

EKOLOGİYA
ЭКОЛОГИЯ

E.A.Məmmədov, M.F.Əsədov, T.P.Musayev, K.L.Zeynalova
(Azərbaycan Texniki Universiteti)

AĞIR NEFT CÖKÜNTÜLƏRİNİN TƏMİZLƏNMƏSİNDE AROMATİK KARBOHİDROGENLƏRİN HƏLLƏTMƏ AKTİVLİYİNƏ ƏLAVƏLƏRİN TƏSİRİ

Giriş. Neft yataqlarının işlənməsinin effektivliyi hasilat və suvurucu quyuların quydibi zonasının (QDZ) vəziyyətindən çox asildir. Layin bu sahəsi fiziki-kimyəvi və termodynamik dəyişikliklər, temperatur və təzyiq düşkülərinə daha artıq dərəcədə məruz qalır. Karbonatlı az debitli neft yataqlarının istismarının effektivliyinin artırılması üçün quydibi zonanın və layin mümkün qədər dərinliklərini müxtəlif stimullaşdırıcı kimyəvi reagentlərlə və kompleks texnologiyaların tətbiqi ilə işlənməsi tələb olunur. Bu məqsədə geniş istifadə olunan səthi-aktiv maddələr (SAM) quydibi zonanın müxtəlif çöküntülərdən təmizlənməsinə və səthin xarakterinin dəyişməsinə, bununla da quyunun neft hasilatının artmasına imkan verir.

Quydibi zonanın işlənməsi zamanı aşağıdakı bəzi problemlər qarşıya çıxır [1]:

- gil fazasının şısması;
- lay sularının texniki maye ilə kimyəvi qarşılıqlı təsiri nəticəsində layin məsamələrində həll olunmayan çöküntülərin əmələ gəlməsi;
- layin quydibi zonasında neftin ağır komponentlərinin toplanması;
- layin quydibi zonanın keçiciliyini azaldan su-neft emulsiyalarının əmələ gəlməsi və s.

Gösterilən problemlərin aradan qaldırılmasında və neft hasilatının intensivləşdirilməsində istifadə olunan coxsayılı metodlar - istilik metodları, fiziki-kimyəvi üsullar, mexaniki təsir üsulları və digər kompleks işləmə metodları mövcuddur [2]. İşlənmiş metodların çox olmasına baxmayaraq, bu sahədə yeni aktiv həllədici tərkiblərin yaradılması aktual məsələlərdən biridir.

Problemin formalasdırılması. QDZ-də layin məsamələrini asfalt-qətran və parafin (AQP) birləşmələrindən təmizləmək və quyunun hasilatını yüksəltmək üçün əsasən tərkibində səthi-aktiv maddələr olan müxtəlif həllədici lərden istifadə olunur. SAM kimi "Pekord - 758" və ya "Neonol AФ 9-12", həllədici kimi etilbenzolun rektifikasiyasının kub qalığından, sintetik kauçuk monomerləri istehsalının kənar məhsullarından istifadə təklif olunmuşdur [3].

Quyunun hasilatını bərpa etmək, səxurların səthini hidrofoblaşdırmaq, onun nefilə islatma qabiliyyətini artırmaq və məhsulun sulaşma dərəcəsini azaltmaq məqsədilə quydibi zonanın qassipol qətranının Ca, Zn, Ba və Na duzlarının alifatik və aromatik həllədici lər qarışığında 0,01 – 0,1 %-li məhlulu [4], həmçinin oksietilləşmiş karbon turşularının (0,1 – 5,0 %) və qələvi metalların fosfat və hidrofosfat duzlarının (1,0 – 7,2%) sulu məhlulu [5] ilə işlənməsi təklif olunur.

Karbonatlı terrigen səxurlu layların işlənmə effektivliyini yüksəltmək məqsədilə kompozisiyanın tərkibində turşu, korroziya ingibitoru ilə bərabər qeyri-ionogen səthi-aktiv maddə - AФ 9-6, AФ 9-12, oksifos B, flöruzvi səthi-aktiv maddələr və həllədici

kimi spirt və ya keton götürür. Həllədici kimi spirtdən istifadə tərkibi homogenləşdirir, stabillaşdırır və spirtdə həll olan asfalten, qətran birləşmələrinin quyudan kənarlaşdırılmasını təmin edir [6].

Az debitli quyuların quydibi zonasını işləmək və hasilatını artırmaq üçün yaradılmış tərkib metan, etan və pentan karbohidrogenlərinin xlor və ya flöru törəmələrindən təşkil olunmuşdur və sulfamin turşusu ilə birgə işlədir [7]. Az keçiriciliyi gilli layların işlənməsi zamanı kompleks təsirə malik olan karbohidrogen əsaslı həllədici lərin seçilməsi problemi hal-hazırda öz həllini tapmamışdır və yüksək effektivlikli təmizləyici reagentlərdən istifadə olunması aktualdır.

Problemin nəzəri və praktiki tədqiqi. Neft yataqlarının çox parafinli nefli quyularında quyu avadanlığında çökən AQP birləşmələrini təmizləmək daha çətindir. Quyuların lift borularında, quydibi zonada, atçı xətlərində və neftin mədəndaxili nəqli sistemində yüksələn çöküntüləri təmizləmək üçün yüngül piroliz qətranı və səthi-aktiv maddə əsasında effektiv həllədici reagentlər işlənmişdir [8,9]. Bu reagentlərin tərkibi əsasən aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir (cədvəl 1).

Cədvəl 1. Maye piroliz qətranının göstəriciləri

№	Göstəricilərin adı	Markalar üçün norma		
		E-10	E-11	E-12
1	Xarici görünüşü	Sarı rəngdən qəhvəyi rəngdək mexaniki qarışqısız maye		
2	20 °C-də sıxlıq, kg/m ³ ; az olmamalı	850	850	820
3	Fraksiya tərkibi:			
3.1	Qaynama başlanğıcı, °C; aşağı olmamalı	50	30	35
3.2	185 °C-yə kimi qovulur, az olmamalı	90	70	75
3.3	Son qaynama temperaturu, °C; yuxarı olmamalı	220	220	250
4	C ₆ – C ₈ aromatik karbohidrogenlər	70	50	50
5	Benzolun kütlə payı, %; az olmamalı	34	30	23
6	C ₅ – C ₆ doymuş karbohidrogenlər + C ₉ aromatik karbohidrogenlərin miqdari, %; çox olmamalı	30	50	50
7	Mis lövhədə sınaq	30	davam gətirir	
8	Xlorun kütlə payı, %; çox olmamalı	0,002	0,002	0,002
9	Faktiki qətranların kütlə qitliği, mq/100 sm ³ ; çox olmamalı	200	400	1000
10	Suyun kütlə payı, %; çox olmamalı	0,1	0,1	0,2
11	Ümumi kükürdüñ kütlə payı, %	0,35	0,1	0,1

Bu karbohidrogenlər çətin həll olan asfaltenləri, həmçinin qətranlı çöküntüləri yaxşı həll edir. Yüngül piroliz qətranının ağır neft birləşmələrini həllətmə aktivliyini yüksəltmək məqsədilə müxtəlif əlavələrin təsiri tədqiq olunmuşdur. Tədqiqat zamanı ağır neft birləşmələri kimi N.Nərimanov adına NQÇl-dən asfalt-qətran-parafin (AQP) çöküntüsündən (cədvəl 2), həllədici kimi isə toluldan istifadə olunmuşdur.

Тəcrübə zamanı istifadə olunan həllədicilərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri işə cədvəl 3-də göstərilmişdir.

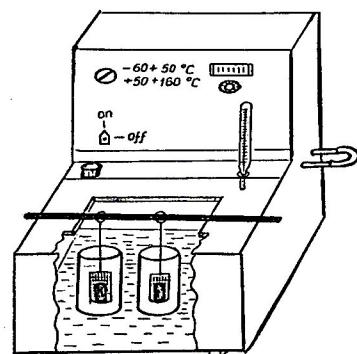
Cədvəl 2. N.Nərimanov adına NQÇI-nin quyularından götürülmüş AQP çöküntülərinin tərkibi

AQP çöküntüləri	Miqdar, kütłə %-la				İtki
	Mexaniki qarışq	Asfalten	Qətran	Parafin	
1	1,52	9,63	12,05	75,08	1,72
2	2,01	10,04	9,06	77,84	1,05

Cədvəl 3. İstifadə olunan həllədicilərin göstəriciləri

№	Həllədicilər	Temperatur, °C		Aromatik karbohidrogenlərin miqdarı, kütłə %-la	Mol. kütłəsi Mr_{orta}
		Qaynama başlanğıçı	96 % qovulma		
1	Toluol	110,6	110,6	100	92,14
2	Yüngül piroliz qətranı	50	220	70	105,0
3	Kerosin KO-20	136	253	16,69	177,26

Həllədicilərin AQP çöküntülərinə təsirini stasionar şəraitdə tədqiq etmək üçün şəkil 1-də göstərilən qurğudan istifadə olunmuşdur. Qurğu temperaturu stabil saxlanılan ultratermostatdan, suyun içərisində yerləşdirilmiş stəkanlardan, içərisinə AQP çöküntüsü yerləşdirilmiş metal tordan və temperatura nəzarət etmək üçün termometrdən ibarətdir. Prosesin temperaturu daim dövr edən su vasitəsilə stabil saxlanılır.



Şək. 1. Həllədicilərin həllətmə qabiliyyətini tədqiq etmək üçün təcrübə qurğusunun sxemi

Tərkibin bircins olması üçün əvvəlcə AQP nümunəsi çöküntü əriyənə kimi qızdırılmış və yaxşı qarışdırılmış, daha sonra nümunə silindrik formaya salınaraq kütłəsi (~5,0 g) və metal torun kütłəsi təyin edilmişdir. Silindrik formaya salınmış AQP nümunəsi metal tor içərisinə qoyularaq içərisində həllədici olan stəkana yerləşdirilmişdir. Təcrübələrdə AQP nümunəsi və həllədici 1:20 nisbətində götürülmüşdür.

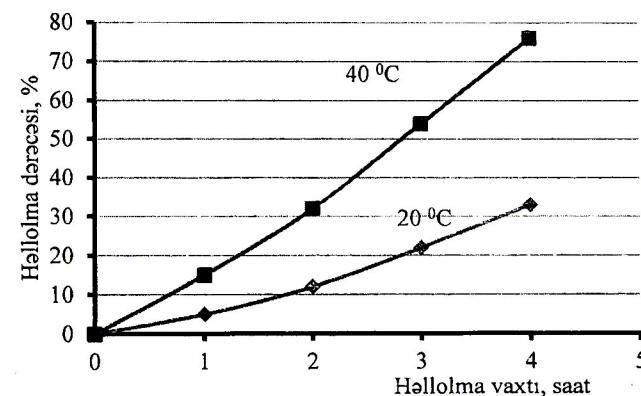
Tədqiqatlar 20 °C və 40 °C temperaturda 4 saat müddətində stasionar şəraitdə aparılmışdır. Təcrübədən sonra nümunə metal tor ilə birlikdə içərisində həllədici olan stəkandan çıxarılaraq qurudulmuş və sabit çəkiyə gətirilmişdir. Götürülən həllədiciinin həllətmə qabiliyyəti aşağıdakı düsturla müəyyən olunmuşdur:

$$E = \frac{(m_0 + m_t) - (m + m_t)}{m_0} \cdot 100 \%$$

Burada m_0 - götürülen çöküntü nümunəsinin ilkin kütłəsi, g ; m - çöküntü nümunəsinin təcrübədən sonra qalan kütłəsi, g ; m_t - götürülen metal torun kütłəsi, g .

AQP çöküntülərinin həllolma sürəti prosesin bütün ardıcıl mərhələlərinin - çöküntünün səthinə həllədici molekulların diffuzion çatdırılması, maddənin səthində çöküntünün bərk haldan həll olmuş hala keçməsi və həll olmuş maddənin bərk səthdən məhlulun əsas həcmində diffuzion daşınması sürətindən asılıdır. Həllolma zamanı xarici kütłə mübadiləsi əsasən bərk səth yaxınlığında hidrodinamik şəraitdən və həllədici ilə həll olan maddənin diffuziya xassələrindən asılıdır.

AQP çöküntülərinin toluolda həll olma prosesi stasionar şəraitdə 20 °C və 40 °C temperaturda 4 saat ərzində tədqiq edilmişdir. Alınan nəticələr şəkil 2-də verilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi 20 °C-də 4 saat ərzində götürülmüş çöküntünün yalnız 34,0 %-i həll olur və həllolma dərəcəsi vaxtdan asılı olaraq xətti artır. Temperaturun 20 °C-dən 40 °C-yə kimi artırılması həllolma prosesinin sürətlənməsinə səbəb olur. Belə ki, 40 °C-də 4 saata qədər müddətde həllolma dərəcəsi 75 %-dən yüksək olur. Göründüyü kimi prosesin temperaturunun 20 °C artması həllolma dərəcəsinin 2 dəfədən artıq yüksəlməsinə səbəb olur.

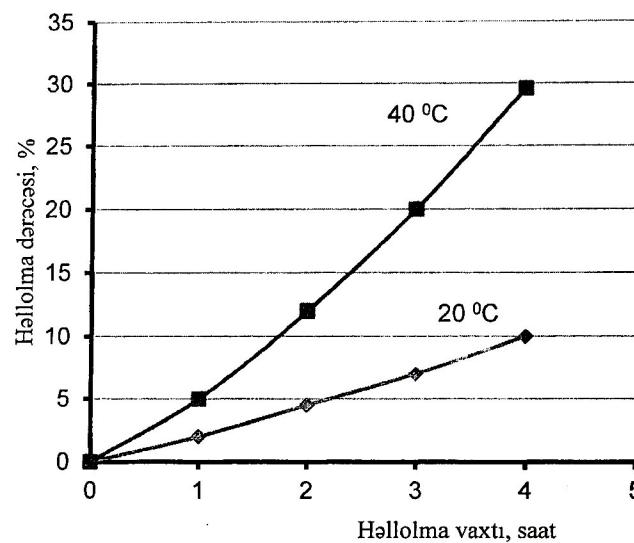


Şək. 2. AQP çöküntülərinin toluolda həll olmasının qrafik təqdimatı

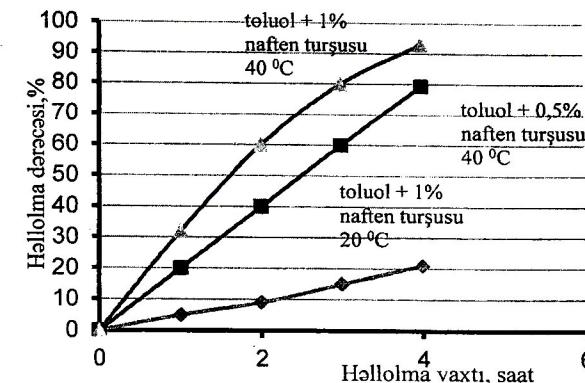
Həlledici kimi bir sıra tərkiblərdə istifadə olunan izopropil spirtinin toluol ilə birgə 1:1 nisbatında AQP çöküntülərinin həllolma prosesinə təsiri tədqiq edilmişdir. Alınmış nəticələr göstərmüşdür ki, izopropil spirti və toluolum birgə istifadəsi zamanı AQP çöküntülərinin həllolma prosesinin sürəti kəskin aşağı düşür (şəkil 3). 20 °C-də 4 saat ərzində AQP çöküntülərinin yalnız 10,0 %-i həll olur. Bu tədqiq olunan bütün həlledici tərkiblərlə müqayisədə ən aşağı göstəricidir. Temperaturun 40 °C-yə kimi artırılması da həllolma dərəcəsinin əhəmiyyətli dərəcədə artmasına səbəb olmamışdır. Bu şəraitdə asfalt-qətran-parafin çöküntülərinin həllolma dərəcəsi 30,0 % təşkil etmişdir. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, quyuların AQP çöküntülərinində təmizlənməsi zamanı aromatik karbohidrojen tərkibli həlledicilərin tərkibində spirt olan reagentlərlə birgə istifadəsi məqsədə uyğun deyildir.

Toluolun həlletmə qabiliyyətini yüksəltmək məqsədilə onun tərkibinə naften turşusu, səthi-aktiv maddələr əlavə edilmişdir. Naften turşuları 0,5 % və 1,0 % miqdardında toluolun tərkibində tədqiq olunmuşdur. İstifadə olunan tərkiblərdə temperaturdan asılı olaraq həllolma dərəcəsinin dəyişməsi şəkil 4-də göstərilmişdir.

Alınan nəticələr göstərir ki, toluolun tərkibinə 0,5 – 1,0 % naften turşusu əlavə olunduqda 20 °C temperaturda AQP çöküntülərinin həllolma dərəcəsi təmiz toluolla müqayisədə aşağı düşür. Belə ki, qatlısız toluolda 20 °C-də həllolma dərəcəsi 34,0 % olduğu halda, tərkibində 1,0 % naften turşusu olan toluolda bu göstərici 20,0 % olmuşdur. Lakin temperatur 40 °C olduqda naften turşusu əlavəsi toluolun həlletmə qabiliyyətinə müsbət təsir edir.



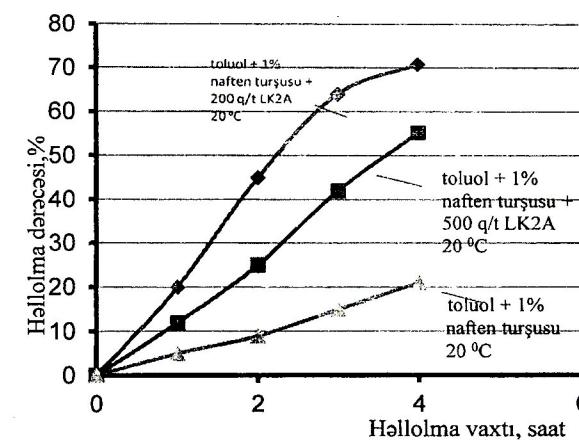
Şəkil 3. Toluol-izopropil spirti qarışığında AQP çöküntülərinin vaxtdan asılı olaraq həllolma dərəcəsi



Şəkil 4. AQP çöküntülərinin toluolda həllolma prosesinə naften turşusunun təsiri

Tərkibində 0,5 % və 1,0 % naften turşusu olan toluolun 40 °C-də həlletmə qabiliyyəti toluolun bu göstəricisindən yüksəkdir. Toluolda 40 °C-də AQP çöküntülərinin 75-77 %-i hall olmasına baxmayaraq, 0,5 % naften əlavəsi olan toluolda həllolma dərəcəsi 80,0 %, naften turşusu əlavəsi 1,0 % olduqda isə 92,0 % olmuşdur.

Həllolma prosesini sürətləndirmək məqsədilə tərkibində naften turşusu olan toluola LK2A deemulqatoru əlavə olunmuşdur. Deemulqatorun miqdarı 200 q/t və 500 q/t təşkil etmişdir. 20 °C-də həllolma prosesinin tədqiqi nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, deemulqatorun hər iki konsentrasiyasında həllolma dərəcəsi artır. Alınan nəticələr şəkil 5-də göstərilmişdir.



Şəkil 5. Həlledicinin (toluol+1,0 % naften turşusu) aktivliyinə LK2A deemulqatorunun təsirinin qrafik təqdimatı

Şəkildən göründüyü kimi tərkibində 1,0 % naften turşusu olan toluol istifadə olunduqda, 20 °C-də AQP çöküntülərinin həllolma dərəcəsi 21,0 % olmuşdursa, bu həllədiciyə 200 q/t LK2A deemulgatoru əlavə olunduqda həllolma dərəcəsi 3 dəfədən çox artaraq 70,0 % səviyyəsinə yüksəlmişdir. LK2A deemulgatorunun miqdari 500 q/t-a qədər artırıldığda həllolma dərəcəsi nisbətən azalır və 55 – 56 % səviyyəsində müsahidə edilir. Bu, deemulgatorun miqdarının artması zamanı onun çöküntünün səthində adsorbsiya olunaraq səthi izole etməsi ilə əlaqədar ola bilər.

AQP çöküntülərinin tərkibində parafin karbohidrogenləri, molekulunda kondensləşmiş aromatik qruplar olan qətran birləşmələri və yüksək dərəcədə kondensləşmiş qruplara malik asfaltenlər olduğundan, çöküntülərin tərkibində aromatik və parafin karbohidrogenləri olan kerosında həll olmasına tədqiq etmək zərurəti qarşıya çıxır. Aparılmış tədqiqat nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, KO-20 kerosini 24 °C-də 4 saat ərzində AQP çöküntülərinin 39,6 %-ni həll edir. Bu göstərici toluol istifadəsi zamanı alınan göstəriciyə yaxındır (33,0 %). Tərkibində 1,0 % naften turşusu olan kerosin istifadə olunduqda, 24 °C-də 4 saatdan sonra AQP çöküntülərinin həllolma dərəcəsi 34,0 % olmuşdur. Kerosində AQP çöküntülərinin həll olması temperaturun artması ilə intensivləşir. Temperatur 40 °C-yə kimi artırıldığda AQP çöküntülərinin həllolma dərəcəsi 75-80,0 %-ə yüksəlir.

Yüngül piroliz qətranı istifadə olunduqda AQP çöküntüsünün 20 və 40 °C-də 4 saatda həllolma dərəcəsi uyğun olaraq 23,4 və 56,7 %, həllədiciyə 1,0 % naften turşusu əlavə etdikdə isə 15,6 və 78,9 % olmuşdur.

Bələliklə, aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, quyuların mədən avadanlığında və quydibi zonada çökən ağır üzvi birləşmələrdən təmizlənməsi üçün həllədici kimi aromatik karbohidrogen toluoldan və yüngül piroliz qətranından istifadə təklif olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, toluolun tərkibinə 0,5-1,0 % naften turşusu əlavə olunması çöküntülərin həllolma dərəcəsinin yüksəlməsinə səbəb olur. Yüngül piroliz qətranı istifadə olunduqda çöküntülərin həllolma dərəcəsinin artımında daha fərqli nəticələr müsahidə edilir. Tərkibində naften turşusu olan toluolun həllətmə xüsusiyyətinə LK2A deemulgatorunun 200-500 q/t miqdardında əlavə olunması müsbət təsir göstərir. Aromatik karbohidrogenlərlə birgə parafin karbohidrogenlərindən istifadə də həllədinin aktivliyini artırır.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Веденеский Ю.Л. и др. Увеличение продуктивности скважин карбонатных коллекторах составами на основе HCl – кислоты. – Нефтяное хозяйство, 2000, №1, с.39-40.
2. Химические реагенты в добыче и транспорте нефти: Справочник.– М.: Химия, 1987. - 144 с.
3. Патент 2235862 (RU). Способ обработки призабойной зоны скважины. – 10.09.2004.
4. Патент 2203409 (RU). Способ обработки призабойной зоны скважины. – 2003.
5. Патент 2178068 (RU). Состав для повышения нефтеотдачи пластов – 01.10.2002.
6. Патент 2178068 (RU). Состав для повышения нефтеотдачи пластов – 01.10.2002.

7. Патент 2103477 (RU). Способ обработки призабойной зоны пласта. – 27.01.1998.

8. Patent P990039 (AZ). Mədən avadanlığında parafin çöküntülərinin qarşısını almaq üçün tərkib / C09K 3/00 - M.Ə.Mürsəlova, M.F.Əsədov, A.Z.Əbdülhəsənov və b.- 25.01.1999.

9. Patent İ2003 0131 (AZ). Fontan və kompressor quyularının istismar üsulu / C09K 3/00, E21B 37/06 – H.H. Hümbətov, M.Ə.Mürsəlova, N.B.Nuriyev, M.F.Əsədov və b.- 17.07.2003.

E.A.Mamedov, M.F.Asadov, T.P.Musaev, K.L.Zeynalova

Влияние добавок на растворимую активность ароматических углеводородов при очистке тяжелых нефтяных отложений

Резюме

Представлены результаты исследования составов растворителей для очистки призабойной зоны добывающих скважин от тяжелых компонентов нефти. В качестве растворителей исследованы ароматические углеводороды - толуол, легкая пиrolizna смола и керосин. В качестве добавок к растворителям использовали нафтеновую кислоту, изопропиловый спирт, дезмульгатор LK2A. Установлено, что толуол с добавлением нафтеновой кислоты и дезмульгатора LK2A, а также легкая пиrolizna смола, содержащая 0,5-1,0% нафтеновой кислоты, интенсивно растворяет асфальтоэмоловапарфиновый осадок при 40 °C. Показано, что совместное использование ароматических углеводородов с парафиновыми углеводородами обеспечивает повышенную активность.

E.A.Mammadov, M.F.Asadov, T.P.Musaev, K.L.Zeynalova

Influence of additives on the soluble activity of aromatic hydrocarbons in the treatment of heavy oil deposits

Abstract

The results of a study of solvent compositions for cleaning the bottomhole zone of production wells from heavy oil components are presented. Aromatic hydrocarbons - toluene, light pyrolysis resin and kerosene - were studied as solvents. Naphthenic acid, isopropyl alcohol, and LK2A demulsifier were used as additives to solvents. It has been established that toluene with the addition of naphthenic acid and demulsifier LK2A, as well as light pyrolysis resin containing 0.5-1.0% naphthenic acid, intensively dissolves the asphalt-resin-paraffin precipitate at 40 °C. It has been shown that the combined use of aromatic hydrocarbons with paraffinic hydrocarbons provides increased activity.