органического растворителя / К.Ш. Хайбуллина, Г.Ю. Щербаков, М.С. Сандыга // Сборник тезисов I Международной школы-конференции

студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века» – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2015. – С. 289.

89. Хайбуллина, К.Ш. Разработка углеводородного растворителя для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений / К.Ш. Хайбуллина, М.С. Сандыга // Юбилейная 70-ая Международная молодежная научная конференция, приуроченная к III Национальному нефтегазовому форуму. Сборник тезисов. Секция 2 Разработка нефтяных и газовых месторождений. Бурение скважин. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2016. – С. 204.

90. Хайбуллина, К.Ш. Разработка химического состава для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений с внутренней поверхности скважинного оборудования // Нефтегазовый комплекс: образование, наука и производство: Материалы всероссийской научно-практической конференции «Нефтегазовый комплекс: образование, наука и производство» 28 марта – 1 апреля 2016 г. Часть 1 - Альметьевск: Альметьевский государственный нефтяной институт, 2016. – С. 21-23.

91. Хохлов, Н.Г. Удаление асфальто-смолистых веществ и парафина из нефтепроводов НГДУ «Южарлан - нефть» / Н.Г. Хохлов, Р.Р. Вагапов, З.М. Шагитов, А.С. Мустафин // Нефтяное хозяйство. – 2006. – № 1. – С. 110-111.

92. Черыгова, М.А. Повышение эффективности промывки скважин, осложненных асфальтосмолопарафиновыми отложениями, в условиях аномально-низкого пластового давления разработкой многофункциональной технологической жидкости : дис. ... канд. техн. наук: 02.00.11 / Черыгова Мария Александровна. – Москва, 2015. – 125 с.

93. Шамрай, Ю.В. Промышленные испытания удалителей ингибиторов АСПО / Ю.В. Шамрай, Р.Г. Рахимзянов // Нефтяное хозяйство. – 1986. – № 4. – С. 58-61.

94. Шангараева, Л.А. Исследования адсорбционно- десорбционных свойств состава для предотвращения солеотложений в скважинном оборудовании/ Л.А. Шангараева, А.В. Петухов // Современные проблемы науки и образования. – № 6. – 2012. – С. 146.

95. Шарифуллин, А.В. Механизм удаления нефтяных отложений с применением композиционных составов / А.В. Шарифуллин // Технологии нефти и газа. – 2007. – № 4. – С. 45-50.

96. Щербаков, Г.Ю. Обоснование технологии удаления асфальтосмолопарафиновых отложений в скважинах с применением растворителя и оптического метода контроля за процессом : дис. ... канд. техн. наук: 25.00.17 / Щербаков Георгий Юрьевич. – Санкт-Петербург, 2015. – 113 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2632845

**РАСТВОРИТЕЛЬ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ
ОТЛОЖЕНИЙ**

Патентообладатели: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU), ООО "Синтез ТНП" (RU)*

Авторы: *Рогачев Михаил Константинович (RU), Хайбуллина Карина Шамильевна (RU), Нелькенбаум Савелий Яковлевич (RU), Нелькенбаум Константин Савельевич (RU)*

Заявка № 2016141006

Приоритет изобретения 18 октября 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 10 октября 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 18 октября 2036 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) RU (11)

2 632 845⁽¹³⁾ C1

(51) МПК

C09K 8/524 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016141006, 18.10.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.10.2016Дата регистрации:
10.10.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.10.2016

(45) Опубликовано: 10.10.2017 Бюл. № 28

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный
университет", отдел интеллектуальной
собственности и трансфера технологий (отдел
ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):

Рогачев Михаил Константинович (RU),
Хайбуллина Карина Шамильевна (RU),
Нелькенбаум Савелий Яковлевич (RU),
Нелькенбаум Константин Савельевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет" (RU),
ООО "Синтез ТНП" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2165953 C1, 27.04.2001. SU
1798356 A1, 28.02.1993. RU 2579071 C1,
27.03.2016. US 4090562 A1, 23.05.1978. RU
2320695 C1, 27.03.2008. WO 2016015116 A1,
04.02.2016.

(54) РАСТВОРИТЕЛЬ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к нефтегазодобывающей промышленности и может быть использовано для растворения и удаления асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) с поверхности скважинного оборудования, в резервуарах и нефтесборных коллекторах. Растворитель асфальтосмолопарафиновых отложений содержит ароматический и алифатический углеводородные растворители и неионогенное поверхностно-активное вещество, в качестве которого используют депрессорно-

диспергирующую присадку (ДДП), содержащую эмульгатор «Ялан-Э2» и сополимер этилена с альфа-олефинами с молекулярной массой от 500 до 100000 или полиалкилакрилат, при следующем соотношении компонентов, мас. %: растворители - 97-98, депрессорно-диспергирующая присадка - 2-3. При использовании ДДП наблюдается увеличение моющей, растворяющей, диспергирующей способностей растворителя, применяемого для удаления АСПО в осложненных условиях. 3 ил., 1 табл., 3 пр.

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 632 845** (13) **C1**
 (51) Int. Cl.
C09K 8/524 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2016141006, 18.10.2016

(24) Effective date for property rights:
18.10.2016Registration date:
10.10.2017

Priority:

(22) Date of filing: 18.10.2016

(45) Date of publication: 10.10.2017 Bull. № 28

Mail address:

199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2, FGBOU
 VO "Sankt-Peterburgskij gornyj universitet", otdel
 intellektualnoj sobstvennosti i transfera tekhnologij
 (otdel IS i TT)

(72) Inventor(s):

Rogachev Mikhail Konstantinovich (RU),
 Khajbullina Karina Shamilevna (RU),
 Nelkenbaum Savelij Yakovlevich (RU),
 Nelkenbaum Konstantin Savelevich (RU)

(73) Proprietor(s):

federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
 obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
 obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj
 universitet" (RU),
 OOO "Sintez TNP" (RU)

(54) **SOLVENT OF ASPHALT-RESIN-PARAFFIN DEPOSITS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used to dissolve
 and remove asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD)
 from the surface of the downhole equipment, in
 reservoirs and oil-gathering reservoirs. The solvent of
 asphalt-resin-paraffin deposits contains aromatic and
 aliphatic hydrocarbon solvents and a nonionic
 surfactant, which is a depressant-dispersing additive

(DDA) containing the "Yalan-E2" emulsifier and an
 ethylene-alpha-olefin copolymer with the molecular
 weight of 500 to 100,000 or polyalkyl acrylate, with
 the following ratio of components, wt %: solvents - 97-
 98, depressant-dispersing additive - 2-3.

EFFECT: increasing the detergent, solvent,
 dispersing capacity of the solvent.

3 cl, 1 tbl, 3 ex

RU 2 632 845 C1

RU 2 632 845 C1

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

**ООО «Синтез ТНП»**

450029, Россия, Башкортостан, г. Уфа, ул. Юбилейная, 5, тел/факс (347) 240-42-50;
ИНН 0277003925; ОГРН 1020203081854
e-mail: sale@sintez-tnp.ru; сайт: www.sintez-tnp.ru

Исх. 02/11 от 13 декабря 2018 г.

В диссертационный совет Д 212.224.13 при
Санкт-Петербургском горном университете

СПРАВКА

о внедрении в промышленное производство
растворителя асфальтосмолопарафиновых отложений

Настоящая справка дана о том, что в ООО «Синтез ТНП» (г. Уфа, Республика Башкортостан) освоено промышленное производство разработанного и запатентованного химического состава для удаления и растворения асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) с поверхности скважинного оборудования, в резервуарах и нефтесборных коллекторах («Растворитель асфальтосмолопарафиновых отложений» / Рогачев М.К., Хайбуллина К.Ш., Нелькенбаум С.Я., Нелькенбаум К.С. - Патент РФ № 2632845 С1, заявл.18.10.2016, опубл. 10.10.2017, Бюл. №28).

Эффективность данного растворителя АСПО изучалась на кафедре «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» Санкт-Петербургского горного университета аспиранткой Хайбуллиной Мариной Шамильевной под руководством д.т.н., профессора Рогачёва М.К. В их отчёте отмечена более высокая эффективность данного растворителя в сравнении с другими химическими составами для удаления и растворения АСПО с поверхности нефтепромыслового оборудования.

Директор ООО «Синтез ТНП»



С.Я. Нелькенбаум