

ОЧИСТКА УСТЬЯ НЕФТЯНЫХ СКВАЖИН ОТ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ПРОПАН/БУТАНОВОЙ СМЕСИ

В.Ф. Хайрутдинов — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия; ООО Инженерно-внедренческий центр «Инжехим», Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-8137-6450. Эл. почта: kvener@yandex.ru (для переписки)

И.З. Салихов — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID: 0000-0003-4139-1602. Эл. почта: ilfat@tnhi.ru

Ф.М. Гумеров — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-3806-2165. Эл. почта: gum@kstu.ru

Л.Ю. Яруллин — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID: 0000-0003-1371-67214. Эл. почта: yarul.lenar@gmail.com

М.И. Фарахов — ООО Инженерно-внедренческий центр «Инжехим», Казань, Россия. ORCID: 0000-0003-4149-3756. Эл. почта: info@ingehim.ru

©2021 г. Поступила в редакцию 19.06.2021 г. Прошла рецензирование 03.07.2021 г.
Принята к публикации 03.07.2021 г.

Приведены результаты экспериментального исследования характеристик фазовых равновесий для систем «гексадекан—пропан/бутан» и «сера—пропан/бутан». Представлены данные по кинетике экстракционного извлечения углеводородов из асфальтосмолопарафиновых отложений и установлено предпочтительное использование СКФ-экстракционного процесса (в противовес жидкостному) для очистки устья нефтяных скважин.

К л ю ч е в ы е с л о в а: асфальтосмолопарафиновые отложения, нефтяные скважины, экстракция, пропан, бутан, фазовое равновесие, сверхкритический флюид.

ВВЕДЕНИЕ

При добыче парафинистых нефтей образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) является серьезной проблемой, вызывающей снижение производительности системы и эффективности работы насосных установок. АСПО представляют собой сложную углеводородную смесь, включающую асфальтены, смолы, парафины, масла, серу, металлы, растворы солей органических кислот, комплексные соединения, коллоидно-диспергированные минеральные вещества, а также воду и механические примеси [1, 2].

К настоящему времени разработаны и применяются различные методы борьбы с АСПО: механические, тепловые, физические, а также использование различных защитных покрытий [3–6]. Несмотря на большое количество разработанных методов борьбы с отложениями, все они на данный момент, как правило, являются дорогостоящими, малоэффективными и экологически не безопасными.

В настоящей работе предлагается альтернативный способ очистки скважин от АСПО, основанный на использовании сверхкритического флюидного (СКФ) экстракционного процесса.

Наиболее предпочтительными растворителями (экстрагентами) для нефтяной и нефтехимической промышленности являются пропан, бутан и их смеси

[7—10]. Пропан и бутан обладают сродством к углеводородам нефти. Критические параметры пропана и бутана согласно [11] характеризуются следующими значениями: пропан — $T_{кр} = 369,82$ К ($96,67$ °С), $P_{кр} = 4,247$ МПа; бутан — $T_{кр} = 425$ К ($151,85$ °С), $P_{кр} = 3,797$ МПа. Состав использованной пропан/бутановой смеси, мас. %: пропан — 45,8; бутан — 54,2. Критические параметры данной смеси: $T_{кр} = 394,25$ К ($121,10$ °С), $P_{кр} = 4,3$ МПа.

Повышение эффективности экстракционного процесса [12] в части достижения максимального выхода углеводородов и очистки устья нефтяных скважин от АСПО в значительной степени зависит от характеристик фазового равновесия систем «извлекаемая компонента (парафин)—экстрагент».

Как следствие, существует насущная потребность в исследовании часто отсутствующих данных по фазовым равновесиям бинарных систем, включающих основные компоненты АСПО и потенциальные рабочие среды процесса СКФ-экстракции тех же компонентов. Именно этот вопрос и явился основным предметом в термодинамической части настоящего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец АСПО был взят на Оренбургском нефтяном месторождении. Содержание компонентов исследуемого образца, мас. %: парафины — 33,7; асфальтены — 3,9; смолы — 30,55; механические примеси — 3,1; сера — 3,2.

Состав использованной пропан/бутановой смеси, мас. %: пропан — 45,8, бутан — 54,2. Критические параметры данной смеси: $T_{кр} = 394,25$ К ($121,10$ °С), $P_{кр} = 4,3$ МПа.

Индивидуальные компоненты АСПО представлены гексадеканом и серой с чистотой образцов 99 %.

Ранее, в работе [13] было приведено подробное описание экспериментальной установки и методики проведения исследования фазового равновесия «жидкость—пар» бинарных систем с использованием оптической ячейки высокого давления. Описание экспериментальной установки и методики проведения СКФ-экстракционного процесса дается в работе [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе в качестве объекта исследования был выбран углеводород (парафин) гексадекан.

Согласно литературным данным [14] система бинарной «гексадекан — диоксид углерода» имеет I тип фазового поведения (по классификации D.F. Williams) и при температуре 333,15 К критическое давление данной системы составляет около 18,5 МПа [14].

Результаты исследования в рамках настоящей работы представлены на рис. 1. Установлено, что фазовая диаграмма системы «гексадекан — пропан/бутан» также проявляет фазовое поведение I типа. Характеристики фазового равновесия «жидкость — пар» для данных систем по факту представлены лишь бинодалями (кривыми сосуществования), в итоге формирующими некие непрерывные критические кривые. Замена диоксида углерода на пропан/бутановую смесь в термодинамических системах с компонентами АСПО в случае гексадекана, сопровождаемая ростом температуры процесса с 333,15 для CO_2 до 403,00 К, позволяет существенно снизить давление в процессе.

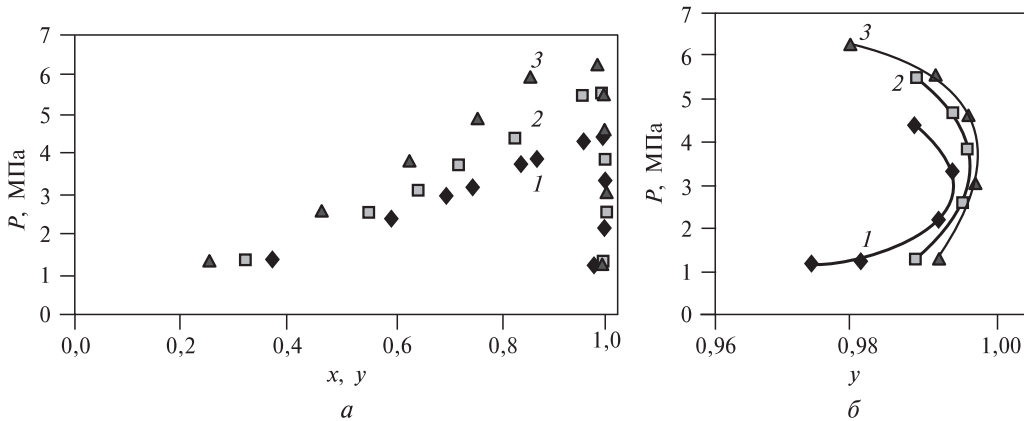


Рис. 1. Фазовое равновесие системы «гексадекан—пропан/бутан»:

a — бинадаль; *б* — паровая ветвь бинадали; *x, y* — концентрации легколетучей компоненты в жидкой (*x*) и паровой (*y*) фазах, мол.д.: 1 — 403 К; 2 — 423 К; 3 — 443 К

Компоненты бинарной системы «пропан/бутан — сера», представленной на рис. 2, обладают слабой взаимной растворимостью; фазовая диаграмма этой системы относится к V типу фазового поведения, для которого характерен разрыв критической линии раствора. Подобное поведение способствует тому, что нежелательная сера остается вне извлекаемого в экстракционном процессе углеводородного экстракта.

На рис. 3 представлен выход углеводородов из АСПО в процессе экстракционного извлечения с использованием различных экстрагентов в жидкофазном и сверхкритическом флюидном состояниях. Для корректности сопоставления возможностей диоксида углерода и пропан/бутановой смеси, использованных в качестве экстрагентов в СКФ-состоянии, приняты единые условия осуществления экстракционных процессов, выраженные в одинаковых значениях приведенных параметров ($\pi = P/P_k = 2,3$; $\tau = T/T_k = 1,12$) согласно закона соответственных состояний.

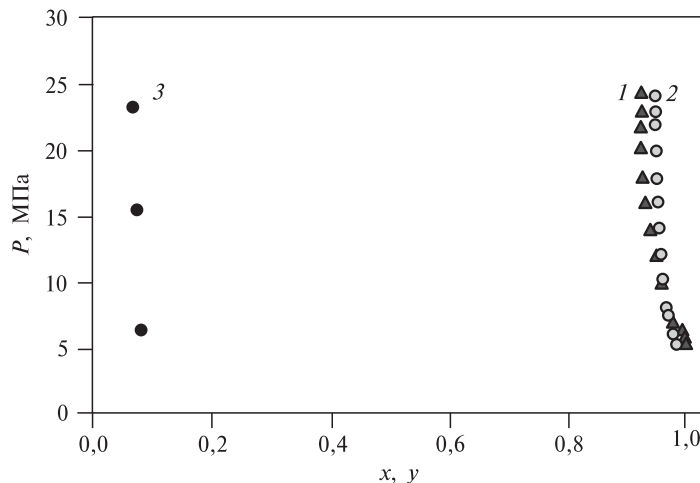


Рис. 2. Фазовое равновесие бинарной системы «пропан/бутан—сера» при различных температурах:

1 — 423 К; 2 — 400 К; 3 — 423 К (жидкая фаза)

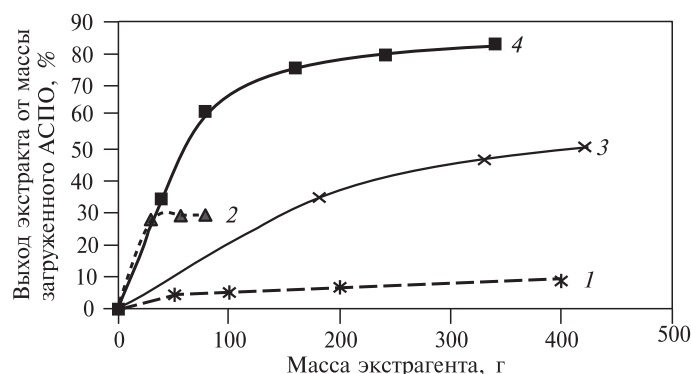


Рис. 3. Выход углеводородов из АСПО в процессе экстракционного извлечения с использованием различных экстрагентов в жидкофазном и сверхкритическом флюидном состояниях:

1 — СК-СО₂ ($T = 308$ К; $P = 16,5$ МПа); 2 — гексан ($T = 373$ К; $P = 4$ МПа); 3 — пропан/бутан в жидком состоянии ($T = 373$ К; $P = 4$ МПа); 4 — СК-пропан/бутан ($T = 403$ К; $P = 10$ МПа)

Из результатов исследования (рис. 3) видно, что эффективность СКФ-экстракционного процесса с пропан/бутановым экстрагентом (кривая 4) превосходит возможности: жидкостного экстракционного процесса с гексаном в 3 раза (кривая 2), жидкостной экстракции с пропан/бутановым экстрагентом (кривая 3) в 2 раза и СК-СО₂ экстракционного процесса в 9 раз (кривая 1), что убедительно подтверждает предпосылки, изложенные выше. Ранее на примере СКФ-экстракционного извлечения материала пропитки (ароматических углеводородов) из отработанных древесных железнодорожных шпал также была показана эффективность замены экстрагента диоксида углерода на пропан/бутановую смесь, обеспечивающая желаемое изменение типа фазового поведения применительно к таким компонентам материала пропитки, как фенол, антрацен и нафталин [15].

СКФ-растворитель/экстрагент, растворяя углеводородную часть АСПО (парафины, ароматические углеводороды и др.), удаляет их из отложений. После обработки СКФ-экстрагентом структура отложений изменяется. Нерастворившиеся части (асфальтены, механические примеси и сера) АСПО после обработки пропан/бутаном представляют собой рыхлый порошок, который легко удаляется продувкой. Воздействие гексана на образец АСПО практически не меняет его структуру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены реализуемость и предпочтительность использования СКФ-экстракционного процесса (в противовес жидкостному) применительно к процессу очистки устья нефтяных скважин от АСПО в тех случаях, когда «растворяемое—экстрагент» представляет собой систему с непрерывной критической кривой.

Таким образом, растворение АСПО сверхкритической пропан/бутановой смесью показало свою эффективность, что, в совокупности с конкурентными преимуществами использования данной смеси для очистки оборудования от отложений, может явиться основой создания энерго- и ресурсосберегающих технологий для нефтедобывающих производств.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10029). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии и наноматериалы ФГБОУ ВО «КНИТУ».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова Л.В., Буров Е.А., Кошелев В.Н. // Нефтегазовое дело. 2011. № 1. С. 268.
2. Персиянцев М.Н. Добыча нефти в осложненных условиях. М.: Недра-Бизнесцентр, 2000. 653 с.
3. Хохлов Н.Г., Вагапов Р.Р., Шагитов З.М., Мустафин А.С. // Нефтяное хозяйство. 2006. № 1. С. 110.
4. Лесин В.И. // Изобретения и рацпредложения в нефтегазовой промышленности. 2001. № 1. С. 18.
5. Марьин В.И., Акчуринов В.А., Демахин А.Г. Химические методы удаления и предотвращения образования АСПО при добыче нефти: аналитический обзор. Саратов: Колледж, 2001. 156 с.
6. Строганов В.М., Турукалов М.Б., Ясьян Ю.П. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 12. С. 25.
7. Khairutdinov V.F., Akhmetzyanov T.R., Gabitov F.R., Zariпов Z.I., Farakhov M.I., Mukhutdinov A.V., Gumerov F.M., Yarullin R.S. // Petrol. Science and Technology. 2016. № 34. P. 372.
8. Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Farakhov M.I., Zariпов Z.I., Akhmetzyanov T.R., Truong H.N. // Petrol. Science and Technology. 2019. № 7. P. 290.
9. Гумеров Ф.М., Фарахов М.И., Хайрутдинов В.Ф., Габитов Р.Ф., Зарипов З.И., Хабриев И.Ш., Ахметзянов Т.Р. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2015. Т. 10. № 2. С. 4.
10. Гумеров Ф.М., Хайрутдинов В.Ф., Ахметзянов Т.Р., Габитов Р.Ф., Зарипов З.И., Фарахов М.И., Мухутдинов А.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2016. Т. 11. № 2. С. 75.
11. Kay W.B. // J. of Chem. Eng. Data. 1970. Vol. 15. No 1. P. 41.
12. Гумеров Ф.М., Хайрутдинов В.Ф., Зарипов З.И. // Теоретич. основы хим. технологии. 2021. Т. 55. № 3. С. 273.
13. Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Zariпов Z.I., Khabriev I.Sh., Akhmetzyanov T.R., Abdulagatov I.M. // J. Chem. Eng. Data. 2020. Vol. 65. P. 3306.
14. King M.B., Kassim K., Bot T.R., Sheldon J.R., Mahmud R.S. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1984. Vol. 88. P. 812.
15. Khairutdinov V.F., Gumerov I.Sh., Gabitov R.F., Farakhov M.I., Gabitov F.R., Zariпов Z.I. // Ecology and Industry of Russia. 2020. Vol. 24. No 9. P. 4.

OIL WELLHEAD CLEANING FROM ASPHALT-RESIN-PARAFFIN DEPOSITS USING SC PROPANE / BUTANE MIXTURE

V.F. Khairutdinov — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia; LLC Engineering and Implementation Center «Inzhekhim», Kazan, Russia; ORCID: 0000-0002-8137-6450. E-mail: kvener@yandex.ru (*for correspondence*)

I.Z. Salikhov — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia; ORCID: 0000-0003-4139-1602. E-mail: ilfat@tnhi.ru

F.M. Gumerov — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia; ORCID: 0000-0002-3806-2165. E-mail: gum@kstu.ru

L.Yu. Yarullin — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia; ORCID: 0000-0003-1371-67214. E-mail: yarul.lenar@gmail.com

M.I. Farakhov — LLC Engineering and Implementation Center «Inzhekhim», Kazan, Russia; ORCID: 0000-0003-4149-3756. E-mail: info@ingehim.ru

The results of an experimental study of the characteristics of phase equilibria for the systems «hexadecane — propane/butane» and «sulfur — propane/butane» are presented. The data on the kinetics of extraction of hydrocarbons from asphalt-resin-paraffin deposits are presented. It has been established that it is preferable to use the SCF-extraction process (as opposed to the liquid one) in relation to the process of cleaning the wellhead of oil wells from asphalt-resin-paraffin deposits.

Key words: asphalt-resin-paraffin deposits, oil wells, extraction, propane, butane, phase equilibrium, supercritical fluid.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Russian Scientific Found, Project number 19-73-10029.

The study was carried out using the equipment of the Center for Collective Use «Nanomaterials and Nanotechnology» of the Kazan National Research Technological University.

REFERENCES

1. *Ivanova L.V., Burov E.A., Koshelev V.N.* // Neftegazovoe delo [Oil and gas business]. 2011. No 1. P. 268.
 2. *Persijancev M.N.* // Oil production in complicated conditions. M.: Nedra, 2000. 653 p.
 3. *Khokhlov N.G., Vagapov R.R., Shagitov Z.M., Mustafin A.S.* // Oil industry. 2006. No 1. P. 110.
 4. *Lesin V.I.* // Inventions and rationalization proposals in the oil and gas industry. 2001. No 1. P. 18.
 5. *Maryin V.I., Akchurin V.A., Demakhin A.G.* Chemical methods for removing and preventing the formation of ARPD during oil production: an analytical review. Saratov: College, 2001. 156 p.
 6. *Stroganov V.M., Turukalov M.B., Yasyan Yu.P.* // Oil refining and petrochemistry. 2006. No 12. P. 25.
 7. *Khairutdinov V.F., Akhmetzyanov T.R., Gabitov F.R., Zari pov Z.I., Farakhov M.I., Mukhutdinov A.V., Gumerov F.M., Yarullin R.S.* // Petrol. Science and Technology. 2016. No 34. P. 372.
 8. *Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Farakhov M.I., Zari pov Z.I., Akhmetzyanov T.R., Truong H.N.* // Petrol. Science and Technology. 2019. No 37. P. 290.
 9. *Gumerov F.M., Farakhov M.I., Khayrutdinov V.F., Gabitov R.F., Zari pov Z.I., Khabriyev I.Sh., Akhmetzyanov T.R.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. Vol. 10. No 7. P. 1053.
 10. *Gumerov F.M., Khairutdinov V.F., Akhmetzyanov T.R., Gabitov F.R., Zari pov Z.I., Farakhov M.I., Mukhutdinov A.V.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. Vol. 11. № 7. P. 1103.
 11. *Kay W.B.* // J. of Chem. Eng. Data. 1970. Vol. 15. No 1. P. 41.
 12. *Gumerov F.M., Khairutdinov V.F., Zari pov Z.I.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V.55. № 3. P. 348.
 12. *Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Zari pov Z.I., Khabriev I.Sh., Akhmetzyanov T.R., Abdulagatov I.M.* // J. Chem. Eng. Data. 2020. Vol. 65. P. 3306.
 13. *King M.B., Kassim K., Bot T.R., Sheldon J.R., Mahmud R.S.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 812.
 14. *Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Zari pov Z.I., Khabriyev I.S., Yarullin L.Yu., Abdulagatov I.M.* // J. Supercritical Fluids. 2020. Vol. 156. P. 1.
 15. *Khairutdinov V.F., Gumerov I.Sh., Gabitov R.F., Farakhov M.I., Gabitov F.R., Zari pov Z.I.* // Ecology and Industry of Russia. 2020. Vol. 24. No 9. P. 4.
-
-