

РАЗРАБОТКА И ЭКСПЛУАТАЦИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

УДК: 622.245.544

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ПОВЫШЕНИЯ ПРОДУКТИВНОСТИ СКВАЖИН МЕТОДОМ ОБРАБОТКИ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ ПЛАСТА ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

© В.Ф. Калинин

АО «Нижне-Волжский научно-исследовательский институт геологии и геофизики», г. Саратов

DOI:10.24412/1997-8316-2023-110-48-62

Аннотация: представлены физико-химические основы механизма формирования и разрушения асфальтено-смолистых и парафиновых отложений при добыче нефти. Показано, что выбор композиции реагентов для эффективного разрушения и ликвидации данных отложений должен соответствовать его составу. Доказана высокая эффективность применения физико-химических методов повышения продуктивности скважин с помощью органических растворителей на месторождениях Саратовского Поволжья и в других нефтесыскающих районах.

Ключевые слова: физико-химические основы, призабойная зона пласта, температура насыщения, давление насыщения, органические растворители, продуктивность скважин, эффективность.

E-mail: nedra.nvniigg@rusgeology.ru

PHYSICAL AND CHEMICAL BASES AND CHARACTERISTIC FEATURES OF THE MECHANISM FOR INCREASING THE PRODUCTIVITY OF WELLS BY TREATING THE BOTTOMHOLE FORMATION ZONE WITH ORGANIC SOLVENTS

© V. Kalinin

Nizhne-Volzhsky Research Institute of Geology and Geophysics JSC, Saratov

Abstract: the physical and chemical bases of the mechanism of formation and destruction of asphaltene-resinous and paraffin deposits during oil production are presented. It is shown that the choice of the composition of reagents for the effective destruction and elimination of these deposits should correspond to its content. The high efficiency of the use of physical and chemical methods for increasing the productivity of wells with the help of organic solvents in the fields of the Saratov Volga region and in other oil-producing regions has been proven.

Keywords: physical and chemical bases, bottomhole formation zone, saturation temperature, saturation pressure, organic solvents, well productivity, efficiency.

При разработке нефтяных месторождений с применением методов повышения нефтеотдачи пластов, а также при вскрытии пластов в процессе бурения скважин или их эксплуатации происходит изменение сложившихся в призабойной зоне пласта (ПЗП) термодинамических условий (снижение пластового давления и температуры). В определенных обстановках при снижении давления и температуры в ПЗП ниже температуры насыщения это может привести к осаждению в ней асфальтено-смолистых и парафиновых отложений (АСПО), к снижению её проницаемости и продуктивности скважин. Характерно, что наличие АСПО в нефти не всегда сопровождается осаждением их в пустотном пространстве пласта и возникновением осложнений при добыче нефти, поскольку оно зависит от разницы пластовой температуры и температуры насыщения нефти АСПО. При этом чем меньше насыщенность нефти асфальтено-смолистыми и парафиновыми отложениями, тем больше разность между пластовой температурой и температурой насыщения (табл. 1).

Так, например, тяжёлые, высоковязкие нефти, содержащие большое количество ас-

фальтенов, смол, парафинов, жирных и нафтеновых кислот, обычно сохраняют свою стабильность и не вызывают проблем при добыче. При разработке нефтяных месторождений, содержащих менее вязкие нефти с меньшим содержанием высоковязких компонентов (асфальтенов, смол, парафинов и др.), находящихся при пластовом давлении выше давления насыщения, возникают проблемы, связанные с осаждением и выпадением АСПО в призабойной зоне пласта с пониженными термобарическими условиями. Поскольку предотвратить охлаждение ПЗП и осаждение в ней АСПО в процессе проведения технологических мероприятий невозможно, то с целью исключения их негативного влияния на продуктивность скважин применяются различного рода реагенты для удаления АСПО из призабойной зоны пласта, резко отличающиеся по механизму разрушающего воздействия на АСПО и их эффективности.

Проблема эффективной борьбы с АСПО осложняется их весьма разнообразным составом, а также содержанием в них асфальтенов, смол, парафинов и других компонентов. Очевидно, что в таких условиях часто удается достичь весьма высокой эффектив-

Таблица 1.
Характеристика пластовой температуры, температуры насыщения нефти АСПО и содержания АСПО в нефти [6]

№ п/п	Месторождения	Пластовая температура, °С	Температура насыщения, °С	Содержание АСПО в дегазированной нефти, %
1	Узень	65	59-65	до 26
2	Битковское	48-52	42-45	10-15
3	Бавлинское девон угленосная свита	35-40	28	3-4
		21	12	—
4	Ромашкинское девон угленосная свита	35-38	18-22	4,5
		20	14	4,4
5	Долинское	50-85	35	7-10
6	Жетыбай	80-100	52-57	20
7	Марково	35	менее 5	следы
8	Усть-Балыкское	80	29	—
9	Тетеревское	80	34	—

ности применения реагентов для удаления АСПО и повышения продуктивности скважин лишь путем целенаправленного выбора их в соответствии с физико-химическими свойствами нефти [1-11].

В качестве реагентов для очистки ПЗП от асфальтено-смолистых и парафиновых отложений применяют различные реагенты-растворители АСПО, различающиеся по своей эффективности, стабильности действия в течение длительного времени и возможности использования незначительного их количества для достижения эффекта. Эффективность их применения зависит как от оптимального выбора типа реагентов, исходя из состава АСПО и его физико-химических свойств, так и от технико-технологических особенностей проведения самого процесса обработки скважин.

Учитывая, что в настоящее время разработано большое количество разнообразных реагентов, отличающихся по своей эффективности и механизму их физико-химического воздействия на АСПО, выбор наиболее эффективных осуществляется на основе предварительных лабораторных исследований по разработке технологии их устранения.

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА И УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АСПО В ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЕ ПЛАСТА

Нефтяные месторождения, содержащие асфальтено-смолистые и парафиновые вещества (АСВ), широко распространены во всех нефтедобывающих регионах мира. Естественно ожидать, что содержание таких веществ, химический состав и фазовое состояние, а также условия для их осаждения в пласте и масштабы вредного влияния на фильтрационную характеристику пласта зависят как от свойств нефти, так и от термобарических условий продуктивных пластов и глубины их залегания.

Вполне очевидно, что исследование механизма образования, состава и свойств АСПО позволяет научно обоснованно вы-

брать стратегию борьбы с их негативными последствиями при добыче нефти.

Механизм осаждения асфальтено-смолистых и парафиновых отложений довольно сложен, и начало их осаждения наступает в тот момент, когда пластовое давление в ПЗП снижается ниже давления насыщения нефти газом, а из нефти начинают выделяться газообразные легкокипящие алифатические углеводороды. Это приводит к ухудшению растворимости тугоплавких высокомолекулярных парафиновых углеводородов и выпадению их в ПЗП.

Вместе с тем одной из главных причин осаждения асфальтено-смолистых и парафиновых отложений в ПЗП является снижение пластовой температуры ниже температуры насыщения нефти данными веществами [6]. Поскольку фазовое состояние асфальтенов, смол, парафинов и других основных компонентов, из которых образуются АСПО, зависит от термобарических условий образования и осаждения, а также их адсорбционной активности, то процесс образования АСПО развивается по мере снижения пластового давления и температуры в ПЗП.

Опасность образования и выпадения АСПО в призабойной зоне пласта возрастает по мере увеличения депрессии на пласт, а они особенно велики при эксплуатации скважин, вскрывших низкопроницаемые коллекторы, насыщенные нефтью с высоким содержанием асфальтено-смолистых и парафиновых веществ. Подобные явления возникают при освоении скважин, законченных бурением, когда проницаемость ПЗП низкая, по сравнению с удаленной зоной пласта. Для получения интенсивного притока из пласта нередко создают форсированные режимы эксплуатации скважин с помощью электроцентробежных насосов большой производительности, создающих высокие депрессии на пласт.

Образование и выпадение в осадок АСПО происходит в определенной последовательности, что приводит к наслоению

одних компонентов на другие (асфальтены-смолы-парафины) и формированию прочной, трудноустраняемой структуры на поверхности породы.

Характерно, что по мере увеличения пластовой температуры начало осаждения асфальтенов в пласте происходит при более глубоком снижении пластового давления в ПЗП, чем в низкотемпературных пластах, залегающих на небольшой глубине. Когда пластовое давление снизится до давления начала осаждения асфальтенов, то прежде всего произойдет осаждение и выпадение из нефти наименее растворимых в ней видов асфальтенов. При дальнейшем снижении пластового давления происходит осаждение всё большего количества асфальтенов, до тех пор, пока оно не упадет до давления насыщения газом, а из раствора не начнётся выделение пузырьков газа. При давлении ниже давления начала образования пузырьков газа все асфальтены, присутствующие в сырой нефти, выпадают в осадок и отлагаются на поверхности породы-коллектора.

По мере того как систему покинет достаточно большое количество газа, начнётся обратный процесс, сопровождающийся растворением асфальтенов в сырой нефти, т.е. существует нижняя граница области их осаждения, ниже которой асфальтены вновь переходят в растворённое состояние. Однако скорость такого перехода может быть небольшой, и её экспериментальное определение проблематично.

Осаждение частиц асфальтенов в пустотном пространстве породы-коллектора зависит не только от давления, температуры, состава пластового флюида и концентрации в нём частиц асфальтенов, но также и от смачивающей характеристики её поверхности, размеров частиц асфальтенов и взаимодействия их с поверхностью породы.

Порода-коллектор довольно сложна по минералогическому составу, неоднозначна по своим смачивающим свойствам и редко представляет собой однородный коллектор

без примеси других минералов, которые могут присутствовать в породе в том или ином количестве в виде цементирующего вещества (глинистого, кремнистого или карбонатного), а следовательно, характеризоваться различным типом смачиваемости. Поскольку характер смачивания минералов породы той или иной жидкостью неоднозначен, то и смачиваемость породы будет смешанной, имеющей в определенном смысле пятнистую, мозаичную структуру.

Интенсивно адсорбируются из нефти на поверхности кварца высокомолекулярные жирные и нафтеновые кислоты. Характерно, что жирные кислоты адсорбируются из нефти песками более интенсивно и в большем количестве, чем нафтеновые. Асфальтеновые вещества сильно адсорбируются на поверхности смоченного и несмоченного водой кварцевого песка.

Гидрофобизация поверхности породы-коллектора возможна только при непосредственном соприкосновении с нефтью и невозможна при наличии пленки воды под нефтью, если нет образования водорастворимых поверхностно-активных веществ.

Адсорбция активных компонентов нефти твердой поверхностью происходит тем интенсивнее и в большем количестве, чем более она гидрофильна по своей природе. Поэтому глины как более гидрофильные породы, по сравнению с песками, лучше адсорбируют ПАВ из нефти, чем пески. Глины хорошо адсорбируют асфальтеновые вещества, а при их отсутствии в нефти – смолы.

Поскольку молекулы асфальтенов имеют крупные размеры, по крайней мере, превышающие очень узкие поры глины, они не способны проникать в них, вследствие чего поверхность глин остается недоступной для адсорбции в ней асфальтенов. Молекулы смол, имеющие меньшие размеры, чем молекулы асфальтенов, могут проникать в узкие поры глин и там адсорбироваться.

Молекулы асфальтенов как молекулы более поверхностно-активного вещества

по сравнению со смолами легче вытесняют с поверхности глины молекулы воды и становятся на их место.

При адсорбции асфальтенов, высокомолекулярных смол и нафтеновых кислот на твердой поверхности образуются коллоидизированные слои нефти, которые обладают большой толщиной – от нескольких долей до единиц микронов, вследствие чего происходит затухание фильтрации нефти даже при высокой проницаемости пористой среды [8].

При фильтрации нефти активные компоненты будут адсорбироваться на поверхности породы-коллектора, однако с увеличением содержания связанной воды в породе-коллекторе потеря нефтью активных компонентов при фильтрации будет уменьшаться.

Исследованиями [3-5,8-10 и др.] установлено, что адсорбция асфальтенов из нефти в слабосцементированных песчаниках уменьшается почти в два раза при росте водонасыщенности породы с 10,0 до 30,0 %.

При фильтрации нефти через водонасыщенную карбонатную породу активные компоненты нефти адсорбируются более интенсивно, чем при фильтрации ее через водонасыщенный песок той же проницаемости. Так как карбонатные породы менее гидрофильны, чем пески, то возрастает площадь непосредственного соприкосновения нефти с карбонатной породой, а вместе с тем увеличивается возможность адсорбции из нефти её активных компонентов.

Из нефти адсорбируются на поверхности породы прежде всего асфальтены, смолы, высокомолекулярные жирные и нафтеновые кислоты. Интенсивность их адсорбции возрастает с увеличением содержания данных компонентов в нефти, величины удельной поверхности фильтрации породы и ее гидрофильности, а также с уменьшением содержания связанной воды в породе. Очевидно, с целью предотвращения адгезии АСПО необходимо, чтобы поверхность их была гидрофильной. Это достигается до-

бавлением в нефть наиболее эффективных гидрофильных ПАВ, которые наилучшим образом соответствуют ее составу и свойствам.

При снижении пластовой температуры ниже температуры насыщения нефти асфальтено-смолистые и парафиновые вещества переходят в осадок. Характерно, что температура насыщения нефти АСВ зависит от величины пластового давления, и по мере его увеличения пропорционально увеличивается и температура насыщения нефти АСВ (рис. 1).

С другой стороны, если снижать давление в ПЗП ниже давления насыщения нефти газом, то вследствие выделения газа, растворённого в нефти, температура насыщения нефти тоже увеличится. А это означает, что в обоих случаях температура насыщения нефти АСВ $t_{н.}$ может вырасти выше температуры в пласте $t_{пл.}$, возникнут условия $t_{пл.} < t_{н.}$, при которых произойдет образование и осаждение АСПО в ПЗП. И только при пластовом давлении, равном давлению насыщения нефти газом, температура насыщения нефти АСВ – минимальна [6].

Степень негативного влияния АСПО на продуктивность скважины зависит и от состава АСПО, который может быть весьма разнообразным в зависимости от возраста и происхождения нефти (гумусовый или сапропелевый). Важно отметить, что состав АСВ и АСПО, в особенности строение АСПО и механизм их формирования и об-

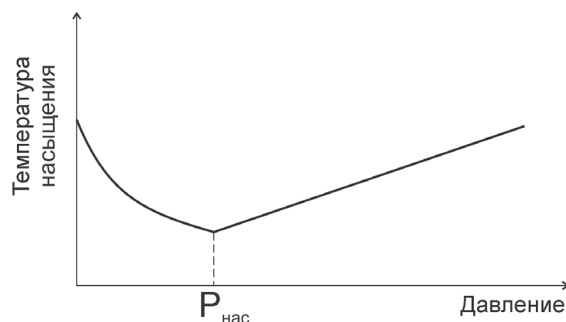


Рис. 1. Схема зависимости температуры насыщения пластовой нефти парафином от давления

разования влияют на выбор реагентов для эффективного предупреждения и удаления их из ПЗП при работе скважин.

СОСТАВ АСФАЛЬТЕНО-СМОЛИСТЫХ И ПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Смолисто-асфальтеновые вещества являются сложной смесью высокомолекулярных соединений, которые в основном концентрируются в нефти и АСПО в виде коллоидных систем. Содержание их в нефти иногда достигает 50 %, имеют большую молекулярную массу. Основную массу смолисто-асфальтеновых веществ составляют смолы, доля асфальтенов небольшая – от 0 до 20 % [1, 2]. Плотность асфальтенов более 1,0 г/см³, а плотность смол близка к 1,0 г/см³.

Смолисто-асфальтеновые вещества состоят из конденсированных циклических структур, содержащих нафтеновые, ароматические и гетероциклические кольца с несколькими боковыми алифатическими цепями, поэтому их разделение на компоненты практически невозможно.

Состав АСПО довольно сложен и включает в себя в основном асфальтены, парафины, пиридины, смолы, масла, серу, металлы, а также минеральные вещества в виде растворов солей органических кислот, комплексных соединений или коллоидно-диспергированных минеральных веществ [2, 3]. В состав АСПО входит и небольшое количество воды, в которой растворены соли, такие как хлориды и гидрокарбонаты натрия, кальция, магния, а также сульфаты и карбонаты.

Асфальтено-смоло-парафиновые отложения являются высокодисперсными суспензиями из кристаллов асфальтенов, парафинов и минеральных примесей, растворённых в маслах и смолах. Размеры молекул асфальтенов составляют (2-2,4) 10⁻⁹м, что предопределяет их высокую проникающую способность даже в самые тонкие поровые каналы породы-коллектора, которые

в тысячи раз больше, чем размеры молекул асфальтенов.

Асфальтены – это тёмноокрашенные хрупкие твёрдые вещества с плотностью около 1,2 г/см³, состоят из углерода и водорода в соотношении примерно 11:1, а в смолах – 8:1. Эти соединения разлагаются при нагреве с образованием углеродистого осадка. По своей химической сути – это остаток, нерастворимый в бензине и н-алканах, таких как н-пентан или н-гептан, но хорошо растворимый в бензоле, четырёххлористом углероде и в толуоле [2, 3 и др.].

Смолы образуют истинные растворы в маслах и представляют собой нелетучий полярный компонент сырой нефти, растворимый в н-алканах, но нерастворимый в жидком пропане. Асфальтены и смолы в отдельных случаях рассматриваются вместе как единый остаток.

Парафины, входящие в состав АСПО, имеют макромолекулы с длинной цепью, содержащей 20-50 атомов углерода. Они характеризуются температурой плавления в пределах 52-62°C, содержание их в АСПО достигает 40-60 % [1-6]. Невысокая полярность парафинов предопределяет выбор для их разрушения таких низкокипящих алифатических углеводородов, как пентан, гептан, гексан, петролейный эфир 40/70, причём в пентане их растворимость выше, чем в гептане, в 1,2-1,4 раза.

Меньшая эффективность разрушения АСПО наблюдается под воздействием уайт-спирита.

Указанные особенности растворения АСПО связаны с преобладающим (39-45%) процентным содержанием высокоплавких парафиновых углеводородов, по сравнению с содержанием асфальтенов в пределах 4,6-13,0 % и смол в пределах 4,0-9,6% [1].

СТРОЕНИЕ АСФАЛЬТЕНО-СМОЛИСТЫХ И ПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

По своему строению АСПО представляют собой агломераты, скрепленные асфаль-

тено-смолистой массой, в состав которой входят кристаллы парафинов различной модификации, смолы, асфальтены, нефть, вода, механические примеси. Характер их агрегации зависит от типа растворителя, сырая это нефть или толуол и концентрации их в растворителе.

При крайне низкой концентрации молекулы асфальтенов распределены в толуоле, образуя истинный раствор. При высокой концентрации асфальтенов в растворителе молекулы асфальтенов ассоциируют друг с другом, образуя наноагрегаты. При концентрации 5г/л наноагрегаты в толуоле объединяются в кластеры и далее в сгустки. В зависимости от строения и внешних условий они находятся в разных агрегатных состояниях: смолы и парафины – в молекулярном, асфальтены – в коллоидном состоянии.

Парафины представляют собой твёрдые углеводороды метанового ряда $C_{17}H_{36}$ – $C_{60}H_{122}$, которые при высоких температурах растворяются в нефти [3]. Известны две аллотропные формы кристаллов парафина [2] – одна характеризуется пластичностью и спаиванием частиц парафина при их сжатии, а другая отличается твёрдостью и хрупкостью. Указанные различия обусловлены разным строением кристаллов парафина: первая форма представляет собой длинные нитеобразные кристаллы, а вторая имеет вид тонких пластинок.

Сложность состава нефти определяет при его локальном охлаждении образование не только кристаллической, но и аморфной структуры, так как длинные углеводородные цепи не могут принять правильную ориентировку центров кристаллизации и способствовать росту кристаллов парафина.

Смолы и асфальтены оказывают существенное влияние на процесс формирования кристаллов парафина вследствие его высокой адсорбционной активности. Адсорбируясь на гранях кристаллов, смолы и асфальтены задерживают рост кристаллов парафина.

Наличие мелких кристаллов парафина при высокой концентрации его в нефти приводит к образованию прочной структуры, липкого слоя АСПО на поверхности породы. Решающую роль в формировании этого пристенного поверхностного слоя играют полярные поверхностно-активные компоненты нефти (смолы, органические кислоты и асфальтены). Они адсорбируются на поверхности породы (в соответствии с законами адсорбции смесей ПАВ) и образуют первичный прилипший слой. Одновременно или сразу после данного процесса происходит адгезия парафина к сформированному из асфальтено-масляных фракций липкому первичному слою, в котором имеются также частицы парафина, находящиеся во взвешенном состоянии в потоке нефти. Вследствие термодиффузии пристенный прилипший слой обогащается этими веществами.

Структура слоя близка к аморфной или сильно измельченной поликристаллической структуре, поэтому прилипший слой обладает высокой вязкостью и большой адгезионной прочностью. В его составе имеются масляные фракции нефти, ставшие впоследствии частью пристенного слоя при его формировании.

Толщина слоя хотя и незначительна (от нескольких долей до единиц микрон), однако роль его велика, поскольку слой существенно сужает проходное сечение поровых каналов, которые и так малы в мелкозернистых, глинистых низкопроницаемых песчаниках [8].

Адгезия АСПО в пористой среде происходит своеобразно и зависит от содержания в нефти воды и других примесей. На гидрофильной поверхности вода образует сплошной слой, а нефть непосредственно примыкает к поверхности породы-коллектора только в виде капель и только в тех местах, где их поверхность осталась гидрофобной. В этих условиях с увеличением содержания воды в нефти адгезия парафина к поверхности породы замедляется.

На гидрофобных поверхностях породы-коллектора наблюдается иная, совершенно обратная картина, когда присутствие воды в нефти вызывает интенсивное отложение парафина на поверхности породы.

ВЛИЯНИЕ АСПО НА ФИЛЬТРАЦИОННУЮ ХАРАКТЕРИСТИКУ ПОРОДЫ-КОЛЛЕКТОРА

Негативное влияние образующегося прочного адсорбционного пристеночного слоя из АСПО на фильтрационную способность породы-коллектора возрастает по мере увеличения содержания в нефти асфальтено-смолистых веществ [2, 4, 6, 8]. Адсорбционный слой препятствует контакту кислотного раствора с породой в процессах проведения кислотных обработок пласта, что существенно уменьшает их эффективность по мере снижения проницаемости породы-коллектора и увеличения содержания асфальтенов в нефти [4].

Характерно, что по мере увеличения содержания АСВ в нефти возрастает прочность и толщина адсорбционного слоя на поверхности пор и поровых каналов породы-коллектора, препятствующего контакту кислотного раствора с породой пласта. Это удлиняет продолжительность реагирования кислотного раствора с породой пласта, что негативно отражается на эффективности кислотных обработок карбонатных и терригенных коллекторов, поскольку при этом образуется гель, который вместе с продуктами реакции выпадает в осадок, вызывая

вторичную кольматацию пласта, особенно опасную в низкопроницаемых коллекторах и при высоком содержании в них АСВ.

ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РАЗРУШЕНИЕ И УДАЛЕНИЕ АСПО ИЗ ПЗП

Наиболее эффективными способами борьбы с АСПО являются химические и тепловые методы, или их сочетание, позволяющие восстановить или сохранить высокую производительность скважин. Достигается это либо путём предотвращения их выпадения, либо их разрушением с помощью различных химических реагентов-растворителей и диспергаторов (ингибиторы отложений АСПО) для обработки ПЗП [3].

Парафиновые твёрдые тугоплавкие отложения за счет невысокой полярности эффективно растворяются в низкокипящих алифатических углеводородах, причём с уменьшением их молекулярной массы растворимость парафинов увеличивается, и в пентане она в 1,2-1,44 раза выше по сравнению с гептаном и гексаном (табл. 2).

Также эффективно парафины растворяются в петролейном эфире, растворимость их достигает 90 % в течение 60 мин при соотношении объёма растворителя к АСПО 10:1, а через 3 часа реагирования увеличивается до 96-97 % [1].

Асфальтено-смолистые вещества по своей растворимости в растворителях подразделяются на следующие типы:

Таблица 2.
Растворимость твёрдого парафина в алифатических углеводородах (температура плавления твёрдого парафина 56°C) [1]

Температура, °С	Растворимость (г/100 мл растворителя)		
	Пентан	Гексан	Гептан
10	5,11	4,81	3,55
15	6,94	6,07	5,06
20	9,53	8,31	7,18
25	17,16	16,23	14,30

- смолы-вещества, растворимые в алканах, ароматических углеводородах, хлорпроизводных и др.;
- асфальтены, полностью растворимые, так же как и смолы, в ароматических углеводородах (толуол, ксилол, бензол), хлорпроизводных и в сероуглероде;
- карбено-коксообразные вещества, растворимые в пиридине и сероуглероде;
- карбоидо-коксообразные нерастворимые вещества.

Реагенты-растворители по своему механизму действия снижают силы сцепления частиц АСПО с поверхностью породы-коллектора, растворяя массу АСПО, которая уносится потоком нефти из ПЗП и из скважины. При обработке АСПО растворителем вследствие набухания асфальтенов вероятность проникновения растворителя в глубь породы мала, поэтому процесс растворения начинается на границе раздела растворитель – АСПО.

Характерной особенностью механизма разрушения АСПО является то, что скорость диффузии молекул на границе растворитель – смолистые компоненты отложений больше, чем на границе растворитель – кристаллы парафинов (или асфальтенов). Поэтому на поверхности образцов прежде всего начинают растворяться смолы, что приводит к оголению агломератов АСПО [2, 3 и др.]. После удаления смолистой части дальнейшее поведение агломератов АСПО в растворителе зависит от состава и свойств растворяющей композиции.

Далее развитие процесса растворения АСПО возможно в двух направлениях. При применении композиции реагентов, характеризующихся высокой растворяющей способностью по отношению к парафинам, агломераты растворяются одновременно со смолистыми компонентами АСПО. Если же состав композиции реагентов медленно и малоэффективно растворяет парафиновую часть АСПО, по сравнению со скоростью растворения ее смолистой части, и процесс растворения опережает раство-

рение агломератов, то происходит их отрыв от общей массы АСПО и гравитационное осаждение.

Оба процесса (растворение и диспергирование АСПО) являются показателями тех свойств составов реагентов, которые определяют выбор технологии обработки ПЗП. В том случае когда реагент обладает лишь растворяющей способностью, в статическом режиме на границе контакта растворитель – АСПО быстро устанавливается равновесие и полное удаление АСПО с поверхности не достигается.

Для повышения эффективности процесса удаления АСПО с поверхности породы при обработке ПЗП, очевидно, требуется гидродинамический характер взаимодействия растворителя с АСПО, позволяющий добиться равновесия в системе растворитель – АСПО не на границе раздела, контакта, а во всем объеме растворителя путём освежения его или перемешивания по замкнутому циклу в режиме репрессия – депрессия.

В том случае когда реагент обладает диспергирующей способностью, нарушение равновесия на границе раздела растворитель – АСПО происходит вследствие турбулентной, конвективной диффузии, возникающей и поддерживаемой гравитационным осаждением агломератов.

В этом случае происходит более полное удаление АСПО с поверхности породы-коллектора при одном цикле обработки. При применении данной технологии возможно образование большого скопления агломератов на забое скважин, поэтому необходимо предусмотреть механизм предотвращения или ликвидации парафиновых пробок.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И КРИТЕРИИ ВЫБОРА РЕАГЕНТОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ АСПО ИЗ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ ПЛАСТА

В настоящее время разработан широкий ассортимент химических реагентов-раство-

рителей АСПО, отличающихся по своей эффективности, технологичности и стоимости [1-3,7,11], что позволяет выделить из них две группы. К первой относятся:

- индивидуальные органические растворители (толуол, гексан, сероуглерод, дихлорпропан, 2-метилфуран, производные 1,3- диоксана и др.);
- растворители природного характера (газоконденсат, газовый бензин, смесь сжиженных нефтяных газов, лёгкие фракции парафиновых углеводородов C_3 - C_6 , лёгкая нефть) недостаточно эффективны, так как смолы, а тем более асфальтены плохо растворимы в органических соединениях этого класса;
- растворители на основе сырья нефтехимии и нефтепереработки (керосиновая фракция, ксилольная фракция, нефрас, α -олефиновая фракция, уайт-спирит, нефтяной сольвент, этил- и бутилбензольная фракция, пипериленовая фракция, α -метилстирольная фракция, хлорированные углеводороды) по своей эффективности растворения АСПО мало отличаются от растворителей природного характера, а в некоторых случаях даже менее эффективны, хотя и более доступны;
- смеси органических растворителей с добавками ПАВ (в качестве растворителей – газовый бензин, ароматизированный бензин с фракцией пиперилена, ароматический газоконденсат, димеры и тримеры изобутиленов, бутилбензольная фракция и др.), а в качестве добавок ПАВ используют нефтерастворимые ПАВ, ОП-10, синтетические жирные кислоты, амины, сульфонаты;
- органические композиции из химических и нефтехимических продуктов (керосиновая фракция с ацетоном, бензиновая или этилбензольная с хлорированными углеводородами, керосин со спиртами и кетонами и др.).

Вторая группа включает удалители на основе смеси неорганических и органиче-

ских веществ, которые являются мощными средствами, включающими оксиалкилированные продукты, щёлочи, кислоты, спирты и другие реагенты. Действие последних направлено не на растворение компонентов АСПО, а к их диспергированию и отмыву с поверхности породы-коллектора. В качестве углеводородной фазы применяется смесь алифатических и ароматических углеводородов.

Существующие способы борьбы с АСПО основаны на выборе реагентов-растворителей, обеспечивающих максимальную степень растворения АСПО, исходя из состава входящих в них компонентов и эффективности их растворения в различных средах.

Очевидно, композиция реагентов-растворителей должна включать в себя весь спектр тех, что ориентированы на максимальное растворение компонентов, входящих в состав АСПО. При выборе реагентов-растворителей важно исходить из определенных особенностей строения массы АСПО, а именно её слоистости, характера и последовательности их наложения на поверхности поровых каналов, а также особенностей механизма растворения АСПО. Они выражаются в очередности растворения компонентов, входящих в АСПО, и, как ранее отмечалось, в первую очередь растворяются смолы. Следовательно, композиция реагентов должна непременно включать реагент-растворитель смол (толуол, бензол, ксилол), под действием которого оголяются парафины, и начинается процесс их растворения наиболее эффективным реагентом (пентан, гексан, гептан).

Как ранее упоминалось, содержание асфальтено-смолистых веществ в нефти может достигать 50 %, парафинов в массе АСПО до 40-60 %, а содержание наиболее трудноустраняемых асфальтенов колеблется в довольно широких пределах – от нуля до 20 % и более.

Наличие асфальтенов в нефти как наиболее активных адсорбентов, являющихся природными гидрофобными ПАВ, и обу-

словливает формирование самого нижнего липкого пристеночного слоя в общей массе АСПО. Поэтому для его растворения необходимо применение наиболее эффективных реагентов (толуол, бензол, ксилол).

Опыт борьбы с АСПО в разных нефтедобывающих регионах страны свидетельствует о том, что в тех случаях, когда выбор реагента растворителя соответствует составу АСПО, достигается высокая эффективность от обработки ПЗП. В частности, высокая эффективность по разрушению АСПО, содержащих преимущественно до 45% высокоплавких парафиновых углеводородов, по сравнению с незначительным содержанием асфальтенов и смол, была достигнута при применении низкокипящих алифатических углеводородов (гексан, петролейный эфир 40/70) в скважинах Фаинской группы месторождений ОАО «Юганскнефтегаз» (Западная Сибирь) [1].

Высокая эффективность применения предельного керосина для растворения АСПО была достигнута на промыслах Азербайджана. В результате среднесуточный дебит 26-ти скважин увеличился с 0,9 до 1,9 т/сут [11].

Опыт применения реагентов растворителей на ряде месторождений Саратовской области также показал их высокую эффективность во всех случаях, когда выбор наиболее оптимального реагента растворителя осуществлялся на основе изучения состава АСПО. Так, после закачки толуола в призабойную зону пласта заволжских карбонатных отложений в скважине 49 Ириновской площади с горизонтальным положением ствола в продуктивной части пласта продуктивность её повысилась в 4 раза, а дебит увеличился с 2,0 до 8 т/сут. Полученный эффект объясняется очисткой заколонного пространства скважины от сформировавшейся глинисто-нефтяной массы, препятствовавшей притоку нефти из пласта в скважину.

Дело в том, что в скважину после окончания бурения была спущена перфориро-

ванная эксплуатационная колонна, в её заколонном пространстве перед проведением реагентной обработки растворителем оставался глинистый раствор, который в процессе эксплуатации скважины препятствовал притоку в неё нефти из пласта. Характерно, что из скважины в процессе её промывки было извлечено 2,3 м³ кольматанта.

Аналогичные высокие результаты по применению реагентов-растворителей типа толуола и бензола для очистки призабойной зоны пласта от АСПО были достигнуты и на скважине 2 Остролукского месторождения и на скважине 1 Калиновского месторождения, а также на Горючкинском и других месторождениях Саратовского Поволжья.

Вместе с тем хотелось бы отметить, что в случаях, когда выбор реагента для очистки ПЗП от АСПО производился без необходимых лабораторных исследований в целевых научных центрах, эффекта от такой очистки не было. Только на основе лабораторных исследований по подбору наиболее эффективных реагентов-растворителей разработана успешная технология обработки ПЗП.

При последующем её применении для разрушения АСПО в ПЗП была достигнута высокая эффективность от обработки именно в тех скважинах на Горючкинском и Узеньском месторождениях, в которых ранее проведенные обработки ПЗП бензином и конденсатом не дали положительного результата. Поэтому выбор реагента-растворителя АСПО и технологии его применения осуществляется на основе лабораторных исследований по изучению влияния различных реагентов-растворителей и их композиций на эффективность разрушения АСПО в различных геолого-физических условиях.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ОБОСНОВАНИЮ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РЕАГЕНТА ДЛЯ

ОЧИСТКИ ПЗП И СКВАЖИННОГО ОБОРУДОВАНИЯ ОТ АСПО В СКВАЖИНЕ 6-БИС УЗЕНЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Проведение лабораторных исследований по выбору реагентов-растворителей для очистки ПЗП и скважинного оборудования осуществлялось на образцах АСПО и нефти Узеньского месторождения.

Исследование проводилось в лабораторных условиях методом «холодного» цилиндра [2] и предусматривало следующие операции:

- приготовление смеси представленного образца нефти с добавками парафина 30,0 %;
- нагрев нефти, обогащенной АСПО, до определенной температуры ($t = 71^{\circ}\text{C}$), превышающей температуру насыщения

нефти, при которой нефть из однофазного состояния переходит в двухфазное состояние (жидкость + твердая фаза) и начинается кристаллизация парафина;

- в подготовленную таким образом нефть вводят металлический цилиндр, температура поверхности которого ниже температуры кристаллизации парафина ($t=20^{\circ}\text{C}$);
- цилиндр оставляют в нефти и после экспозиции в течение 45 минут при непрерывном перемешивании нефти, массовым способом определяют количество АСПО, осевшей на стенках цилиндра.

После выполнения контрольного опыта по определению количества АСПО, выделившегося из нефти без добавления в нее реагента-растворителя, проводят аналогичные опыты в среде реагента-растворителя, исследуя продолжительность реагирования растворителя с АСПО на степень его растворимости через определенные промежу-

Таблица 3.
Результаты лабораторных исследований по выбору реагентов-растворителей для очистки ПЗП и скважинного оборудования от АСПО в скважине 6-БИС Узеньского месторождения

Месторождение	Содержание парафина в нефти Сп, %	Наименование реагента растворителя	Соотношение фаз (реагент-парафин)	Продолжительность реагирования Т, час	Масса АСПО m_0 до воздействия реагента, г	Масса нерастворившихся АСПО m_1 после воздействия реагента, г	Масса растворившихся АСПО после воздействия реагента ($m_0 - m_1$), г	Эффективность действия реагента, ($m_0 - m_1$) / m_0 , %	Примечание
Узеньское	30	Толуол	0	0	13,023				
	–	–	10 : 1	1		4,471	8,552	66,67	В течение 1 часа растворилось 66,67% АСПО
	–	–		2		0,188	12,835	98,55	В течение второго часа растворилось 31,88% АСПО
	–	–		4		0,035	12,988	99,73	В течение следующих 2 часов растворилось 1,18 % АСПО

ки времени (1 час, 2 часа, 4 часа), путем оценки убыли массы АСПО. Таким образом можно определить оптимальную продолжительность его реагирования, обеспечивающую достаточно высокую эффективность растворения АСПО.

Соотношение реагента-растворителя и АСПО принимается в пределах 10:1, что является оптимальным при проведении подобного рода исследований [1]. Эффективность действия реагента-растворителя АСПО рассчитывают по формуле:

$$\Theta = (m_0 - m_1) / m_0 * 100,0 \%,$$

где m_0 – масса АСПО на стенках цилиндра в контрольном опыте без добавки ингибитора; m_1 – масса АСПО на стенках цилиндра в i -ом опыте после реагирования его с нефтью, насыщенной парафином.

Результаты лабораторных исследований по выбору реагентов - растворителей (толуола) для очистки ПЗП и скважинного оборудования от АСПО представлены в таблице 3.

Анализ выполненных лабораторных исследований позволяет отметить следующее:

- в течение первого часа реагирования толуола с пробой растворилось 66,67 % АСПО;
- в течение следующего часа реагирования толуола с пробой растворилось ещё 31,88 % АСПО;
- в течение последующих двух часов реагирования толуола с пробой растворилось ещё 1,18 % АСПО, что привело к растворению 99,73 % АСПО в течение 4 часов.

На основании анализа выполненных лабораторных исследований установлено, что толуол для данного вида АСПО является высокоэффективным растворителем, позволяющим уже в течение первых двух часов достичь высокой степени растворения АСПО.

Исходя из высокой концентрации АСПО в ПЗП и фильтровой части забойного оборудования, приведшего к снижению производительности скважины, а также исходя из результатов выполненных лабораторных

исследований по оценке растворимости представленной пробы АСПО в среде толуола целесообразно принять:

- удельный объем толуола-растворителя в пределах 1,5 м³ на 1 м толщины продуктивной части пласта, что позволит достичь глубины обработки ПЗП в пределах $L=1,38$ м;
- продолжительность реагирования толуола в ПЗП принять в пределах не менее 4-6 часов, поскольку в течение указанного времени практически завершается процесс растворения АСПО;
- продавливание толуола в пласт осуществлять нефтью, так как плотность толуола составляет $\rho=0,865$ г/см³.

В результате выполненных лабораторных исследований по изучению характера растворимости АСПО со скважины 6-БИС Узеньского месторождения была разработана и успешно применена технология очистки ПЗП и скважинного оборудования от АСПО путём закачки толуола в призабойную зону пласта, выдержки на реагирование и последующего извлечения продуктов реакции из пласта. Применение данной технологии реагентной обработки позволило восстановить производительность скважины до её первоначального уровня. Характерно, что предшествующая обработка скважины конденсатом оказалась неэффективной, поскольку его применение для обработки ПЗП производилось без учёта особенностей строения АСПО и механизма их разрушения.

ВЫВОДЫ

1. Существующие способы борьбы с АСПО основаны на выборе композиции реагентов, обеспечивающих максимальную степень растворения всех компонентов, входящих в состав АСПО.
2. При выборе реагентов-растворителей необходимо исходить из характерных особенностей строения массы АСПО, её слоистости, определённой последовательности их наложения на поверхности

- поровых каналов, а также особенностей механизма растворения АСПО, которые выражаются в очередности растворения ее компонентов.
3. Установлено, что наличие асфальтенов, смол и органических кислот в нефти как наиболее активных адсорбентов, являющихся природными гидрофобными ПАВ, обуславливает формирование самого нижнего липкого пристеночного слоя в общей массе АСПО, после чего или одновременно с этим процессом происходит адгезия парафина к уже сформированному из асфальтено-масляных фракций липкому слою.
 4. Структура этого слоя близка к аморфной или сильно измельченной поликристаллической структуре, поэтому прилипший слой обладает высокой вязкостью и большой адгезионной прочностью. Наличие мелких кристаллов парафина при высокой концентрации его в нефти приводит к образованию прочной структуры, липкого слоя АСПО на поверхности породы. В его составе имеются масляные фракции нефти, вошедшие в состав пристенного слоя при его формировании.
 5. Несмотря на незначительную толщину этого слоя (от нескольких долей до единиц микрон), роль его велика, поскольку слой существенно сужает проходное сечение поровых каналов, которые так малы в мелкозернистых глинистых низкопроницаемых песчаниках.
 6. Установлено, что в первую очередь растворяются смолы под действием толуола, бензола, ксилола, при растворении которых оголяются парафины и далее начинается процесс их растворения наиболее эффективным реагентом (пентан, гексан, гептан).
 7. Содержание асфальтено-смолистых веществ в нефти может достигать 50 %, парафинов – до 40-60%, а содержание наиболее трудноустраняемого компонента АСПО асфальтенов колеблется в довольно широких пределах – от нуля до 20 % и более. Поэтому для растворения его необходимо применение наиболее эффективных реагентов (толуол, бензол, ксилол).
 8. Опыт борьбы с АСПО в разных нефтедобывающих регионах страны свидетельствует о том, что в случаях, когда выбор реагента растворителя соответствует составу АСПО, достигается высокая эффективность от обработки ПЗП. Когда выбор реагента, в частности бензина, конденсата, не соответствовал составу АСПО, эффекта от проведения такого рода работ не было получено.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Рагулин В.В., Смолянец Е.Ф., Михайлов А.Г. и др. Исследование свойств асфальтосмолопарафиновых отложений и разработка мероприятий по их удалению из нефтепромысловых коллекторов // Нефтепромысловое дело.– 2001.– №1.– С. 33-36.
2. Шерстнёв Н.М., Гурвич Л.М., Булина И.Г. и др. Применение композиции ПАВ при эксплуатации скважин.– М.: Недра, 1988.– 184 с.
3. Ибрагимов Г.З., Сорокин В.А., Хисамутдинов Н.И. Химические реагенты для добычи нефти.– М.: Недра, 1986.– 240 с.
4. Сидоровский В.А. Вскрытие пластов и освоение скважин. – М.: Недра, 1978. – 256 с.
5. Сидоровский В.А. Опробование разведочных скважин. – М.: Недра, 1968. – 165 с.
6. Гиматудинов Ш.К. Справочная книга по добыче нефти. – М.: Недра, 1974. – 704 с.
7. Головкин С.Н. Эффективность применения растворителей асфальтено-смоло-парафиновых отложений в добыче нефти. – М.: ВНИИОЭНГ, 1984. – 66 с.
8. Мирзаджанзаде А.Х., Аметов И.М., Ковалев А.Г. Физика нефтяного и газового пласта.– М.: Недра, 1992.– 270 с.
9. Кристиан М., Сокол С., Константину А. Увеличение продуктивности и приемистости скважин/ пер. с рум. – М.: Недра, 1985. –184 с.
10. Гиматудинов Ш.К. Физика нефтяного пласта. – М.: Недра, 1963. – 249 с.
11. Зайцев Ю.В., Крель В.С. Кислотная обработка песчаных коллекторов.– М.: Недра, 1972. –176 с.