

АСПО

Природа так обо всем позаботилась,
что повсюду ты находишь, чему поучиться.

Леонардо да Винчи

Общая характеристика отложений

АСПО в целом представляют собой тёмно-коричневую или чёрную твёрдую или густую мазеобразную массу высокой вязкости, которая при повышении температуры снижается незначительно.

Химический состав асфальтосмолопарафиновых отложений может изменяться в широких пределах и зависит от происхождения, возраста, свойств и состава добываемой нефти и ряда других факторов – геологических, геотехнических, термобарических, гидродинамических; свойств пластовых флюидов и условий разработки и эксплуатации месторождений.



Накопление АСПО в проточной части нефтепромыслового оборудования и на внутренней поверхности труб приводит к снижению производительности системы, снижению длительности работы скважин и эффективности работы насосных установок. АСПО представляют собой высокодисперсные суспензии кристаллов парафино-нафтеновых углеводородов, асфальтенов и минеральных примесей в маслах и смолах. Эти суспензии в объеме имеют свойства твердых аморфных тел, которые, откладываясь в призабойной зоне пласта, на нефтепромысловом оборудовании и в трубах.

В АСПО концентрируются: полярные природные поверхностно-активные вещества (ПАВ) и эмульгаторы нефтей, повышающие прочность их сцепления с металлическими поверхностями и облегчающие проникновение вглубь зазоров, трещин и щелей на поверхностях деталей; продукты коррозии и механического износа деталей; мелкие частицы горных пород; вода.

Многие отечественные исследователи полагают, что основным отличием асфальтенов от других групп соединений входящих в состав АСПО, является обязательное наличие свободного радикала исключающего возможность существования этих соединений в нефти в несвязанном виде. В то время как характерной особенностью структуры нефтяных смол считается наличие кислородных мостиков между ароматическими кольцами.

В зависимости от содержания различных групп соединений АСПО делят на три класса:

асфальтовый

$$\left(\frac{C_{\text{парафино-нафтенов}}}{(C_{\text{асфальтенов}} + C_{\text{смола}})} \right) < 1;$$

парафиновый

$$\left(\frac{C_{\text{парафино-нафтенов}}}{(C_{\text{асфальтенов}} + C_{\text{смола}})} \right) > 1;$$

смешанный

$$\left(\frac{C_{\text{парафино-нафтенов}}}{(C_{\text{асфальтенов}} + C_{\text{смола}})} \right) \approx 1,$$

где С - концентрация веществ в АСПО
в % масс.

Разделение АСПО на типы и виды

Тип АСПО	Подтип АСПО (вид)	Отношение содержания парафинов (П) к сумме смол (С) и асфальтенов (А) $P / (C+A)$	Содержание механических примесей, %
Асфальтеновый (А)	А1	< 0.9	< 0.2
	А2	< 0.9	0.2-0.5
	А3	< 0.9	> 0.5
Смешанный (С)	С1	0.9 – 1.1	< 0.2
	С2	0.9 – 1.1	0.2 – 0.5
	С3	0.9 – 1.1	> 0.5
Парафиновый (П)	П1	> 1.1	< 0.2
	П2	> 1.1	0.2 – 0.5
	П3	> 1.1	> 0.5

«Парафиновые» АСПО, это такие, в которых парафинов содержится **значительно больше, чем асфальтенов**. Если же основными тяжелыми компонентами АСПО являются **асфальтены**, а не парафины, следует говорить об **«асфальтеновых» АСПО**.

В зависимости от содержания парафина нефти разделяются на:

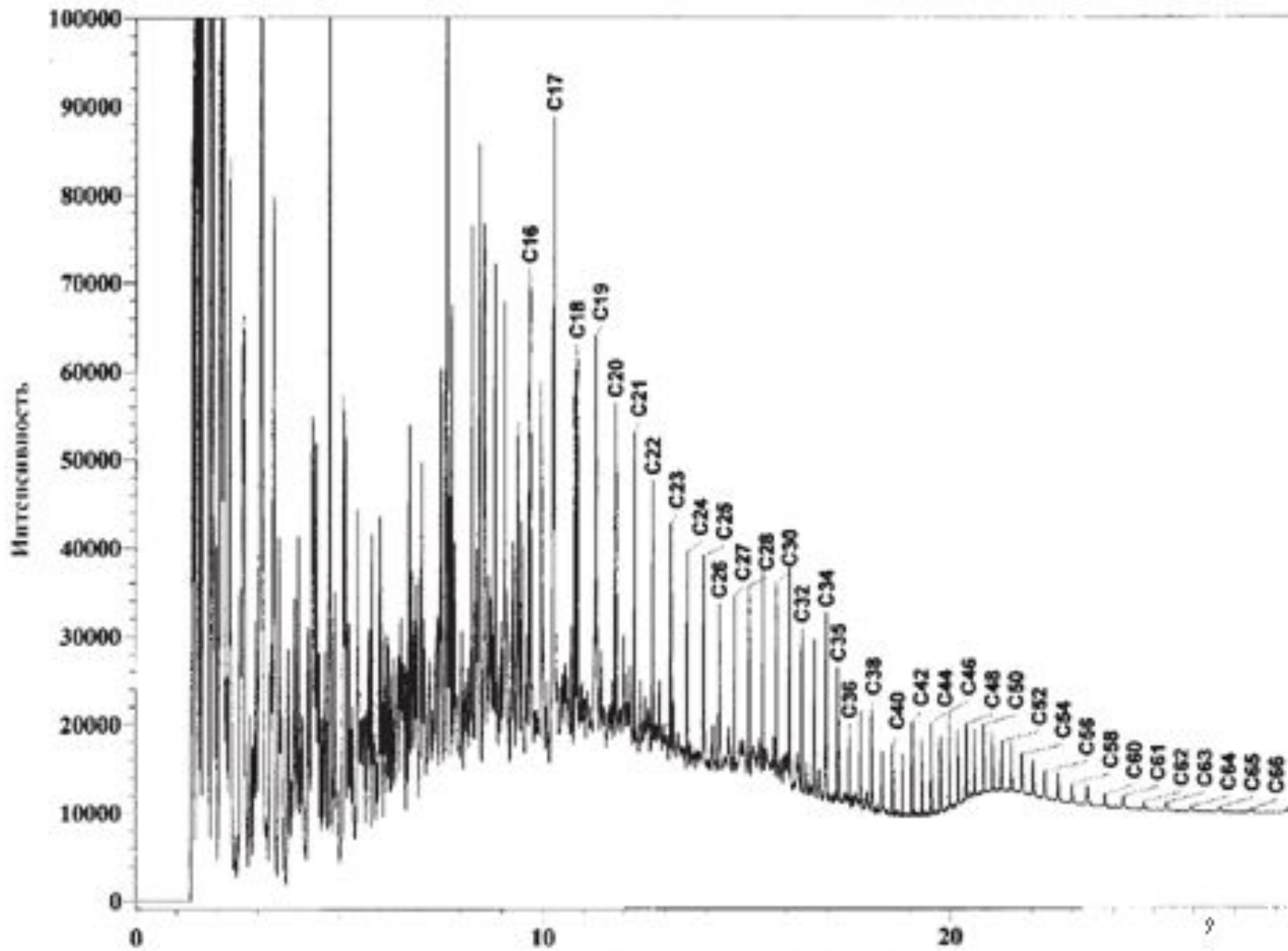
парафинистые (более 2% парафина),
слабопарафинистые (от 1 до 2% парафина)
и беспарафинистые (менее 1% парафина).

АСПО растворяются в нефти при температуре выше температуры их плавления (52°C), а при низкой температуре выпадают из нефти. При температуре ниже 10°C происходит полное выпадение парафина из нефти

Содержащиеся в нефти парафины могут выделяться из нее кристаллизацией при температуре, ниже определенной, – *температуре начала кристаллизации парафинов ТНКП.*

ТНКП зависит от химического состава нефти и от молекулярной массы растворенных в этой нефти парафинов.

Когда температура нефти становится ниже ТНКП, первыми начинают кристаллизоваться парафины с более высокой молекулярной массой, т.е. *церезины*. Кристаллы, образованные из нафтеновых углеводородов, называются *микрочисталлическим парафином*. Кристаллы, образованные из нормальных алканов *C16–C40*, называются *кристаллическим парафином* – спирально растущие кристаллы размером около 15 мкм.



При дальнейшем (ниже ТНКП) понижении температуры нефти кристаллизуются как церезины, так и парафины С16–С40, кристаллы увеличиваются в размерах, увеличивается также их количество и образуется так называемая сетка, состоящая из кристаллов парафинов разных размеров, сцепленных между собой. Эта сетка «армирует» нефть: нефть становится вязкой, а затем гелеподобной. При определенной температуре нефть, в достаточной степени армированная парафиновой сеткой, «застывает» и перестает течь.

Определение температуры застывания по ГОСТ 20287–91: *после предварительного нагревания образца испытуемого нефтепродукта его охлаждают с заданной скоростью до температуры, при которой образец остается неподвижным; указанную температуру принимают за температуру застывания. Температуру текучести определяет как наиболее низкую температуру, при которой наблюдается движение нефтепродуктов в условиях испытания по ГОСТ 20287–91. Нефть перестает течь при температуре на 3 °С ниже температуры текучести.*

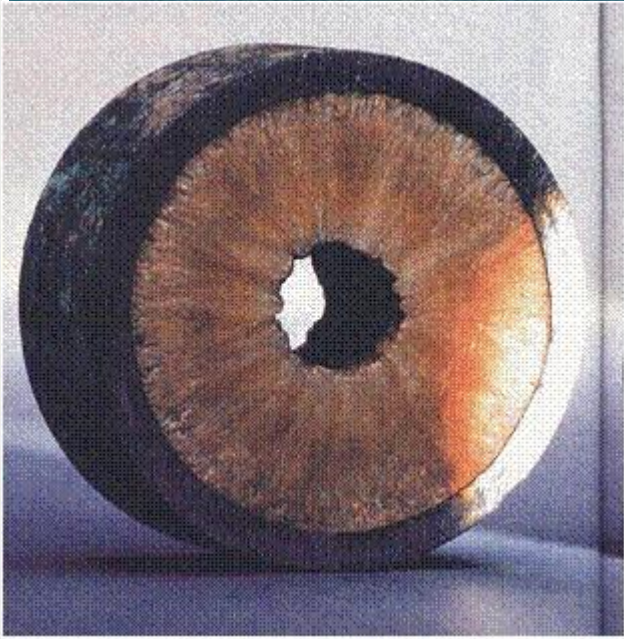
ТНКП, как правило, измеряют в образцах (пробах) нефти, отобранных из поверхностного оборудования: устья скважин, трубопроводы, аппараты подготовки нефти и др., а измерения производят при атмосферном давлении. Если АСПО уже выделились в добывающей скважине, то химический состав поверхностной нефти будет отличаться от химического состава той же нефти, находящейся в скважине (в том числе и по парафинам: в поверхностной нефти концентрация парафинов будет меньше). Кроме того, нефть в скважинах находится под давлением газовой фазы, а ТНКП измеряют в дегазированной нефти. Поэтому ТНКП, даже если ее измерили в образце нефти, отобранном на устье скважины, будет, скорее всего, ниже той температуры, при которой парафины могут выделяться в скважине.

Справедливо следующее утверждение: если нефть парафинистая, то АСПО будут образовываться в нефтепромысловой системе и, в первую очередь, в добывающих скважинах; если нефть малопарафинистая, то это не означает, что в нефтепромысловой системе не будет происходить интенсивного образования АСПО.

Для асфальтенов это утверждение несправедливо: часто нефти, содержащие значительное количество асфальтенов (до 6 %), являются стабильными по асфальтенам, в то же время асфальтены могут интенсивно выделяться из нефти, в которой их концентрация составляет 0,5–2,0 %.

Стабильность нефти по асфальтенам – свойство нефти удерживать в себе асфальтены без их флокуляции и осаждения. Флокуляция (агрегирование) асфальтенов – соединение частиц, коллоидно-растворенных в нефти асфальтенов, в видимые массы, которые могут (но не обязательно) выпасть в осадок.

Большинство исследователей согласны тем, что парафинизация скважин напрямую зависит от химического состава выпадающих веществ, поэтому конечной целью исследования всех, вышеописанных физико-химических свойств АСПО, является точная характеристика веществ, входящих в состав АСПО, а через это, и способность прогнозировать уровень парафинизации технологического оборудования, что является одной из важнейших задач на нефтепромысле.





Механизм формирования АСПО

Существуют различные теории и модели, позволяющие описывать выпадение АСПО. Достаточная теоретизация данного процесса необходима для адекватного его моделирования, конечной целью которого является прогнозирование выпадения АСПО на различных участках технологического оборудования.

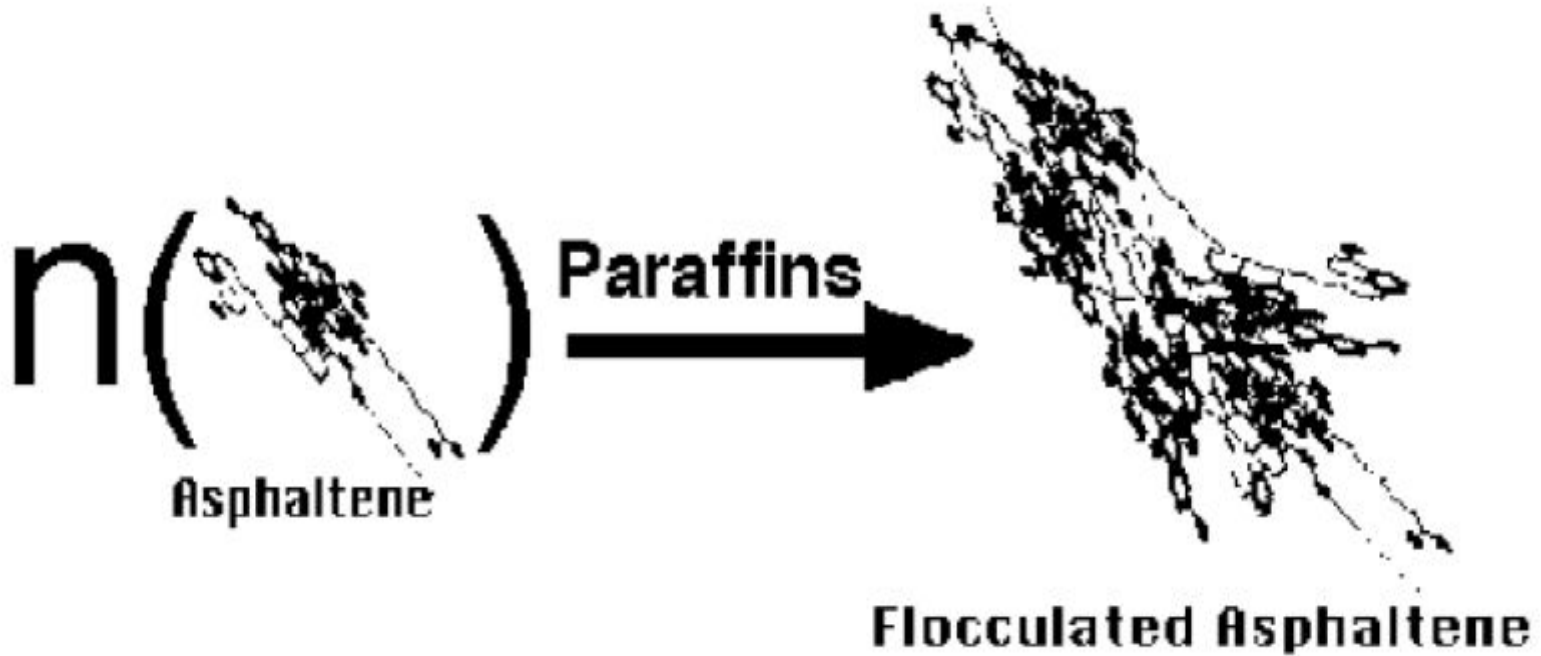
В целом, теории парафинизации делятся на три типа. Первая, наиболее распространенная теория, объясняет выпадения АСПО с точки зрения температуры кристаллизации твердых парафино-нафтеновых углеводородов (кристаллизационный, дендритный механизм).

Содержащиеся в нефти парафины могут выделяться из нее кристаллизацией при температуре, ниже определенной, – *температуре начала кристаллизации парафинов ТНКП.*

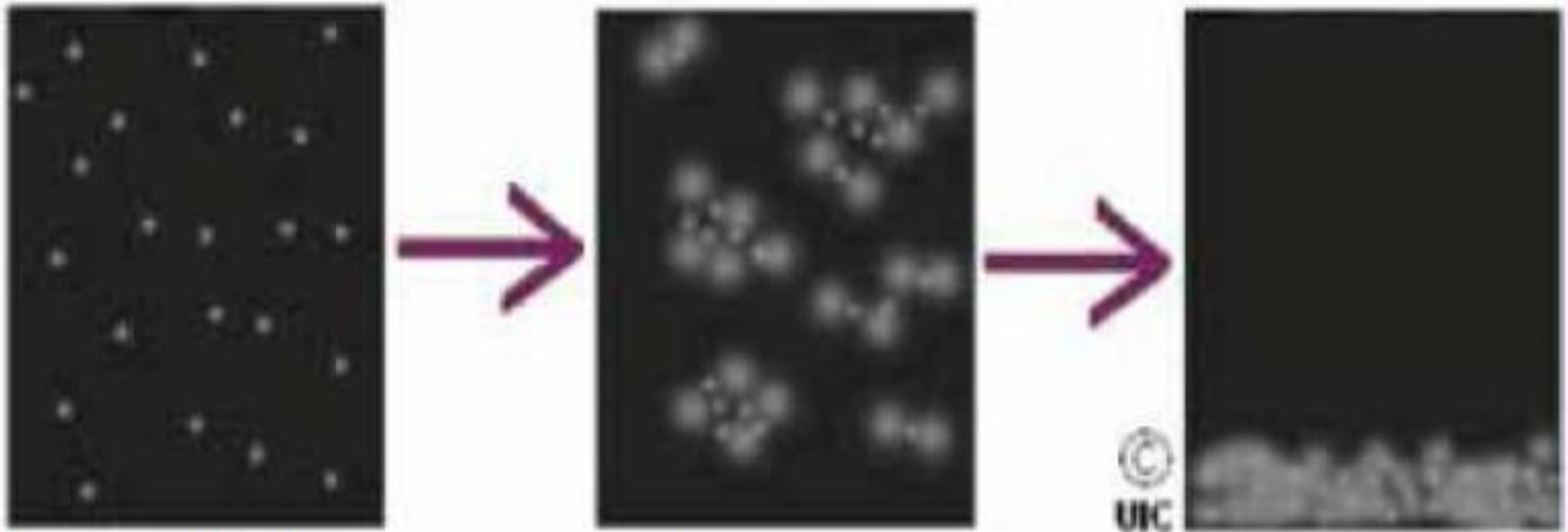
ТНКП зависит от химического состава нефти и от молекулярной массы растворенных в этой нефти парафинов.

Моделирование процесса осуществляется путем решения уравнения теплового баланса, применительно к исследуемому участку скважины или трубы. Эта теория не учитывает таких определяющих факторов как адгезия, адсорбция, взаимодействие молекул ПАВ, неполярных молекул и т. д.

Вторая теория, принимает во внимание существенное влияние смолисто-асфальтовых веществ на процесс выпадения АСПО. В качестве эмпирической характеристики нефти обычно принимается соотношение смол, асфальтенов и парафино-нафтеновых углеводородов. При этом, рост кристаллов АСПО объясняется сложным сочетанием процессов коагуляции, агрегации и мицеллообразования парафино-нафтеновых углеводородов и асфальтенов



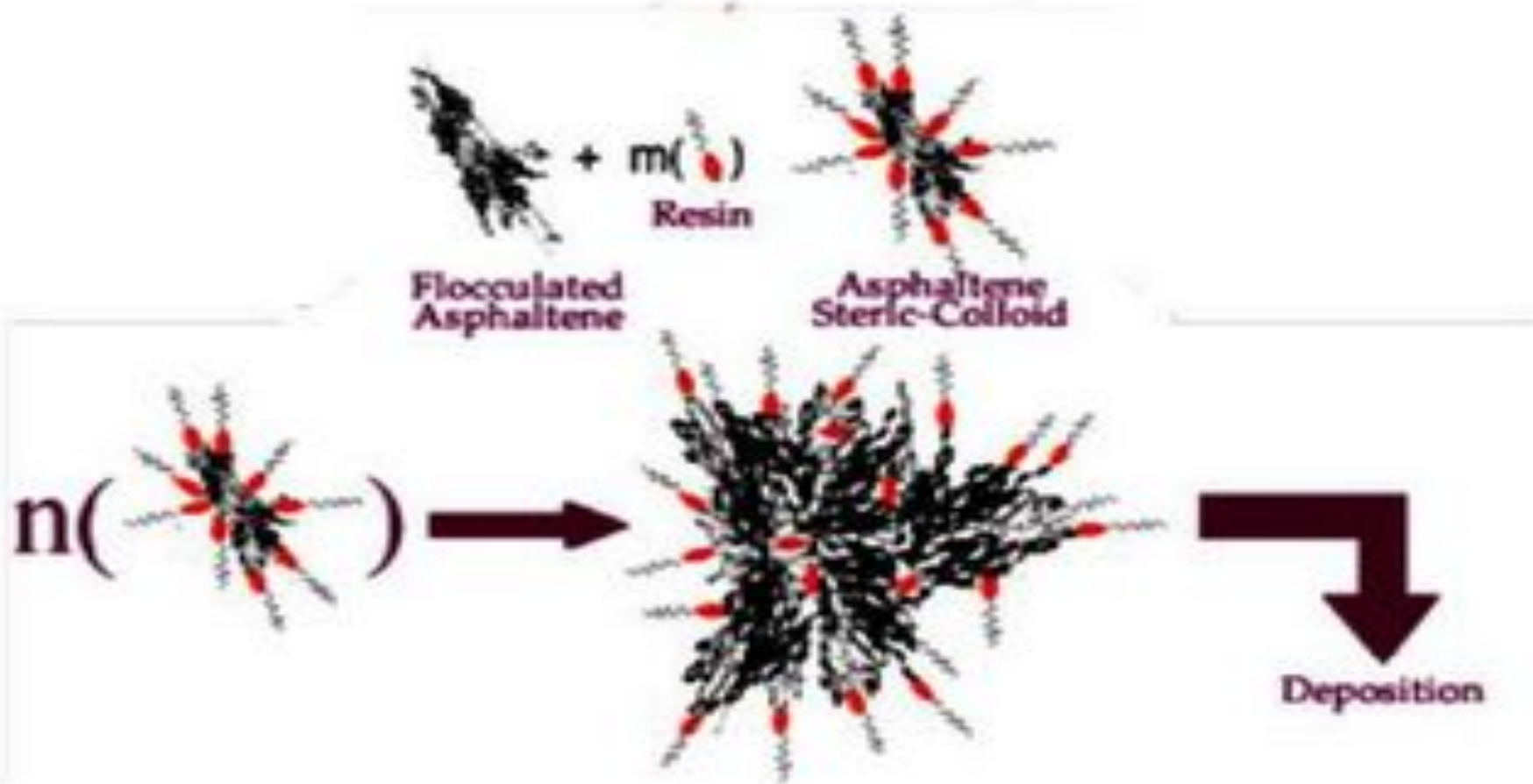
Процесс флокуляции асфальтенов в среде насыщенной парафино-нафтенами.



Роль коагулянтов и флокулянтов в осаждении
взвешенных частиц

Как показано многими исследователями, нейтральные и кислые смолы в нефтях способны как ингибировать, так и промотировать процесс парафинообразования путем образования стерического коллоида с асфальтенами.

Все эти процессы влияют на вязкость перекачиваемой жидкости, по снижению которой определяется эффективность тех или иных мер по предотвращению АСПО. Математические модели, основанные на использовании таких эмпирических характеристик более адекватны и применимы. *Однако процесс выпадения АСПО связан не только со взаимодействием внутри перекачиваемой жидкости, но объясняется и взаимодействием жидкость-металл с последующей агрегацией и нарастанием слоя.* Именно это взаимодействие в маловязких нефтях при температурах 20-90 °С, не учитывается в таких моделях, а следовательно их адекватность не достаточна.



Образование стерического коллоида из асфальтеновых ассоциатов в присутствии достаточного количества смол и парафино-нафтеновых углеводородов.

Третья теория описывает механизм формирования АСПО с учетом большинства возможных влияющих факторов. К таким факторам различные исследователи относят:

- температурный фон в связи с индивидуальными температурами кристаллизации парафино-нафтяных углеводородов;
- обводненность нефти;
- интенсивное газовыделение;
- изменение скорости движения газожидкостной смеси и отдельных компонентов;

- состав углеводородов в каждой фазе смеси;
- соотношение объемов фаз;
- состояние поверхности труб;
- электризация нефтяного потока.

Каждый из этих факторов в большей или меньшей степени оказывает влияние на выпадение АСПО, но проблема заключается и в наложении влияний различных факторов друг на друга и в их взаимосвязи.

Условия формирования АСПО в скважине:

- наличие в нефти высокомолекулярных соединений УВ и в первую очередь метанового ряда (парафинов);
- снижение пластового давления до давления насыщения;
- снижение температуры потока до значений, при которых происходит выделение твердой фазы из нефти;
- наличие подложки с пониженной температурой, на которой кристаллизуются высокомолекулярные УВ с достаточно прочным сцеплением их с поверхностью, исключающим возможность срыва отложений потоком газожидкостной смеси или нефти при заданном технологическом режиме.

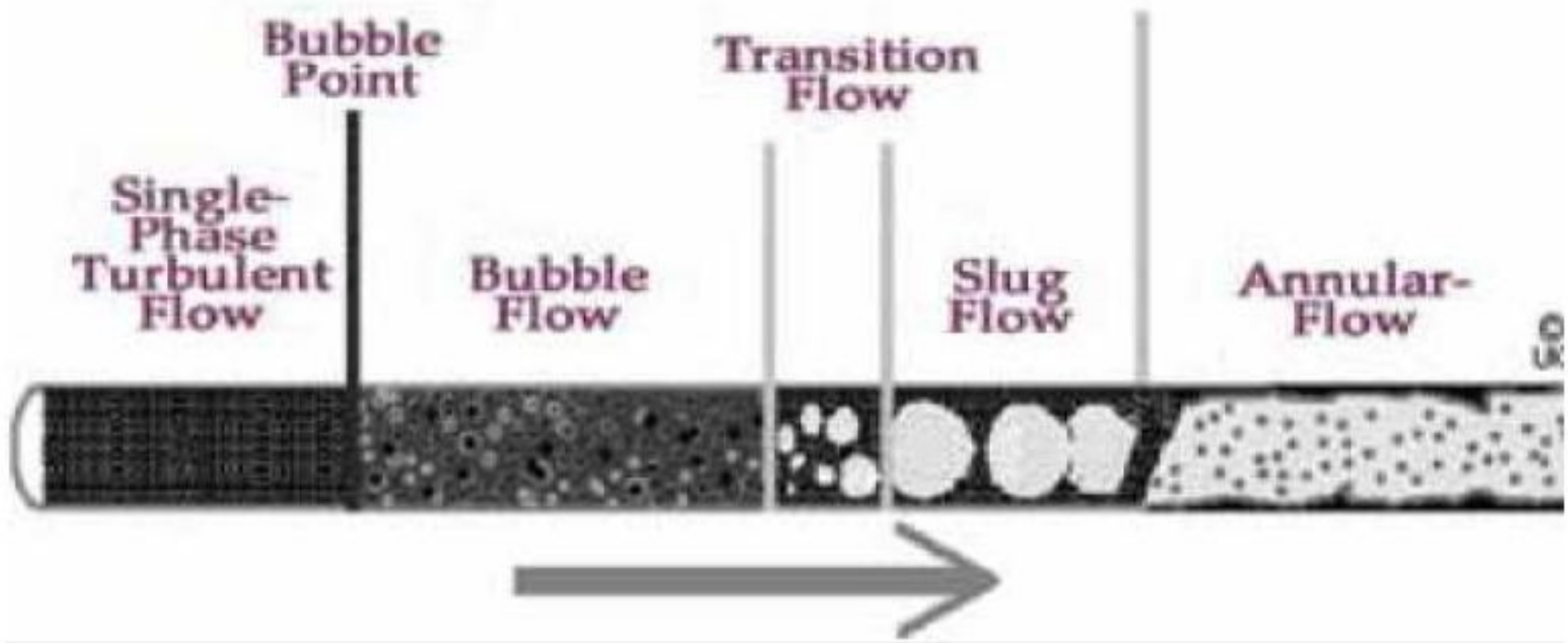
Влияние давления на забое и в стволе скважины

В случае, когда забойное давление меньше давления насыщения нефти газом, равновесное состояние системы нарушается, вследствие чего увеличивается объем газовой фазы, а жидкая фаза становится нестабильной. Это приводит к выделению из нее парафинов. При этом нарушение равновесного состояния происходит в пласте и выпадение парафина возможно как в пласте, так и в скважине, начиная от забоя

При насосном способе эксплуатации давление на приеме насоса меньше, чем давление насыщения нефти газом. Это может привести к выпадению парафина в приемной части насоса и на стенках эксплуатационной колонны. В колонне насосно-компрессорных труб (НКТ) образуются две зоны. Первая – выкидная часть насоса: здесь давление резко возрастает и становится больше давления насыщения. Вероятность отложения в этом интервале минимальна. Вторая – зона снижения давления до давления насыщения и ниже, здесь начинается интенсивное выделение парафина. В фонтанных скважинах, при поддержании давления у башмака равным давлению насыщения, выпадения парафина следует ожидать в колонне НКТ. Как показывает практика, основными местами образования отложений парафина являются: скважинные насосы, насосно-компрессорные трубы, выкидные линии от скважин, резервуары промысловых сборных пунктов. Наиболее интенсивно парафин откладывается на внутренней поверхности подъемных труб скважин.

Скорость потока

Как показали исследования, в начале интенсивность отложений растет с увеличением скорости за счет увеличения массового переноса, а затем снижается, поскольку возрастают касательные напряжения, повышающие прочность сцепления парафина с поверхностью оборудования.



single-phase turbulent flow - однофазный турбулентный поток;
 bubble flow - пузырьковое течение;
 transition flow – переходное течение;
 slug flow - пробковое течение;
 annular flow - кольцевое течение

Влияние снижения скорости газожидкостной смеси на интенсивность парафинизации

Газовый фактор и сам процесс выделения газа при снижении давления. С выделением и расширением газа понижается температура, а присутствие газа в потоке усиливает массообмен, в результате доля парафиновых углеводородов, кристаллизирующихся на поверхности оборудования, существенно возрастает.

Наличие механических примесей, являющихся активными центрами кристаллизации, может привести к уменьшению интенсивности отложения парафина за счет снижения состояния перенасыщения нефти последним и увеличение его доли кристаллизации в объеме.

Состояние поверхности оборудования (подложки) оказывает существенное влияние на прочность отложений, в частности, полярность материала подложки и качество поверхности (гладкость). Чем выше значение полярности материала и ее гладкость, глянцевитость (чистота обработки), тем меньше адгезия, а следовательно, при меньших скоростях потока будут срываться парафиновые образования с таких поверхностей.

Обводненность продукции скважины. Она оказывает двойное действие. Вначале при малом содержании воды в нефти и прочих равных условиях наблюдается некоторое повышение интенсивности отложений парафина, а затем с увеличением доли воды в потоке интенсивность снижается как за счет повышения температуры потока (теплоемкость воды в 1,6... 1,8 раза больше нефти), так и за счет обращения фаз, при котором ухудшается контакт нефти с поверхностью оборудования.

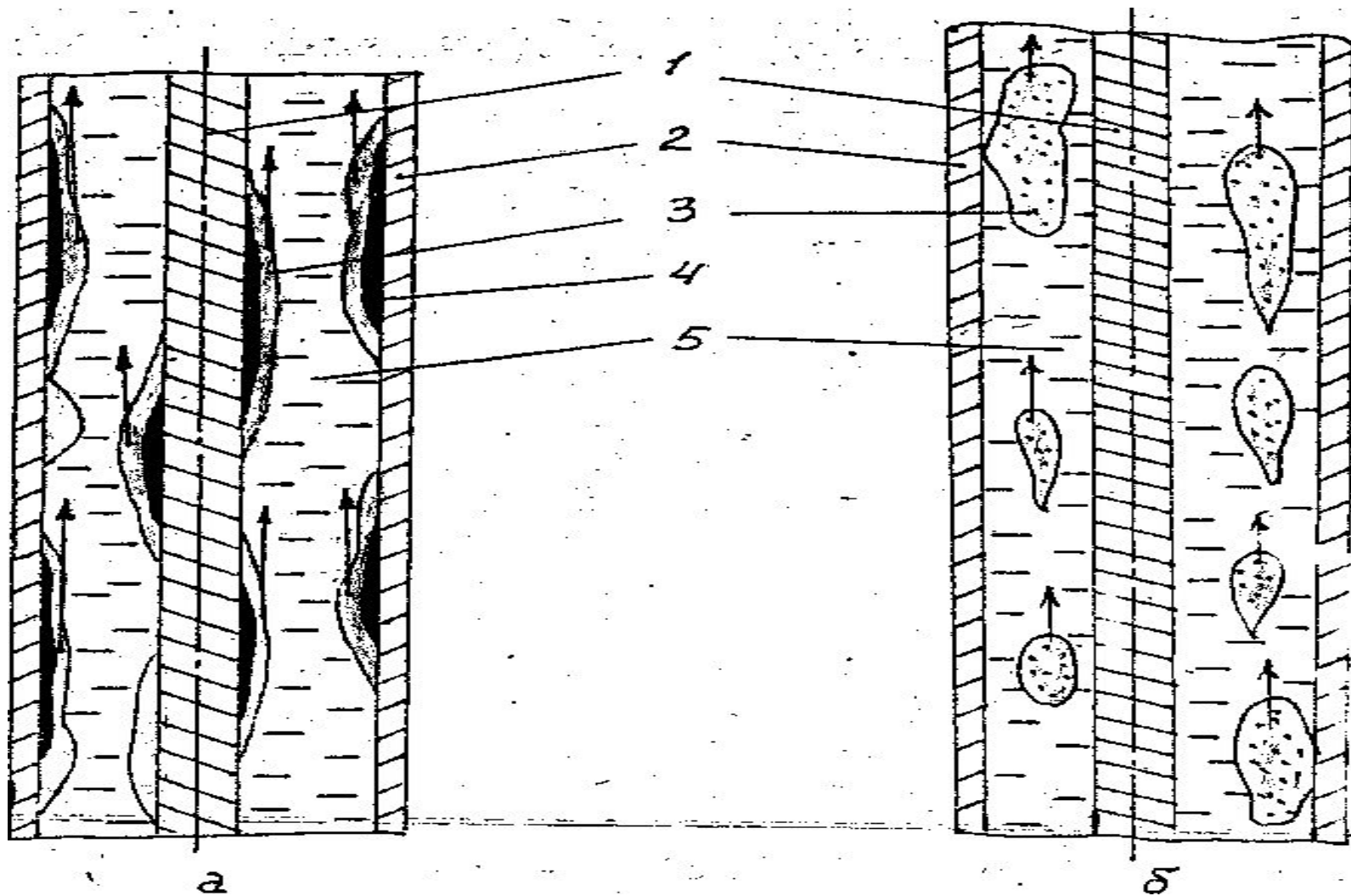


Рис. Схема движения нефти в полости НКТ при высокой обводненности продукции

а) поверхность металла гидрофобная; б) поверхность гидрофильная;
 1 — штанга, 2-НКТ, 3 — нефть, 4-АСПО, 5 — вода.

При обводненности продукции более 80-85% нефть в виде отдельного компонента всплывает в воде, заполняющей полость подъемных труб. Поскольку поверхности НКТ и штанг, как правило, гидрофобны (лучше смачиваются нефтью), нефть обволакивает металлическую поверхность труб и штанг. В этом случае даже при очень высокой обводненности на металлической поверхности всегда будут АСПО, что и наблюдается на практике. АСПО не образуются на поверхности труб только при наличии гидрофильной ее природы, при этом нефть будет всплывать не по периферии, а в центре, находясь как бы в водяной оболочке. Из этого следует важный практический вывод: предотвращение выпадения парафина с помощью гидрофилизации поверхности НКТ и штанг. В данном направлении можно выделить два способа гидрофилизации поверхности металла:

- 1) нанесение жидких гидрофилизирующих полимерных составов;
- 2) футерование труб и штанг твердыми покрытиями.