

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»

На правах рукописи

БОГАТОВ Максим Валерьевич

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВНУТРЕННИХ
МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НАСОСНО-
КОМПРЕССОРНЫХ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ ТРУБ НА
ОБРАЗОВАНИЕ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**

Специальность 2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Амосов А.П.

Самара 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	15
1.1 Природа и состав АСПО, физические и химические свойства.....	15
1.1.1. Парафиновые отложения в нефтепромысловом оборудовании.....	16
1.1.2. Асфальто-смолистые вещества и их отложения в нефтепромысловом оборудовании.....	18
1.2 Классификация АСПО.....	22
1.3 Механизм образования АСПО.....	23
1.3.1. Гипотезы механизма образования АСПО.....	23
1.3.2. Процесс кристаллизации АСПО на внутренней поверхности НКТ.....	31
1.3.3. Моделирование процесса осаждения АСПО на внутренней поверхности труб.....	35
1.4 Влияние различных факторов на образование АСПО на внутренней поверхности НКТ.....	42
1.4.1. Температурный фактор в образовании АСПО.....	42
1.4.2. Роль давления в образовании АСПО.....	43
1.4.3. Роль скорости потока, шероховатости стенок на образование АСПО...	45
1.5 Методы борьбы с АСПО.....	46
1.5.1 Методы предотвращения отложений.....	47
1.5.1.1 Физические методы предотвращения АСПО.....	48
1.5.1.2 Химические методы предотвращения АСПО.....	49
1.6 Применение многофункциональных покрытий, предотвращающих образование АСПО.....	50
1.7 Адгезия, смачивание и растекание жидкости на поверхности покрытий...	55
1.8 Состав, структура и свойства многофункциональных покрытий, предотвращающих образование АСПО.....	57
1.9 Заключение по результатам литературного обзора.....	63
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	66
2.1 Объекты исследования.....	66
2.2 Методы испытаний.....	67
2.2.1 Определение толщины покрытия.....	67
2.2.2 Определение диэлектрической сплошности.....	67
2.2.3 Определение стойкости к прямому удару.....	68
2.2.4 Определение адгезионной прочности методом нормального отрыва.....	69
2.2.5 Определение краевого угла смачивания.....	69
2.2.6 Определение шероховатости покрытий.....	71
2.2.7 Определение адгезии парафина к сухому покрытию.....	71
2.2.8 Определение химического состава АСПО в исследуемой нефти.....	72
2.2.9 Определение микроструктуры образцов с покрытием на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA3 SBN.....	72

2.2.10 Определение состава лакокрасочных покрытий методом ИК-Фурье спектроскопии.....	73
2.2.11 Определение способности различных видов покрытий противостоять образованию АСПО в динамических условиях движущейся нефтяной среды.	73
Выводы по главе 2.....	75
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ЛАБОРАТОРНЫХ ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ СТЕНДОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ОБРАЗОВАНИЕ АСПО НА ВНУТРЕННИХ ПОКРЫТИЯХ НКТ ПРИ ПОДЪЕМЕ НЕФТИ ИЗ ПЛАСТА.....	77
Выводы по главе 3.....	97
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВНУТРЕННИХ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ОТСУТСТВИЯ ИЛИ НЕПОДВИЖНОЙ НЕФТЯНОЙ СРЕДЫ.....	99
Выводы по главе 4.....	118
ГЛАВА 5. ИСПЫТАНИЕ СЕГМЕНТОВ СЕРИЙНЫХ НКТ С ВНУТРЕННИМИ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ НА РАЗРАБОТАННЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ СТЕНДАХ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ДВИЖУЩЕЙСЯ НЕФТЯНОЙ СРЕДЫ..	121
Выводы по главе 5.....	129
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	132
Список использованных источников.....	135
ПРИЛОЖЕНИЕ А. МЕТОДИКА «Оценка эффективности применения защитных покрытий против отложений АСПО на испытательном циркуляционном стенде»	149
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. АКТ об использовании результатов диссертационной работы М. В. Богатова в ООО «Научно-производственный центр «Самара», г. Самара.....	155
ПРИЛОЖЕНИЕ В. СПРАВКА об использовании результатов диссертационной работы М. В. Богатова в ООО «РН-БашНИПИнефть», г. Уфа.....	156
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. РЕШЕНИЕ Роспатента от 12.07.2023 о выдаче патента на изобретение по заявке 2022134462/28(074924).....	157

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В настоящее время добывающие компании повсеместно сталкиваются с различными видами осложняющих факторов при добыче нефти [1-3]. В первую очередь, внутрискважинное оборудование, в том числе насосно-компрессорные трубы (НКТ), по которым добываемый продукт доставляется на поверхность, подвергаются значительному коррозионному воздействию в различных агрессивных средах. Интенсивная коррозия является одной из основных причин отказов оборудования в добывающих и нагнетательных скважинах, приводит к большим материальным затратам на его ремонт и замену, многократному увеличению себестоимости процесса добычи. Защите трубопроводов от коррозии посвящено множество работ и предложено большое количество решений: ингибиторы коррозии, стали повышенной коррозионной стойкости, антикоррозионные покрытия и другие [4-10]. Самым оптимальным способом защиты от коррозии НКТ признано применение труб с внутренними антикоррозионными покрытиями, и в настоящее время в больших объемах выпускаются НКТ с эпоксидными, силикатно-эмалевыми и цинковыми покрытиями [10].

Другим наиболее распространённым видом осложнения является образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) в колоннах НКТ и на другом внутрискважинном оборудовании. АСПО – природный композитный материал, состоящий из органоминеральных веществ и соединений. Отложения представляют собой, как правило, мазеподобную суспензию или эмульсию с высокой адгезией к различным поверхностям. Образование и скопление АСПО на внутренней поверхности стенок НКТ приводит к сужению внутреннего сечения труб вплоть до полного зарастания и остановки дебита [1-3]. Для восстановления эксплуатационных характеристик скважины требуются большие энергозатраты, включающие в себя проведение очистных работ скважины, спускоподъемные операции, а

также существуют большие экономические потери вследствие простоя оборудования. Существующие методы борьбы с АСПО подразделяют на методы по удалению и предотвращению образования нежелательных отложений [11-15]. Наиболее распространенными мероприятиями по удалению являются: промывка НКТ горячей нефтью, либо обработка паром и скребкование, как один из наиболее простых методов очистки внутренней поверхности труб. К методам предотвращения относятся нагрев электрическими кабелями в скважине, обработку нефтяной среды химическими реагентами-ингибиторами, а также нанесение внутренних защитных покрытий на НКТ. И здесь так же, как и в случае защиты от коррозии, среди различных методов предотвращения АСПО, применение соответствующих защитных покрытий имеет наибольший потенциал и является ценным методом из-за его простоты, эффективности и долговечности [14, 15]. При этом особенно привлекательно для защиты от АСПО применение выпускаемых антикоррозионных покрытий, то есть, по существу, уже многофункциональных защитных покрытий. Правильно подобранные материалы и высокий уровень физико-механических свойств внутреннего многофункционального покрытия позволяют выполнять одновременно функции защиты трубной стали от следующих факторов: электрохимической коррозии и коррозионного растрескивания в агрессивных средах, сульфидного растрескивания в водной сероводородсодержащей среде, образования на внутренней поверхности колон НКТ твердых АСПО и минеральных солей. Покрытия также снижают гидравлическое сопротивление проточных каналов за счет низкой шероховатости, защищают трубную сталь от коррозионно-сорбционного-механического износа, сокращают частоту ремонтов, обеспечивают теплоизоляцию НКТ, исключают использование дорогостоящих легированных сталей и ингибиторов коррозии. Добывающие компании уже применяют на своих месторождениях НКТ с внутренними многофункциональными покрытиями для защиты от АСПО, эффект от применения которых проявляется в сокращении скребканий в разы, вплоть

до полного отказа от очистки [3, 16, 17]. Таким образом, качественно нанесенное многофункциональное покрытие на внутреннюю часть трубной продукции может быть ключом к решению в совокупности нескольких проблем, которые встречаются при добыче нефти, поэтому будущее в применении защитных покрытий в нефтяной отрасли – за многофункциональными покрытиями [15].

Однако существующие методы исследований защитных внутренних покрытий, применяемых в нефтяной отрасли, практически ограничиваются антикоррозионными покрытиями. ГОСТ Р 58346-2019 регламентирует проведение испытаний внутренних защитных покрытий к воздействию факторов среды, вызывающих коррозию (автоклавные тесты в H_2S и CO_2 содержащих средах) или деструкцию полимерной основы (длительные гидротермальные выдержки), однако не позволяет прогнозировать способность покрытий предотвращать выпадение АСПО. Принятие решения об эффективности конкретного вида покрытия в защите от АСПО осуществляется на основе опытно-промысловых испытаний (ОПИ), которые являются длительными (как правило, год) и дорогостоящими, поскольку необходимо предоставить на безвозмездной основе трубы с внутренним покрытием [18]. Наиболее распространенное лабораторное оборудование для проведения исследований в нефтяной отрасли: установка Cold Finger - метод «холодного стержня» для определения общего количества парафина в нефти, а также установка под названием Wax Flow Loop - автоматизированный стенд для циклических испытаний с замкнутым потоком, в основном направлены на подбор марок и оценки сравнительной эффективности ингибиторов парафиноотложений [19]. Другие существующие лабораторные стенды имеют ряд недостатков, а именно: не полноразмерные образцы НКТ для испытаний, горизонтальное расположение образцов, не используются образцы труб с внутренним защитным покрытием, ограниченный диапазон скорости потока нефти и т. п.

В связи с этим, разработка методик и лабораторного оборудования для оценки эффективности применения внутренних многофункциональных покрытий для защиты НКТ от образования АСПО является актуальной задачей.

Основная цель работы: исследовать взаимосвязь состава, структуры и свойств внутренних многофункциональных покрытий на НКТ с образованием АСПО, разработать методики и лабораторный циркуляционный стенд для оценки способности этих покрытий предотвращать образование АСПО в динамических условиях движущейся нефтяной среды.

Для достижения данной цели в диссертационной работе решались следующие **основные задачи:**

1) Проанализировать существующие методы и лабораторные стенды для прогнозирования выпадения АСПО на внутренней поверхности НКТ.

2) Разработать лабораторный циркуляционный стенд, позволяющий проводить исследования на сегментах серийных НКТ в динамических условиях движущейся нефтяной среды, наиболее близких к скважинным.

3) Изучить влияние свойств покрытия, определенных в статических условиях отсутствия или неподвижной нефтяной среды, на способность противостоять образованию отложений в динамических условиях движущейся нефтяной среды.

4) На основании исследования смачиваемости покрытия водой и нефтью в водной среде разработать методику качественной экспресс-оценки в статических условиях эффективности покрытия в защите от образования АСПО.

5) Провести исследования на разработанном лабораторном стенде в динамических условиях зависимости выпадения АСПО от таких параметров как градиент температуры между нефтяной средой и НКТ, время воздействия и скорость потока нефтяной среды и предложить методику оценки в динамических условиях эффективности покрытия в защите от образования АСПО.

Научная новизна:

1) Впервые для наиболее распространенных внутренних многофункциональных покрытий разных классов на НКТ проведены сравнительные исследования связи их состава, структуры и свойств, определенных в статических условиях отсутствия или неподвижной нефтяной среды, с эффективностью защиты от образования АСПО на полноразмерных сегментах НКТ в динамических условиях движущейся нефтяной среды.

2) Показано, что такие, определенные в статических условиях, свойства поверхностей покрытий как шероховатость, адгезия парафина к сухой поверхности, угол смачивания сухой поверхности дистиллированной водой в отдельности не отражают в полной мере способность поверхностей сопротивляться образованию АСПО в динамических условиях движущейся нефтяной среды.

3) Предложен оригинальный метод определения краевого угла смачивания поверхностей покрытия нефтью в воде, результаты которого позволяют судить об олеофобности этих поверхностей. Для исследованных внутренних многофункциональных покрытий разных классов подтверждено, что для противодействия образованию АСПО поверхность должна быть одновременно гидрофильной и олеофобной для нефти в воде.

4) Проведены испытания сегментов серийных НКТ с исследуемыми внутренними многофункциональными покрытиями на разработанных и изготовленных лабораторных циркуляционных стендах в динамических условиях движущейся нефтяной среды. Получены и объяснены зависимости количества АСПО на сегментах НКТ от таких параметров потока нефтяной среды как градиент температуры, скорость потока и время воздействия. Полученные результаты испытаний на лабораторных стендах соответствуют результатам опытно-промышленных испытаний.

Практическая значимость:

1) Разработаны и изготовлены два оригинальных лабораторных циркуляционных стенда (патент РФ на полезную модель 202556 и

положительное решение Роспатента от 12.07.2023 о выдаче патента на изобретение по заявке 2022134462/28(074924), позволяющие моделировать образование слоя АСПО на внутренней поверхности серийных НКТ в динамических условиях движущейся нефтяной среды с параметрами, максимально приближенными к эксплуатационным параметрам как в малодебитных, так и в высокодебитных скважинах.

2) Предложен оригинальный метод определения истинной шероховатости поверхности покрытий.

3) Рекомендована методика предварительной, качественной экспресс-оценки способности различных внутренних поверхностей НКТ противостоять образованию АСПО по совокупным результатам определения краевых углов смачивания этих поверхностей водой на воздухе и нефтью в воде, то есть по гидрофильности и олеофобности поверхностей.

4) Показано, что проведение испытаний на разработанных лабораторных циркуляционных стендах в динамических условиях движущихся нефтяных сред позволяет наиболее достоверно оценить способность внутренних многофункциональных покрытий защитить НКТ от образования АСПО и быть научной основой методики лабораторных испытаний, позволяющих заменить опытно-промышленные испытания.

5) Разработанные лабораторные экспериментальные стенды и методики использованы в ООО «Научно-производственный центр «Самара» для оценки способности внутренних функциональных покрытий предотвращать образование АСПО на внутренней поверхности НКТ или увеличивать межочистной период.

6) На протяжении 2021-2022 годов ООО «РН-БашНИПИнефть» выполнялись работы по формированию «Схемы испытаний НКТ с покрытием для применения на кластерах месторождений Компании» целью которых была замена опытно-промышленных испытаний на лабораторные (стендовые) испытания для сокращения времени принятия решений об эффективности предлагаемых покрытий. Решение о переходе на лабораторные испытания в

Компании было принято в январе 2023 года, которому предшествовал НИОКР, в ходе которого проводились испытания различных типов покрытий (MPLAG 17, ГИОТЭК 110М, ТС3000F, МК-5). Методологически все проведенные стендовые испытания базировались на выводах, сделанных в диссертации Богатова М. В., а испытания непосредственно проводились на лабораторном циркуляционном стенде (Патент РФ на полезную модель №202556). (Справка ООО «РН-БашНИПИнефть», г. Уфа, от 14.08.2023.)

Соответствие паспорту заявленной специальности. Содержание диссертационной работы соответствует паспорту научной специальности 2.6.17. Материаловедение (05.16.09 - Материаловедение (машиностроение)) по пунктам: 1. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры материалов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий. 6. Разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры, испытание и определение физико-механических и эксплуатационных свойств материалов на образцах и изделиях.

Достоверность научных результатов работы. Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статических методов обработки результатов, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов.

Положения, выносимые на защиту:

1) Конструкция, параметры и методика работы двух оригинальных лабораторных циркуляционных стендов, позволяющие моделировать образование слоя АСПО на внутренней поверхности серийных НКТ в динамических условиях движущейся нефтяной среды.

2) Неполное соответствие определенных в статических условиях свойств поверхностей покрытий способности поверхностей сопротивляться образованию АСПО в динамических условиях движущейся нефтяной среды.

3) Методы и результаты определения краевых углов смачивания поверхностей покрытий водой на воздухе и нефтью в воде, то есть гидрофильности и олеофобности поверхностей покрытий, и использование этих результатов для экспресс-оценки способности различных внутренних поверхностей НКТ противостоять образованию АСПО.

4) Результаты проведения лабораторных испытаний серийных сегментов насосно-компрессорных труб с различными видами внутренних многофункциональных покрытий на разработанных циркуляционных стендах для предотвращения формирования асфальтосмолопарафиновых отложений и соответствие этих результатов результатам опытно-промышленных испытаний.

Объект исследования: внутренняя поверхность насосно-компрессорных труб, стальная поверхность, полимерные и силикатно-эмалевые покрытия, состав, структура и свойства покрытий, асфальтосмолопарафиновые отложения.

Предмет исследования: способность внутренней поверхности насосно-компрессорных труб противостоять образованию асфальтосмолопарафиновых отложений.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на ряде научных конференций:

1) МОЛОДЕЖЬ И НАУКА: ШАГ К УСПЕХУ: сборник научных статей 4-й Всероссийской научной конференции перспективных разработок молодых ученых (19-20 марта 2020 года) г. Курск;

2) ПЕРСПЕКТИВНОЕ РАЗВИТИЕ НАУКИ, ТЕХНИКИ И ТЕХНОЛОГИЙ: сборник научных статей 10-й Международной научно-практической конференции (30 октября 2020 года) г. Курск;

3) Высокие технологии в машиностроении: Материалы XVIII Всероссийской научно-технической конференции с международным

участием (24 - 25 ноября 2021 года) г. Самара;

4) Самарская областная студенческая конференция «ЦИФРОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В МАШИНОСТРОЕНИИ: МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И МЕТАЛЛООБРАБОТКА» (20 апреля 2022 г.) г. Самара;

5) «Защитные покрытия 2022» Эффективные защитные покрытия для эксплуатации внутрискважинного, наземного оборудования и сооружений НГК (1-3 марта 2022 года) г. Самара;

6) «Добыча и транспорт нефти и газа. Новые технологии и решения» (19-20 октября 2022 года) г. Уфа.

Публикации

Результаты диссертации опубликованы в 9 работах, в том числе 4 статьях в рецензируемом журнале «Нефтегазовое дело», входящем в базу данных RSCI и в 1-ю категорию К1 Перечня изданий, рекомендованных ВАК РФ для защиты диссертаций по специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки), а также в 1 патенте РФ на полезную модель и 1 патенте РФ на изобретение.

1) Богатов, М.В. Применение внутренних многофункциональных покрытий насосно-компрессорных труб для защиты от образования асфальтосмолопарафиновых отложений / М.В. Богатов, П.Е. Юдин, А.П. Амосов // Нефтегазовое дело. 2023. - № 3. – С. 149-160. **(ВАК, К1)**.

2) Богатов, М.В. Влияние гидрофильности, олеофобности на образование асфальтосмолопарафиновых отложений / М.В. Богатов, П.Е. Юдин, А.Г. Веревкин, Д.В. Берков // Нефтегазовое дело. 2022. - № 6. – С. 114-123. **(ВАК, К1)**.

3) Богатов, М.В. Предотвращение образования асфальтосмолопарафиновых отложений на поверхности насосно-компрессорных труб путем нанесения внутренних покрытий / М.В. Богатов, П.Е. Юдин, А.Г. Веревкин, Д.В. Берков // Нефтегазовое дело. 2022. - № 1. – С. 74-81. **(ВАК, К1)**.

4) Богатов, М.В. Моделирование процесса выпадения

асфальтосмолопарафиновых веществ на внутренней поверхности насосно-компрессорных труб с покрытием и без на лабораторном циркуляционном стенде / М.В. Богатов, П.Е. Юдин // Нефтегазовое дело. 2021. - № 2. – С. 97-103. **(ВАК, К1)**.

5) Богатов, М.В. Анализ моделирования процесса образования АСПО на внутренней поверхности НКТ с внутренним покрытием и без покрытия / М.В. Богатов, П.Е. Юдин, А.Г. Веревкин, Д.В. Берков // Инженерная практика. 2022. № 03. – С. 22-28.

6) Богатов, М.В. Влияние шероховатости на способность внутренних покрытий препятствовать образованию асфальтосмолопарафиновых отложений / М.В. Богатов, П.Е. Юдин // Высокие технологии в машиностроении: материалы XVIII Всероссийской научно-технической конференции / Отв. ред. Р.Г. Гришин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2021. – С. 203-207.

7) Богатов, М.В. Влияние типа внутренней поверхности насосно-компрессорных труб на краевой угол смачивания различных сред / М.В. Богатов, П.Е. Юдин // МОЛОДЕЖЬ И НАУКА: ШАГ К УСПЕХУ: сборник научных статей 4-й Всероссийской научной конференции перспективных разработок молодых ученых, в 5-х томах, Том 5, Юго-Зап. гос. ун-т., Курск: Юго-Зап. гос. ун-т. 2020. - С. 164-168.

8) Патент РФ 202556 на полезную модель. Лабораторно-исследовательский циркуляционный стенд для испытаний методов противодействия процессам седиментации и коррозии в колонне насосно-компрессорных труб / Баранов Н.А., Желдак М.В., Макаров Е.А., Юдин П.Е., Максимук А.В., Петров С.С., Трофимов И.С., Богатов М.В. Оpubл. 24.02.2021. Бюл. №6.

9) Положительное решение Роспатента от 12.07.2023 о выдаче патента на изобретение по заявке №2022134462/28(074924) зарегистрированный 26.12.2022. Лабораторный испытательный стенд для воспроизведения эксплуатационных условий внутри погруженной в нефтяную скважину

колонны насосно-компрессорных труб при испытаниях различных методов противодействия коррозии и седиментации / Максимук А.В., Юдин П.Е., Веревкин А.Г., Желдак М.В., Богатов М.В., Берков Д.В., Крысина Д.А., Вязгин Д.С., Иванов А.В.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка использованных источников из 118 наименований и четырех приложений. Материалы изложены на 162 страницах, содержат 31 иллюстрацию и 10 таблиц.

Слова благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю, заведующему кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» Самарского государственного технического университета, д.ф.-м.н., профессору Амосову Александру Петровичу, за помощь и курирование данного диссертационного исследования.

Автор также благодарен работникам ООО «Научно-производственный центр «Самара», г. Самара, к.т.н., директору по науке Юдину Павлу Евгеньевичу, к.х.н., директору по развитию Веревкину Александру Григорьевичу, ведущему инженеру Беркову Денису Валентиновичу, коллективу испытательной лаборатории за содействие и помощь в проведении исследований настоящей диссертационной работы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Природа и состав АСПО, физические и химические свойства

Нефть представляет собой химически сложную дисперсную систему, состоящую из компонентов, находящихся в различных состояниях вещества в зависимости от их структуры и внешних условий. Стабильность нефтяной дисперсной системы зависит от химических свойств и количественных пропорций ее основных компонентов, а также от температуры и давления. Изменение температуры нефти, а точнее, снижение температуры, вызывает переход в другие агрегатные состояния, что приводит к возникновению центров кристаллизации, укрупнению кристаллов парафиновой фазы и образованию АСПО [20].

Нежелательные отложения откладываются на поверхностях трубопроводов, насосно-компрессорных труб и подземных установок. В их состав входит сложная смесь углеводородов, масел, смол, полимерных соединений, включая асфальтены, и неорганических включений (песок, глина, соль и вода) [21]. Асфальтосмолопарафиновые отложения концентрируют полярные природные поверхностно-активные вещества (ПАВ) и нефтяные эмульгаторы, усиливая их химические связи друг с другом, с металлическими поверхностями и щелями в поверхности, а также на наружной поверхности деталей.

При обводненности нефтяных эмульсий в составе АСПО имеется малое количество воды, в составе которых имеется соли соединений хлора, а также соли гидрокарбонатов: натрия, кальция, магния, а также сульфаты и карбонаты. Нежелательные отложения включают в себя механические примеси из привнесённого материала в виде частиц глины, зерен кварца песчаника, а также железного порошка (окалины) и т.д.

Исходя из вышеизложенного, в состав нежелательных отложений переходят вещества, которые обладают существенной в сравнении с нефтью плотностью и осаждаются на внутренней поверхности промысловых труб и

подземного оборудования за счет действия центробежных или гравитационных сил, а также за счет веществ, которые обладают ПАВ [22].

Таким образом, АСПО представляют из себя высокомолекулярную смесь углеводородов, которая состоит из парафинов (15-70%), асфальтено-смолистых веществ (АСВ) (18-44%), сюда также входит силикагелевая смола, масло, вода и механические примеси [23].

1.1.1 Парафиновые отложения в нефтепромысловом оборудовании

В составе АСПО преобладающую часть составляют парафины. Принято считать, что под понятием парафин включают такие понятия как парафины и церезины, которые не разделяются между собой. Нефтяные парафины и церезины содержат алканы с большим количеством атомов углерода, которые являются твердыми веществами. В состав высокомолекулярных церезинов входят высокомолекулярные н-алканы, а также циклоалканы с разветвленными боковыми цепями, алканы изостроения, а также присутствует малое количество алканоаренов. Считается, что разделить парафины от церезинов практически не предоставляется возможным [24]. Структурная составляющая высокомолекулярных парафиновых углеводородных соединений микрокристаллическая, нафтены с обширными и разветвленными алкильными радикалами формируют макрокристаллическую структуру [25].

Парафиновые молекулы, которые входят в состав АСПО являются представителями углеводородов метанового ряда C_nH_{2n+2} с обширной цепью, в состав которой входят от 18 до 35 атомов углерода. Зачастую относительная молекулярная масса парафинов, входящих в состав АСПО, составляет 400 – 450 а.е.м. Нежелательные отложения включают в свой состав от 4% до 73% масс. парафинов. Высокомолекулярные парафины от $C_{36}H_{74}$ до $C_{55}H_{112}$, именуемые церезинами, обладают отличием в физических и химических свойствах. Они имеют повышенную температуру плавления, а также более

высокую плотность. Высокомолекулярные церезины обладают разветвлённой структурой молекул.

В природных условиях парафин содержится в нефтяных эмульсиях. В условиях пласта парафин в нефтяной эмульсии содержится в растворенном и взвешенном состоянии в виде монокристаллов. В нефти одной и той же площади сохраняется следующая тенденция: чем ниже концентрация парафина в нефтяной эмульсии, тем выше содержание АСВ. Выявляется также следующая закономерность: чем меньше глубина залегания, тем больше будет концентрация парафина в месторождении.

Существует тенденция, что чем больше температура плавления твердых парафиновых углеводородов, тем выше их молекулярная масса. В твердом состоянии плотность парафинов находится в диапазоне от 865 кг/м^3 до 940 кг/м^3 , а в другом агрегатном состоянии (в расплавленном виде) в диапазоне от 777 кг/м^3 до 790 кг/м^3 . Объемная модель молекулы парафина представлена на рисунке 1. Парафин обладает повышенной растворимостью в органических растворителях, она уменьшается с увеличением молекулярной массы и повышается с увеличением температуры. Установлено, что парафины не имеют свойства растворяться в дистиллированной воде и этиловом спирте. Органолептически высокомолекулярный парафин является бесцветным или белым веществом, у него отсутствует запах и вкус, на ощупь обладает слегка жирной консистенцией [26].

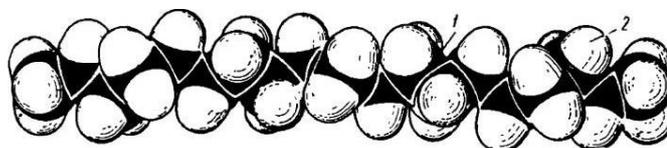


Рисунок 1 - Объемная модель молекулы парафина:
1- атомы углерода; 2 - атомы водорода [26]

Исходя из химических свойств парафинов, они обладают инертными характеристиками по отношению к множеству других химических реагентов. При температуре порядка 140°C имеют свойство окисляться в среде кислорода воздуха с образованием жирных кислот.

Большой молекулярной массой обладают церезины в сравнении с парафинами. Церезины обладают высокой растворимостью в бензоле. Также они, как и парафины являются углеводородной смесью, в состав которых входят углеродные атомы с молекулами от C_{36} до C_{55} . Добывают их путем извлечения из нефтяного сырья в основном из петролатума (смесь церезина, парафина и нефтяных масел) и остатков высокопарафинистых сортов нефти, получаемых при ее переработке.

Церезины обладают мелкокристаллическим строением. При перегонке нефти церезины концентрируются в осадке, а парафин перегоняется с дистилятом. Церезины, которые концентрируются в остатке после перегонки мазута, представляют собою смесь циклоалканов и твердых алканов. Церезины по составу и свойствам значительно отличаются от парафинов. Температура плавления парафинов - $45-65^{\circ}\text{C}$, церезинов - $65-85^{\circ}\text{C}$. Парафины легко кристаллизуются в виде пластинок и пластинчатых лент, церезины имеют мелкоигольчатую структуру и кристаллизуются с трудом, температура кипения парафинов не более 550°C , церезинов - больше 600°C . Церезины - воскообразные вещества от белого до коричневого цвета, также обладают большей химической активностью, чем парафины [27].

1.1.2 Асфальто-смолистые вещества и их отложения в нефтепромысловом оборудовании

Асфальто-смолистые вещества представляют собой гетероциклические соединения со сложными гибридными структурами, состоящими из азота, серы, кислорода и металлов железа, марганца, ванадия, никеля, кальция и т.п. АСВ состоят из ароматических и нафтеновых структур, их содержание может достигать до 98 % по массе. АСВ концентрируются в тяжелых нефтяных остатках, таких как гудрон и битум. В зависимости от месторасположения нефти ароматические углеводороды могут находиться в широком диапазоне и составлять от 40 до 68 % по массе остатков тяжелой нефти. Старые

парафиновые нефти на основе метана содержат небольшое количество смол в диапазоне от 1 до 5 % по массе. Молодые нефтяные эмульсии нафтеновоароматических или ароматических нефтей имеют высокую концентрацию смол и асфальтенов (до 50 % по массе) [24].

Окраска смол может иметь различный вид от светлого до темного цвета. Обычно смолы представляют из себя жидкости, обладающие большой вязкостью и различного цветов бурого, коричневого или темного. Молекулярная масса смол находится в интервале от 650 до 850 а.е.м, или больше, а их плотность находится в диапазоне от 1000 до 1100 кг/м³. Если содержание смол находится на высоком уровне, то они могут влиять на вязкость нефтяной эмульсии, также они отвечают за характерный цвет нефти [28]. Они имеют свойство хорошо растворяться во всех нефтяных углеводородах, а также и в легких предельных углеводородах с числом атомов углерода, находящимся в диапазоне от 5 до 6 атомов. Также они имеют свойство окисляться при комнатной температуре при дневном свете. Если судить с химической точки зрения, то здесь смолы представляют из себя конденсированные циклические системы из нафтеновых, гетероатомных и ароматических систем [28]. Характерное отличие смол — это наличие гетероатомов в молекуле. Данные молекулы играют роль объединяющего звена, которые образуют соединительные кольца. Циклическое строение смол подтверждается низким содержанием водорода в молекуле. В основном структура молекул смол состоит из плоской конденсированной поликарбоциклической сетки, которая в свою очередь состоит из бензольных колец [29]. В данной структурной сетке содержатся нафтеновые, а также гетероциклические кольца. Их положение в конденсированной системе напрямую зависит от химических свойств исходной нефти.

В результате двух реакций дегидрогенизации и конденсации строятся молекулы смол [30, 31]. На рисунке 2 представлена пространственная формула строения молекул смол.

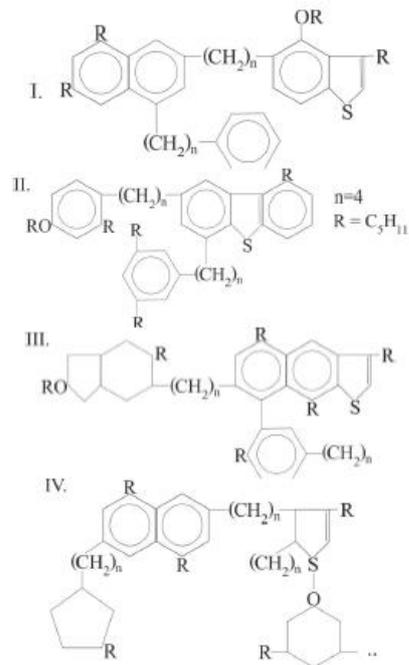


Рисунок 2 – Пространственная формула нефтяных смол [25]

В структуру асфальтенов входят три ароматические или гетероароматических кольца, а данные молекулы состоят из 4-5 фрагментов (рисунок 3).

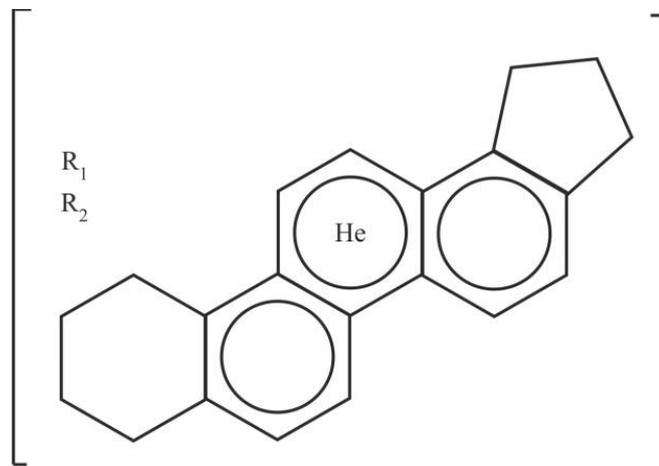


Рисунок 3 – Фрагмент пространственной формулы асфальтена, где в формуле R_1 и R_2 – углеводородные радикалы, He – ароматическое кольцо с гетероатомами [5]

Структурные фрагменты асфальтена имеют почти плоскую пространственную структуру. Рентгеновский анализ показывает, что молекулы асфальтена образуют пачки из четырех-пяти параллельных плоскостей. Эти пачки являются ядрами сложных структурных единиц нефти

и сольватируются молекулами смолы и ароматических нефтей из-за высокой полярности компонентов [24].

Асфальтен генетически связан с нефтяной смолой и нефтяным маслом. При переходе от нефтяного масла к нефтяной смоле у асфальтена увеличивается вес молекулярной цепи соединения. Также увеличивается количество гетероатомов, возрастает доля ароматических элементов в структуре, увеличивается степень их конденсации. Можно заметить постепенно обеднение водородом и обогащение углеродом, понижается доля нафтового и алифатического углерода, увеличивается доля метилового углерода, увеличивается количество парафиновых цепей и быстро уменьшается их длина [32]. Исходя из этого, АСВ нефти обладают в основном массой неуглеводородных химических соединений нефти.

Варьирование концентрации парамагнитных смол и асфальтенов в нефтяной эмульсии связано с изменением в структуре комбинаций ассоциатов.

Асфальтено-смолистые вещества обладают следующими особенностями [33]:

1. Химические и физико-химические процессы, в которых принимают участие АСВ, обладают коллективным характером. Молекулы асфальтенов не являются самостоятельными компонентами, они образуют комбинации, в составе которых находятся свободные радикалы.

2. Необходимым условием присутствия парамагнитных частиц в растворе является образование антимагнитной сольватной оболочки. Образование сольватной оболочки уменьшает притяжение парамагнитных молекул и предотвращает их рекомбинацию в результате теплового движения.

3. Смолы состоят из антимагнитных молекул, некоторые из которых могут переходить в возбужденное триплетное состояние или подвергаться гомолизу. Поэтому смолы могут быть источником асфальтенов.

4. Межмолекулярное взаимодействие компонентов АСВ играет ключевую роль в свойства данного класса соединений.

Состав и свойства АСПО меняются в широком диапазоне на месторождении или в конкретном нефтедобывающем регионе. Важным параметром является концентрация и наличие в нефти АСПО. Данная информация играет важную роль в выборе оптимальных режимов для определения методов борьбы с нежелательными отложениями, а также для методов предотвращения образования в трубах (промысловых и насосно-компрессорных), а также нефтепромыслового оборудования в целом.

1.2. Классификация АСПО

Формирование нежелательных отложений в виде АСПО происходит по двум режимам следующих видов: отложения в виде осадков, а также парафиновые отложения.

Формирование парафиновых отложений происходит в процессе добычи нефтяного флюида из пласта в результате процесса кристаллизации АСПО на поверхности НКТ, а также промыслового оборудования за счет изменения градиента (разницы) температуры между стенкой и нефтяным потоком.

Другой механизм отложения, представляющий из себя осадкообразование, образуется в основном в нижней части резервуарного оборудования, различных емкостных сосудов. Также важным фактором является малая скорость, при которой происходит течение нефти, за счет процесса седиментация происходит формирование и дальнейшее укрупнение частиц АСПО. По химическому составу данные виды образований почти идентичны, но при процессе осадкообразования отложения имеют менее прочную структуру.

Существуют различные классификации отложений, одна из которых является следующей:

- отложения, в которых существуют большое количество органических веществ;

- отложения, в которых существуют большое количество неорганических веществ;

- с равным содержанием как органических, так и неорганических компонентов.

Также существует следующая классификация нежелательных отложений, которая описывает содержание органических веществ. В данном случае отложения классифицируют на три группы в зависимости от отношения содержания парафиновых веществ (П) к объединенному количественному содержанию смолистых веществ и асфальтенов (С+А), по величине которого отложения можно распределить на три группы [26]:

- асфальтовый – $(A+C) / П > 1$;

- парафиновый – $(A+C) / П < 1$;

- смешанный – $(A+C) / П \sim 1$.

Это соотношение называют также критерием нестабильности и используют для экспресс-оценки склонности нефти к образованию отложений, так как при его значении менее 2,0 процесс парафиновых отложений в нефтепроводах интенсифицируется [34].

1.3. Механизм образования АСПО

1.3.1 Гипотезы механизма образования АСПО

Образование АСПО является осложняющим фактором, приводящим к закупорке пор пласта, зависанию насосных штанг и сужению сечения труб, что значительно снижает дебит при механизированной добыче, увеличивает энергопотребление и приводит к высокому износу оборудования [1-3, 35-36].

Под термином механизм формирования АСПО понимают совокупность процессов, которые с течением времени увеличивают слой отложений на внутренней поверхности труб, а также другого оборудования, принимающего участие в добыче, а также транспортировки нефти. Для того чтобы

осуществлять непрерывный подъем нефти из пласта необходимо правильно понимать механизм формирования АСПО и затем выбирать методы противодействия образования данного процесса. Существует несколько теорий механизмов образования данных отложений, которые можно разделить на два вида [54]:

- когда температура нефти выше температуры начала кристаллизации парафина, образование и рост центров кристаллизации отложений происходит на холодной поверхности различного оборудования в том числе НКТ и ПТ;

- если температура нефти ниже температуры начала кристаллизации парафина, то образование данных отложений происходит в объеме потока нефтяного флюида с формированием взвеси кристаллизованных частиц и их объединения в отложение.

Существует предположение, что при формировании АСПО действуют оба вида предложенных механизмов образования. Исходя из этого, необходимо определить какой из механизмов преобладает, для выбора способа предотвращения нежелательных отложений [37, 38]. Для этого обратимся к истории и проанализируем гипотезы, которые выдвигали отечественные и зарубежные ученые.

Одним из первых исследователей в области механизма формирования АСПО был Reistly С.Е. [39]. Важным параметром, подчеркивал данный автор, является градиент температуры между холодной поверхностью стенки трубы и нефтью с более высокой температурой, только в этом случае будет запущен механизм образования АСПО. Он представлял себе механизм образования нежелательных отложений следующим образом. В объеме нефтяного потока с температурой ниже температуры кристаллизации образуются кристаллы парафиновых веществ. Температура вблизи стенки трубы самая низкая, и здесь самая низкая растворимость молекул парафина. Этот градиент концентрации, обусловленный градиентом температуры, приводит к тому, что молекулы парафина начинают диффундировать из сердцевины потока нефти к внутренней стенке трубы, и при ламинарном режиме движения нефтяного

флюида кристаллические частицы будут оседать на внутренней поверхности трубы. Особое внимание Reistly С.Е. уделяет режиму течения нефти. Если в трубе существует ламинарный поток, то отложения происходят интенсивнее, если преобладает турбулентный режим течения, то парафины, которые кристаллизовались в потоке нефти, уносятся с потоком к устью, и лишь малая их часть оседает и закрепляется на стенках трубы [39]. Эти взгляды Reistly С.Е. стали основой теории механизма молекулярной диффузии, которая играет ведущую роль в объяснении АСПО согласно современным представлениям [15].

Еще одним зарубежным ученым в области изучения механизма формирования АСПО является Brown W.J. [40]. Он утверждает, что механические примеси в потоке нефтяного флюида играют ключевую роль в росте и формировании парафиновых отложений. Механические примеси являются центрами кристаллизации, на которые уже кристаллизуются парафины, взвешенные в потоке нефти, после чего происходит оседание данных части на в НКТ, ПТ, а также иное оборудование. Brown W.J. определил, что для начала механизма образования АСПО необходимо и достаточно выполнение следующих условий:

- 1) должно отсутствовать термодинамическое равновесие в системе, а именно растворимость парафиновых веществ в нефтяном флюиде, что должно приводить к кристаллизации и появлению кристаллических частиц парафиновых веществ в нефтяном флюиде;

- 2) кристаллы отложений должны прикрепиться к поверхности стенок системы, агломерироваться, адгезия сцепления отложений должна быть достаточно для того, чтобы нефтяной поток не уносил их потоком к устью скважины.

Torrey P. D. полагает, что образование АСПО происходит по следующей схеме: при уменьшении растворяющей способности парафиновые кристаллы конгломируются в большие гранулы, которые находятся под действием гравитационных сил. Большие частицы парафина, находящиеся в потоке во

взвешенном состоянии, оседают к местам с шероховатыми участками поверхности, к зонам, где вероятность сцепления частиц парафина с поверхностью металла трубы очень велика [41].

В отечественной литературе одним из первых, кто начал заниматься процессом формирования нежелательных отложений в виде АСПО, был Галонский П.П. Многие ученые того времени не уделяли особого внимания тому факту, что в нефти присутствует большое количество попутного газа в виде пузырьков [42]. Галонский утверждает, что газовые пузырьки способствуют интенсивному формированию нежелательных отложений. Исходя из промысловых испытаний того времени, было замечено, что в скважинах, которые не работали большие промежутки времени, отсутствовали АСПО. Данный факт обусловлен отсутствием фазовых превращений во всем объеме нефти и движения жидкой фазы, а также и газовой фазы. По мнению автора, процесс формирования АСПО в НКТ и ПТ в большей степени зависит от связи кристаллов друг с другом при хаотическом столкновении в объеме нефти.

Позже в работах отечественных ученых Яковлева К. Г., Володина М. Г. и Ракова П. П., Хаьяняна М. М. отдается предпочтение механизму формирования АСПО за счет осадочной теории образования [43,44].

Наиболее значимой работой в области формирования АСПО является работа Непримерова Н.Н., которая в дальнейшем сыграла особую роль в продолжении развития данной области исследований. Автор разграничивает два механизма формирования АСПО, один из которых заключается в формировании парафиновых отложений в потоке нефти, а после этого осаждения на поверхности труб, а другой механизм подразумевает формирование кристаллов парафина на стенках оборудования, а затем дальнейшую агломерацию. Также большое внимание уделено в вопросе формирования отложений именно тем кристаллам, которые возникают и растут на поверхности. Кристаллы, возникшие на стенках НКТ, не играют существенной роли в формировании отложений (третий механизм) [45].

Примерно в одно и тоже время с предыдущим автором была опубликована статья Lessen F.W. и Howell I.H., которые исследовали дегазированную нефть на предмет механизма образования АСПО [46]. Они утверждают, что существуют два подхода к процессу формированию нежелательных отложений. В нефти формирование происходит за счет роста кристаллов парафина на охлаждаемых стенках труб, как и ряд других ученых. Другой вариант они описывают, исходя из осаждения уже кристаллизованных в потоке парафиновых частиц с поверхностью труб, а также друг с другом. В первом случае, как полагают авторы, основную роль в формировании отложений играет градиент температуры между нефтяным потоком и стенкой труб, на которую происходит осаждение отложений.

Интересны точки зрения на механизм парафинизации оборудования Люшина С.Ф. [47]. Автор полагает, механизм формирования АСПО объясняется процессом кристаллизации за счет формирования слоя на внутренней поверхности труб. Здесь стоит отметить, что процесс образования происходит с помощью процесса седиментации парафина, а не агломерирования данной фазы. Увеличение количества отложений происходит за счет наличия газовых пузырьков в потоке нефтяного флюида, которые образуются непосредственно на стенках труб, а также в объеме нефтяного флюида.

Других взглядов придерживается Бабалян Г.А. Данный автор утверждает, что формирование АСПО происходит за счет адсорбционного механизма. В его исследованиях, которые посвящены механизму формирования нежелательных отложений из нефтяного потока, следует возможность образования отложений во двум разным механизмам:

- 1) кристаллизация АСПО на внутренней поверхности труб;
- 2) за счет процесса кристаллизации парафина, которые взвешены в нефтяном потоке и которые входят в состав отложений путем когезионного механизма (слипания друг с другом).

Иначе представляет себе механизм парафинизации промышленного

оборудования Мазепа Б.А. [48]. Он полагал, что механизм формирования АСПО имеет осадочную теорию. Образование отложений происходит за счет переход в твердое агрегатное состояние частиц парафина и нефтяного флюида, а затем последующего адгезионного взаимодействия с поверхностью на внутренней поверхности труб. По его мнению, формирование отложений является гравитационным процессом, которое он связывает с осаждением грубодисперсных частиц.

Другие отечественные ученые Капырин Ю.В., Требин Г.Ф. также утверждали, что в общем случае процесс кристаллизации парафина из нефти нельзя отделить от процесса осаждения парафина на поверхности трубы, и что осаждение происходит за счет осаждения кристаллов парафина, взвешенных в объеме нефти, на стенках оборудования [49].

Намного позднее в работе [50] под механизмом парафинизации понимают и выделяют два механизма формирования нежелательных отложений: образование АСПО происходит путем адгезионных взаимодействий уже кристаллизованных частиц парафина, либо, также, как и полагают предыдущие авторы, за счет образования и агломерированию частиц парафина уже на поверхности как НКТ, так и ПТ. Существует также вероятностная характеристика сцепления частицы парафиновых отложений с поверхностью трубы в условиях потока нефтяного флюида, частица парафина может закрепиться на внутренней поверхности трубы за счет механического сцепления с неровностями поверхности.

Как уже отмечалось, одна из наиболее распространённых, теория молекулярной диффузии, объясняет образование АСПО, исходя из температуры кристаллизации твердых парафиновых углеводородов [15]. Но эта теория не принимает во внимание такие процессы как адгезия, адсорбция и влияние асфальто-смолистых веществ нефтяного потока. В практической деятельности данная теория образования АСПО находит применение в тех случаях, когда происходит эксплуатация нефтяных объектов при

отрицательных температурах, а также фактор кристаллизации парафиновых углеводородов играет основную роль при добыче нефти.

Существуют теории формирования АСПО, которые объясняют влияние асфальто-смолистых веществ, адгезии и адсорбции на процесс образования нежелательных отложений [51, 52]. Данный процесс происходит за счет процессов коагуляции, агрегации и мицеллообразования парафиновых углеводородов, асфальтенов и смол в нефтяной системе. Первоначально, прежде чем парафин выйдет из термодинамического равновесия, происходит преобразование структуры путем объединения молекул в широкую сплошную решетчатую ленту. В данной пространственной форме адгезионные свойства парафина усиливаются и его способность к агломерированию на внутренней поверхности труб существенно возрастает.

В современной обзорной работе [15] подводится итог точек зрения различных авторов на механизм формирования АСПО, согласно которому механизмы осаждения парафина в ранних исследованиях в основном разделяются на четыре категории, среди которых доминирующим фактором является молекулярная диффузия, за которой следуют сдвиговая дисперсия, броуновская диффузия и гравитационное осаждение. Кроме того, асфальтены являются важными составляющими воскообразной сырой нефти; последние исследования показывают, что присутствие асфальтенов оказывает значительное влияние на расслоение отложений парафина. Молекулярная диффузия доминирует в качестве основного механизма при условиях высокотемпературного теплового потока. В условиях низкотемпературного теплового потока, где осаждение путем молекулярной диффузии, как ожидается, равно нулю, становится актуальной дисперсия сдвига. Диспергирование при сдвиге как механизм осаждения парафина наблюдается, когда на уже выкристаллизовавшиеся частицы парафина, текущие со средней скоростью объемной жидкости, воздействуют пристеночные силы и межмолекулярные силы текущего потока. При высокой концентрации парафиновых частиц взаимодействие этих частиц создает большое смещение,

генерирующее боковой перенос воска на стенки трубопровода и образование слоя парафина. (Некоторые исследователи утверждают, что дисперсия парафина существует также как механизм удаления парафина со стенок трубопровода.) Асфальтены являются самыми тяжелыми и полярными компонентами сырой нефти и играют заметную роль в качестве ингибитора парафина и могут значительно снизить скорость осаждения парафина. Асфальтены взаимодействуют с молекулами парафина и за счет броуновской диффузии обогащают слой отложения парафина. Как молекулярная диффузия и дисперсия сдвига парафина, так и броуновская диффузия асфальтенов приводят к образованию двухслойного воскового налета, который состоит из твердого и прочного внутреннего слоя парафина и мягкого легко удаляемого внешнего слоя, обогащенного асфальтенами, что значительно препятствует последующему образованию отложения парафина.

Новая точка зрения на механизм образования АСПО обсуждается в критическом обзоре [53]. В нем критикуется общепринятый подход массопереноса с механизмом молекулярной диффузией, называются проблемы объяснения некоторых фактов с точки зрения этого механизма. В обзоре приводится и обсуждается менее известный новый подход теплопереноса с фазовым переходом парафина из жидкого состояния в твердое аналогично осаждению льда из одного компонента. Этот подход предполагает, что осаждение парафина есть явление фазового перехода без диффузии, а не явление массопереноса вследствие молекулярной диффузии. Оба подхода дают различные условия на поверхности раздела фаз «нефть – отложения». В подходе массопереноса температура поверхности раздела фаз изменяется от температуры стенки до температуры растворения парафина по мере роста отложения, а в подходе теплопереноса с фазовым превращением температура поверхности раздела фаз всегда постоянна и равна температуре появления парафина. Но в итоге авторы критического обзора приходят к заключению, что необходимы соответствующие детальные

экспериментальные исследования, направленные на проверку гипотезы обоих подходов.

Важный вывод содержится в обзоре [53] и по механизму термодиффузии, согласно которому градиент температуры вызывает разделение массы легких и тяжелых фракций углеводородов в нефтяной среде и приводит к осаждению парафина. Некоторые исследователи заявляют, что термодиффузию надо учитывать для правильной оценки отложений, другие утверждают, что эффект термодиффузии пренебрежимо мал. Авторы обзора [53] согласны с тем, что нет убедительных данных по какому-либо влиянию термодиффузии на образование АСПО. Здесь следует подчеркнуть отсутствие влияния именно термодиффузии, а не отсутствие влияния градиента температуры, который в подавляющем числе случаев оказывает определяющее влияние на образование АСПО как по механизму молекулярной диффузии, так и по механизму фазового превращения, поэтому при моделировании обоих механизмов используются подобные уравнения теплопередачи, но с различным граничным условием [53]. Хотя нельзя исключить случаи, в которых определяющее влияние будут оказывать другие факторы, что будет приводить к отсутствию корреляции между градиентом температуры и интенсивностью образования АСПО в этих случаях.

1.3.2 Процесс кристаллизации АСПО на внутренней поверхности НКТ

В настоящее время существуют две основные теории механизма формирования АСПО: осадочно-объемная и кристаллизационно-поверхностная [21,37,53,54]. Осадочно-объемная подразумевает, что сформированные кристаллы парафиновых веществ образуются в потоке нефтяного флюида, затем происходит их оседание на внутренней поверхности, адгезионное взаимодействие, агломерирование, после чего происходит образование осадочного слоя отложений. Другой механизм подразумевает поверхностное образование парафиновых отложений в виде

кристаллов, которые, в свою очередь, образуют комплексы на металлической поверхности. Формирование отложений на внутренней поверхности происходит за счет когезионного накопления из нефтяного флюида парафиновой фазы и с течением времени сужением внутреннего сечения НКТ. Также существуют теории, объединяющие две предыдущие теории образования нежелательных отложений. Стоит отметить, что ключевую роль играют состояние поверхности, ее природа на процесс формирования АСПО во времени.

Наиболее важными критериями в процессе образования АСПО являются:

- нахождение в нефтяном флюиде соединений углеводородов, в основном состоящих из парафинов;
- уменьшение пластового давления до давления насыщения;
- переход в твердое агрегатное состояние компонентов нефти при понижении температуры потока;
- формирование отложений за счет градиента температуры между стенкой трубы и нефтяным потоком, на котором происходит формирование слоя нежелательных отложений с прочным адгезионным взаимодействием к поверхности, которые исключают срыв потоком нефти.

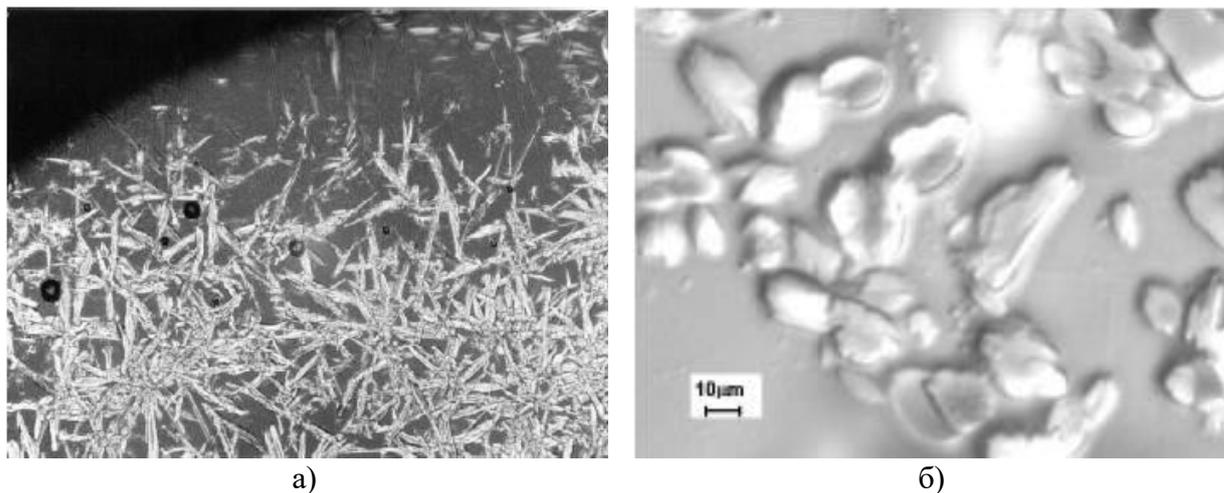
На интенсивное формирование отложений влияют также и другие факторы, как способствующие, так и препятствующие данному процессу. К существенным факторам образования АСПО можно отнести скоростные и реологические характеристики течения нефти, состав нефтяного флюида, наличие воды в нем, процесс выделения газа при уменьшении давления, присутствие механических примесей, которые являются центрами кристаллизации отложений, и, конечно, наиболее важным фактором является поверхность оборудования и ее характеристики [15, 54-57].

Как и многие другие вещества, парафины имеют фазовые переходы, которые происходят при изменении температуры: кристаллизация и плавление, аллотропные превращения, растворение одной фазы в другой,

насыщение, а также пересыщение фаз [37]. Процесс кристаллизации при изменении температуры, а именно уменьшении ее, имеет зависимость от скорости зарождения центров кристаллизации, а также роста кристаллов. Чем ниже температура, тем выше скорость зарождения центров кристаллизации, но меньше скорость роста кристаллов. Исходя из этого, при повышенных температурах происходит образование малого количества крупных кристаллов, а при пониженных температурах происходит образование мелкодисперсных кристаллов. Помимо этого, на структурообразование и количественную характеристику кристаллической фазы влияют свойства кристаллизующихся компонентов, такие параметры как температурный фактор, теплота плавления, вязкость среды, растворимость компонентов друг в друге, наличие различных примесей в виде других компонентов, скорость охлаждения, наличие поверхностно-активных веществ [21-25, 58].

Скорость образования центров кристаллизации и скорость роста кристаллов зависит от скорости кристаллизации. Как и многие другие структуры, нежелательные отложения в виде АСПО формируются, исходя из скорости этого процесса, эта характеристика влияет на то, какая структура будет формироваться при охлаждении. Образование монокристаллов происходит лишь в особых условиях. Уменьшение температуры способствует образованию центров кристаллизации, но, в свою очередь, является отправной точкой для уменьшения молекулярной подвижности, а вместе с ней и скорости увеличения кристаллов. В связи с этим температурная зависимость скорости кристаллизации проходит через максимум [37].

Первоначально при образовании отложений происходит процесс выделения кристаллов из парафина. При этом увеличение размеров кристаллов может происходить по одномерному механизму – образование структуры из стержней или игл, по двумерному механизму – образование дисков или пластин, а также трехмерному механизму – образование сферических молекул, исходя из этого форма кристаллов парафина разнообразна и представлена на рисунке 4 [59].



а) б)
Рисунок 4 – Форма одномерных (а) и двумерных (б) кристаллов парафинов [59]

Согласно одной из основных теорий, формирование кристаллов парафинов происходит за счет молекулярной диффузии в пограничном ламинарном слое [60, 61]. В связи с более низкой температурой окружающей среды в пристенном слое нефти возникает градиент температуры, который, в свою очередь, запускает процесс образования градиента концентрации растворенного парафина у внутренней поверхности трубы, где эта концентрация уменьшается за счет кристаллизации [62]. В данном слое, который граничит со стенкой труб, происходит броуновское движение частиц, они ударяются со стенкой, и происходит адгезионное взаимодействие частиц со стенкой. Силы адгезии на поверхности превосходят инерционные силы, частицы закрепляются на подложке, после этого происходит кристаллизация и выделение парафиновой фазы [63]. Процесс кристаллизации парафинов происходит у тех углеводородов, которые имеют наименьшую растворимость, а также наибольшую молекулярную массу. Кристаллы парафинов, которые сформировались, соединяются между собой в сетку и образуют плотный каркас, в ячейках которых располагается жидкий нефтяной флюид.

Стоит отметить такую важную стадию в процессе образования АСПО, как износ сформировавшегося отложения в результате трения между поверхностью отложения и потока нефтяного флюида [63]. Этот процесс способствует искажению поверхности и придает ей большую шероховатость

[64]. Те молекулы сформировавшихся отложений, которые плохо провзаимодействовали с поверхностью трубы, смываются потоком, так как силы при турбулентном движении достаточны для выноса частиц к устью скважины. Данный циклический процесс, а именно формирование слоя отложений, а затем смыв частиц потоком нефтяного флюида характеризуется как уменьшение интенсивности образования АСПО во времени.

В большинстве источников литературы как зарубежного, так и отечественного производства под термином АСПО принято считать только парафиновые вещества, так как зачастую они находятся в преобладающей концентрации по сравнению с другими фазами в системе. Однако необходимо принимать во внимание и смолисто-асфальтовую часть АСПО наравне с парафиновой компонентой при изучении процесса осадкообразования [65].

Наличие в отложениях асфальто-смолистых веществ, как одной из главной составляющей части нефтяного потока, способно играть основную роль в механизмах адсорбции и адгезии твердых компонентов отложений.

1.3.3 Моделирование процесса осаждения АСПО на внутренней поверхности труб

Изначально по всему объему нефтяного флюида при понижении температуры образуются центры кристаллизации парафина. Число зародышей, образующихся в начальный момент кристаллизации, зависит от концентрации кристаллизующихся углеводородов, скорости охлаждения раствора и разности между температурой раствора и температурой насыщения.

Зарождение кристаллов из фундаментальных соображений осуществляется по следующим формулам:

$$r_{\text{крит}} = \frac{2\sigma\Omega}{\rho RT \ln \gamma} \quad (1)$$

где $r_{\text{крит}}$ – радиус кристаллов парафина, σ – удельная поверхностная энергия; Ω – объем, занимаемый в кристалле частицей (атомом, ионом или молекулой), R – универсальная газовая постоянная; T – температура плавления компонентов; ρ – плотность вещества; $\ln \gamma$ – логарифм равновесного давления в системе [66].

Так как АСПО — это сложная смесь углеводородов, то здесь присутствуют как кристаллические вещества, так и вещества, не обладающие кристаллической решеткой, соответственно, необходимо учитывать зарождение центров кристаллизации аморфной фазы.

При зарождении аморфного вещества формула образования будет выглядеть следующим образом:

$$r = \frac{2gV_m}{DF} \quad (2)$$

где r – радиус частиц парафина, DF – выигрыш в свободной энергии на один моль для превращения в аморфное вещество, V_m – молярный объем, g – межфазная энергия [67].

В дальнейшем после образования кристаллов АСПО происходит рост твердых углеводородов на образовавшихся центрах кристаллизации по следующему уравнению:

$$U = \frac{dx}{dt} - KS(x - x'') \quad (3)$$

где U – скорость формирования слоя отложений, $\frac{dx}{dt}$ – количество вещества, выкристаллизовавшегося в единицу времени; K – коэффициент, зависящий от коэффициента диффузии D молекул, достигших насыщения, и средней длины диффузионного пути δ , т.е. $K=D/\delta$; S – поверхность выделившейся твердой фазы; x – концентрация пересыщенного раствора; x'' – растворимость зародышей кристаллов при данной степени их дисперсности. Коэффициент диффузии D определяется из уравнения (4).

$$D = \frac{RT}{N} - \frac{1}{6\pi r \mu} \quad (4)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура кристаллизации; N – число Авогадро; r – средний радиус молекул твердых углеводородов; η – вязкость среды. Затем из преобразования формулы (3) и (4) получаем формулу (5) для интенсивности формирования слоя отложений.

$$U = \frac{R}{6\pi r \mu} \frac{ST}{r\eta} (x - x'') \quad (5)$$

Образование твердой фазы из нефтяного потока на образующихся центрах кристаллизации во многом зависит от вязкой составляющей среды, длины диффузионного пути, радиуса молекул углеводородов и разности между концентрацией раствора и растворимостью выделившейся твердой фазы при температуре фазового перехода [2, 66, 67].

Современными авторами были представлены уравнения зависимости количества отложений АСПО от различных параметров, данные уравнения будут представлены ниже.

Стриженко и Сергеев предполагают, что существует модель, которая описывает временную зависимость роста отложений на основе молекулярной диффузии. Она также включает в себя старение отложений, которое представляет собой процесс увеличения фракции отложений за счет внутренней диффузии. Для описания роста и старения необходима связанная система дифференциальных уравнений согласно формулам (6):

$$\begin{aligned} (-2\pi r_{eff}) \rho_{wax} F_w \frac{dr_{eff}}{dt} &= (2\pi r_{eff}) K_m (C_b - C_{wo}(T_i)) - (2\pi r_{eff}) \left[-D_e \frac{dC}{Dr} \right] \\ \pi \rho_{max} (r_i^2 - r_{eff}^2) \frac{dF_w}{dt} &= 2\pi r_{eff} \left[-D_e \frac{dC}{Dr} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

где ρ_{wax} – плотность образований, r_i – радиус трубы без сформированного слоя отложений, C_{wo} – растворимость парафина в нефти, F_w – процентное содержание парафиновых веществ, dC/dr – градиентная концентрация на стенке трубы, dF_w/dt – скоростное изменение содержания парафина в сформированных отложениях во временном промежутке, C_b – характеристика концентрации парафиновых веществ в всем объеме нефтяного флюида, T_i – температурный критерий вдали от трубы, D_e – эффективный коэффициент

диффузии в отложениях, r_{eff} – эффективный радиус потока в интересующий момент времени, K_M – коэффициент массопереноса [68].

Еще одна модель основана на образовании отложений парафина по методу «Cold finger», которую предложили Маркин и Суховеров. Авторы утверждают, что модель формирования АСПО на данном устройстве описывается, исходя из следующих закономерностей: 1) скорость зарождения центров кристаллизации парафинов напрямую зависит от скорости роста кристаллов; 2) с течением времени происходит снижение интенсивности образования АСПО. Исходя из данных соображений, что скорость зарождения центров кристаллизации зависит от градиента температуры ΔT ($^{\circ}\text{C}$) как $a_1 \times (\exp((E_1/RT)/\Delta T^2))$, а скорость роста кристаллов – как $a_2 \times (\exp((E_2/RT)/\Delta T))$, где a_1 и a_2 – коэффициенты, E_1 и E_2 – энергии активации; R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Примем, что количество образующихся парафинов прямо пропорционально $\exp(-(E/RT)/\Delta T^n)$, где $1 < n \leq 2$, то уменьшение процесса с течением времени можно описать функцией вида $f(t) = b_1 t / (t + b_2)$, где b_1 и b_2 – коэффициенты; t – время. Полученная функция имеет вид формулы (7):

$$M_{\text{п}} = \frac{At}{t + B} e^{-\frac{c}{\Delta T^2}} \quad (7)$$

где $M_{\text{п}}$ – вес парафинов, выделяющихся из нефти, t – время.

Данные физико-химических свойств нефти зависят от коэффициентов, входящих в формулу, которые содержат в ней переменные (парафин, температуру и скорость потока) [69].

Биккулов и Шаммазов предложили модель интенсивности образования твердых отложений в динамических условиях движущейся нефтяной среды. Они обобщили имеющиеся данные по экспериментальным исследованиям, а также теоретическим расчетам моделирования предыдущих авторов и предполагают, что механизм формирования АСПО на внутренней поверхности НКТ может быть рассчитан, исходя из формулы (8), которая имеет следующий вид:

$$J = 0.25d_t U \rho \alpha \frac{DAe^{-\frac{E}{RT}}}{D + \delta Ae^{-\frac{E}{RT}}} \left[(c - c_0) \frac{6}{L} \gamma \right]^n \quad (8)$$

где J – формирование массы отложений, г/см², d_t – наружный диаметр труб, см, U – безразмерный коэффициент, обозначающий изменение нефти над поверхностью отложения за единицу времени, численно равный относительной скорости потока, ρ – плотность нефтяного флюида, α – содержание парафина в нефтяном флюиде, D – коэффициент диффузии частиц, A – число хаотичных столкновений частицы, δ – толщина диффузионного слоя, $e^{-\frac{E}{RT}}$ – безразмерная величина, обозначающая количество соударений, которые приводят к прочным адгезионным связям частиц на внутренней поверхности труб, где E – энергия активации процесса, R – газовая постоянная, T – температура, c – концентрация частиц, c_0 – концентрация насыщения частиц, L – размер частиц, γ – безразмерный коэффициент, корректирующий концентрацию частиц к диффузионному подслою, численно равный толщине подслоя, n – порядок процесса [70].

Современное состояние моделирования процесса образования АСПО представлено в критическом обзоре [53]. В нем отмечается, в литературе существует два основных подхода к моделированию процесса роста АСПО. Наиболее общепринятый подход основан на массопереносе за счет молекулярной диффузии, а менее известный подход основан на теплопереносе с фазовым переходом парафина из жидкого состояния в твердое. Модели массопереноса основаны на разнице концентраций между объемом и поверхностью раздела, обычно предполагая первый закон Фика. Модель фазового перехода основана на частичном затвердевании и фазовом переходе из жидкого состояния в твердое. Обе модели используют схожие уравнения теплопередачи, основное различие между двумя подходами - это граничное условие на поверхности раздела фаз «нефть – отложения». Основное предположение подхода, основанного на фазовом переходе, состоит в том, что температура поверхности раздела всегда постоянна, и поэтому явление осаждения парафина является проблемой фазового перехода, то есть

термодинамической проблемой, аналогичной осаждению льда из одного компонента. В подтверждение этому приводятся два аргумента. Во-первых, есть экспериментальные данные, указывающие на постоянную температуру поверхности раздела. Во-вторых, этим просто можно объяснить тот факт, что при увеличении числа Рейнольдса нефтяного потока толщина отложения будет меньше за счет увеличения интенсивности теплообмена потока с отложением, которому должно соответствовать уменьшение толщины отложения при том же температурном градиенте. При использовании же модели массопереноса значительно труднее объяснить уменьшение отложения при увеличении числа Рейнольдса. Чтобы доказать, что осаждение парафина действительно является механизмом молекулярной диффузии, необходимо провести некоторый эксперимент, который покажет, что температура поверхности раздела фаз изменяется от температуры стенки до температуры растворения парафина по мере роста отложения. В итоге авторы критического обзора приходят к заключению, что необходимы соответствующие детальные экспериментальные исследования, направленные на проверку гипотезы обоих подходов.

В работе [53] дается также краткий обзор зарубежных программ моделирования процесса образования АСПО, как коммерческих программ, которые широко используются в нефтяной промышленности, так и академических программ, которые используются в университетах. Отмечается, что все программы основаны на моделях массопереноса, кроме одной, в которой учитываются оба механизма (массопереноса и фазового перехода). В обзоре указываются особенности рассматриваемых программ моделирования процесса образования АСПО, присущие им недостатки, направления их дальнейшего усовершенствования.

Исходя из вышеизложенного, формирование осаждения АСПО — это сложный и многофакторный процесс, зависящий от множества переменных, таких как вязкость, скорость нефтяного потока, химический состав компонентов нефти, температура, поверхностное взаимодействие нефти и

материала стенки трубы и другие. Из-за этого практически невозможно составить достоверную математическую модель, то есть дать достоверное цифровое описание процесса осаждения АСПО, исходя только из чисто теоретических соображений, представленных выше математическими формулами.

В связи с этим несомненный интерес представляет выполняемый в настоящее время под руководством П.Ю. Илюшина научно-исследовательский проект Российского научного фонда по разработке динамической цифровой модели точного прогнозирования образования АСПО в нефтедобывающих скважинах и линейных нефтепроводах [71]. Обзор существующих математических моделей прогнозирования образования АСПО показал, что наибольшей точностью обладают эмпирические модели, в основе которых лежат лабораторные исследования. Известные разработанные модели прогнозирования АСПО не в полной мере учитывают основные физические и промысловых факторы, влияющие на изменение интенсивности образования АСПО в скважинах во времени. В связи с этим целью исследования является создание модели на основе анализа факторов, влияющих на интенсивность образования АСПО, и динамического моделирования процесса образования АСПО в скважинах путем соединения результатов стендовых исследований и промысловых данных. Результаты исследования представлены в публикациях [19, 54-57, 71, 72]. Центральное место занимает методика оценки теплопроводности АСПО на основании законов теплопереноса и ее влияния на реологические свойства флюидов, и использовании реальных нефтяных флюидов при исследовании процесса образования органических отложений на лабораторной установке Wax Flow Loop, что позволило разработать технологию дистанционной диагностики образования органических отложений в лифтовой колонне скважины. Верификация модели образования АСПО показала, что представленная модель с высокой точностью оценивает мощность отложений на различных участках нефтяной скважины. Применение разработанной

цифровой модели позволит повысить эффективность работы нефтепромыслового оборудования, снизить затраты на ремонт скважин, более обоснованно подбирать методы борьбы с АСПО и оценивать их эффективность.

1.4. Влияние различных факторов на образование АСПО на внутренней поверхности НКТ

На образование АСПО оказывают существенное влияние [13-15, 20, 27, 35-37, 71, 73, 74]:

- снижение давления на забое скважины, а также нарушение гидродинамического равновесия газожидкостной системы;
- большое газовыделение;
- снижение температуры в пласте и стволе скважины;
- изменение скорости движения газожидкостной смеси и отдельных ее компонентов;
- концентрационный состав углеводородов в каждой фазе смеси;
- соотношение объема фаз;
- состояние поверхности труб.

Помимо причин, указанных выше, существует много факторов, способствующих или препятствующих интенсивному образованию отложений, существенными из которых могут быть: скорость потока, газовый фактор, обводнённость продукции скважины и т.д. В скважине перечисленные факторы изменяются непрерывно от забоя до устья, поэтому количество и характер отложений не являются постоянными.

1.4.1. Температурный фактор в образовании АСПО

Наиболее значимым фактором в образовании АСПО является кристаллизация парафина, которая в наибольшей степени зависит от

температурного фактора, поэтому большинство ученых брали за основу в образовании АСПО температурный фактор. Характер распределения температуры по стволу скважины существенно влияет на парафинообразование и зависит от интенсивности передачи тепла от движущейся по стволу скважины жидкости, а, точнее, нефтяного флюида, окружающим породам. Теплопередача зависит от градиента (разницы) температур жидкости и окружающих скважину пород и теплопроводности кольцевого пространства между подъемными трубами и эксплуатационной колонной, а также немаловажным фактором является увеличение в объеме газожидкостной смеси и ее охлаждения, вызванного работой газа по подъему жидкости [55, 57].

1.4.2. Роль давления в образовании АСПО

В случае, когда забойное давление превышает давление насыщения нефти газом ($p_{\text{заб}} > p_{\text{нас}}$), в стволе скважины от забоя до области, где давление становится равным давлению насыщения, сохраняется равновесное состояние системы и происходит движение только жидкости [26, 73]. Далее равновесие нарушается, увеличивается объём газовой фазы, жидкая фаза становится нестабильной, что приводит к выделению из неё парафина. Если забойное давление меньше давления насыщения ($p_{\text{заб}} < p_{\text{нас}}$), нарушение равновесного состояния происходит уже в пласте и выпадение парафина возможно как в пласте, так и в стволе скважины, начиная от забоя. Парафинообразование усиливается при снижении забойного давления и температуры до критических значений.

При насосном способе эксплуатации давление на приёме насоса $p_{\text{пр}}$ меньше, чем давление насыщения нефти газом $p_{\text{нас}}$. Это может привести к выпадению парафина в приёмной части насосами на стенках эксплуатационной колонны. В подъёмной колонне образуется две зоны. Первая - выкидная часть насоса: здесь давление резко возрастает и становится

больше давления насыщения. В этом интервале движется жидкость. Вторая - зона снижения давления до давления насыщения и ниже, здесь начинается интенсивное выделение парафина. В фонтанных скважинах при поддержании давления у башмака НКТ равным давлению насыщения, выпадения парафина следует ожидать в НКТ. Однако возникают режимы, когда с целью интенсификации притока забойное давление снижают до значений, равных или меньших давлению насыщения, и тогда вероятность газовыделения и выпадения парафина высока в любом интервале ствола скважины, а также в НКТ. Таким образом, место выделения парафина может находиться на различной глубине и зависит от режима работы скважины.

На интенсивность отложений парафина оказывает влияние процесс выделения и поведения газовых пузырьков в потоке смеси. Установлено, что газовые пузырьки обладают способностью флотировать взвешенные частицы парафина. Механизм этого процесса описывается так. При отрыве пузырька от твёрдой поверхности вначале основание пузырька сокращается очень медленно, а затем всё быстрее. После некоторого промежутка времени отрыв осуществляется скачком. В момент отрыва создаётся перепад давления между объёмной фазой и зоной, находящейся под пузырьком, в результате которого часть кристаллов парафина сносится к поверхности, граничащей со стенкой трубы; они соприкасаются со стенкой и выделяются на её поверхности. В дальнейшем процесс отложений прогрессивно нарастает, так как парафины обладают гидрофобными свойствами. На стенке трубы образуется слой из кристаллов парафина и пузырьков газа. Чем менее газонасыщен этот слой, тем большую плотность он имеет. Поэтому более плотные отложения образуются в нижней части НКТ, где пузырьки газа малы и обладают большей силой прилипания к кристаллам парафина и стенкам трубы.

Учет наличия углеводородных газов важен также тем, что они могут значительно влиять на температуру начала кристаллизации отложений [73, 74]. На примере расчета компонентного состава газожидкостной смеси в газлифтной скважине определены изменение температуры начала

кристаллизации парафина и глубина начала образования АСПО, которая составляет от 300 до 400 метров от устья скважины. Показано, что увеличение содержания углеводородных газов (метана, этана и пропана) приводит к более раннему переходу парафина в твердую фазу.

Итак, основными условиями, способствующими парафинообразованию, являются: снижение давления и температуры, а также разгазирование нефти [26, 73, 74].

1.4.3 Роль скорости потока, шероховатости стенок на образование АСПО

Известно, что существует два принципиально различных режима движения жидкости: ламинарный и турбулентный. Ламинарным называется упорядоченное слоистое движение жидкости без поперечного перемешивания и пульсаций скорости и давления. Ламинарный режим может установиться при движении очень вязких жидкостей - нефтяного флюида. Турбулентным называется хаотичное, крайне нерегулярное движение жидкости. Оно сопровождается активным поперечным перемешиванием, пульсациями скорости и давления.

Количественная оценка режима движения жидкости производится с помощью числа Рейнольдса. Число, или критерий Рейнольдса, для круглоцилиндрических труб определяется по формуле 9:

$$Re = \frac{Vd}{\nu} \quad (9)$$

где Re – критерий Рейнольдса; V – средняя по сечению скорость, d – диаметр трубы, ν – коэффициент кинематической вязкости.

Число Рейнольдса характеризует соотношение сил инерции и вязкости в потоке. Число Рейнольдса, соответствующее переходу от турбулентного режима к ламинарному, называется нижним критическим числом Рейнольдса и обозначается $Re_{кр.н.}$. В круглых трубах $Re_{кр.н.} = 2000-3000$. Число Рейнольдса, соответствующее переходу от ламинарного движения к турбулентному, называется верхним критическим числом Рейнольдса $Re_{кр.в.}$. Верхнее

критическое число Рейнольдса изменяется в широком диапазоне $Re_{кр.в.} \approx 4000 - 13800$.

Интенсивность выпадения АСПО во многом зависит от скорости течения жидкости. При ламинарном течении формирование АСПО происходит достаточно медленно. С ростом скорости (при турбулизации потока) интенсивность отложений вначале возрастает. Дальнейший рост скорости движения газожидкостной смеси ведет к снижению интенсивности образования АСПО: большая скорость движения смеси позволяет удерживать кристаллы парафина во взвешенном состоянии и выносить их из скважины. Кроме того, движущийся поток срывает часть отложений со стенок труб, чем объясняется резкое уменьшение отложений в интервале 0-50 м от устья скважины. При больших скоростях движения поток смеси охлаждается медленнее, чем при малых, что также замедляет процесс образования АСПО [57-59].

Немаловажным фактором в образовании АСПО является внутренняя поверхность труб. Микронеровности являются очагами вихреобразования, разрыва слоя, замедлителями скорости движения жидкости у стенки трубы. Это служит причиной образования центров кристаллизации отложений, прилипания кристаллов парафина к поверхности труб, блокирования их движения между выступами и впадинами поверхности. Когда значение шероховатости поверхности труб соизмеримо с размерами кристаллов парафина либо меньше их, процесс образования отложений затруднен [14, 15, 45].

1.5. Методы борьбы с АСПО

На протяжении последних нескольких десятков лет развиваются технологии и способы борьбы с АСПО. К настоящему времени все трудности, связанные с решением данной проблемы, не преодолены. Многообразие

условий разработки месторождений и характеристик добываемой нефти требуют индивидуальных подходов.

Борьба с АСПО предусматривает проведение мероприятий по двум направлениям, приведенным на рисунке 5 [3, 11, 13, 16, 20, 37, 74].

- методы, предотвращающие отложения;
- методы, удаляющие отложения.



Рисунок 5 – Методы по удалению и предотвращению формирования АСПО [20]

На сегодняшний день один из основных методов борьбы с АСПО - скребкование (удаление отложений с внутренней поверхности НКТ путем пропускания металлического скребка, при этом работа скважины останавливается). На осложненных скважинах периодичность скребкования достигает до 8 раз за сутки, что значительно ограничивает производительность скважины [3, 11, 13, 16, 74-76].

1.5.1 Методы предотвращения отложений

На практике методы предотвращения формирования АСПО являются наиболее выгодными за счет меньших денежных вложений на данные мероприятия, в противовес методам удаления нежелательных отложений. За счет мероприятий по предотвращению образований АСПО происходит безаварийная работа оборудования, понижаются затраты на транспортировку

нефтяного сырья, уменьшаются простои нефтяного оборудования. Изначально при проектировании систем, которые подразумевают транспорт нефтяного сырья следует проводить мероприятия в лабораторных условиях по определению формирования процессов АСПО, для минимизации данных процессов на конкретном месторождении [77].

Повсеместно существуют такие осложняющие факторы в трубопроводных системах как образование АСПО, а также формирование солеотложений. Данные осложняющие факторы уменьшают пропускную способность, повышают энергозатраты, на перекачку продукции и затрудняют диагностику внутри промысловых и насосно-компрессорных труб.

1.5.1.1 Физические методы предотвращения АСПО

Физические методы воздействия на нефть приводят к разрушению структуры нефтяных ассоциатов, образованных АСВ и парафиновыми углеводородами, что позволяет улучшить низкотемпературные свойства и препятствует выпадению парафинов [78,79].

Ультразвуковая обработка высоковязких нефтей изменяет характер межмолекулярного взаимодействия АСВ. При данной обработке парафинистой нефти отмечается снижение вязкости в 1,8 раза, изменение характера реологических кривых, при сохранении исходного химического состава нефти [80].

Применение магнитных активаторов основано на магнитодинамическом эффекте, который возникает при движении жидкости, несущей частицы с зарядами (ионы, электроны) в постоянном магнитном поле [81]. Под действием магнитного поля происходит дробление агрегатов коллоидных частиц ферромагнитного железа, что приводит к увеличению количества центров кристаллизации парафинов. Мелкие кристаллы остаются во взвешенном состоянии в потоке жидкости, что дает многократное уменьшение скорости накопления кристаллов на стенках НКТ [82]. Вибрационные методы

позволяют создавать ультразвуковые колебания в области парафинообразования и, воздействуя на кристаллы парафина, вызывать их микроперемещения, что в свою очередь препятствует осаждению парафина на стенках НКТ.

Физические методы достаточно ограничено применяются на промысле, что объясняется сложностью подбора оптимальных условий проведения обработки и не всегда подтвержденной эффективностью данных методов [81].

1.5.1.2 Химические методы предотвращения АСПО

Одним из перспективных и выгодных способов борьбы с запарафиниванием трубопроводов является химический метод, так как он имеет высокую эффективность, несложную технологию проведения работ, а эффект действия реагентов имеет пролонгированный характер [83-85].

Химические методы базируются на дозировании в нефтяной флюид химических соединений (присадок), уменьшающих, а иногда и полностью предотвращающих образование АСПО. Ингибиторы парафиноотложений по механизму их действия разделяются на следующие виды: депрессорного и модифицирующего действия, снижающие температуру кристаллизации и застывания нефтяных систем, диспергирующего действия, обеспечивающие образование мелкодисперсной системы, смачивающего действия, препятствующие адгезии гидрофобных кристаллов АСПО к трубам за счет образования на поверхности металла гидрофильной пленки [12, 19, 38]. В последнее время наметилась тенденция к разработке присадок комплексного действия: что достигается за счет создания композиции из присадок с различным спектром действия. Химреагенты, используемые для предотвращения образования АСПО, во многих случаях комплексно выполняют следующие функции:

- разрушение устойчивых эмульсий;
- защита оборудования от коррозии;

- защита от солеотложений;
- формирование оптимальных структур газожидкостного потока.

Наконец, одним из перспективных направлений совершенствования методов борьбы с АСПО на современном этапе развития отечественной нефтяной промышленности называется разработка комплексных технологий, основанных на сочетании технологического и химического способов предупреждения образования органических отложений [74]. Разработана одна из таких комплексных технологий предупреждения образования АСПО, основанная на совместной добыче высокозастывающей аномальной нефти с нефтью, характеризующейся меньшим содержанием парафина и проявлением структурно-механических свойств, подаче на прием электроцентробежного насоса ингибитора парафиноотложений с депрессорными свойствами и выборе режима работы скважины с учетом особенностей реологического поведения высокопарафинистых нефтей при разных температурных условиях и режимах течения [74].

В общем случае любая группа способов борьбы с парафиновыми отложениями может оказаться перспективной, если они основаны на использовании таких свойств взаимодействующих фаз, на которые легко воздействовать в необходимом направлении современными техническими средствами.

1.6. Применение многофункциональных покрытий, предотвращающих образование АСПО

Одним из наиболее перспективных методов предотвращения образования АСПО на внутренней поверхности НКТ является применение многофункциональных покрытий, защищающих НКТ как от коррозии, так и от АСПО [14-18]. Для предотвращения АСПО важно состояние внутренней поверхности труб. Существуют ряд факторов, способствующих образованию

отложений на внутренней поверхности труб, основные из которых представлены ниже:

- перепад температуры на стенке НКТ;
- шероховатость внутренней поверхности;
- наличие статического напряжения на внутренней поверхности труб при движении нефти.

Заряды статического электричества трения возникают при движении нефтепродуктов по трубопроводам, сливно-наливных операциях, заполнении или опорожнении резервуаров, электризации ременных передач и потоков воздуха или газов. Значение возникающих зарядов зависит от скорости движения нефтепродуктов и его турбулентности, степени шероховатости внутренней поверхности труб и резервуаров, а также от степени загрязнения нефтепродуктов примесями.

Несмотря на то, что гладкая глянцевая поверхность полимерных покрытий не исключает процесс осадкообразования, в первую очередь, на начальной стадии парафинизации, из-за низкой адгезии парафина к гидрофильным полимерным материалам, формирующийся рыхлый осадок будет быстро срываться потоком углеводородной жидкости [14, 15].

Само покрытие и способ его нанесения должны обладать стойкостью к агрессивным средам, сплошностью, хорошей адгезией к металлу и водонепроницаемостью для предотвращения коррозии внутренней поверхности труб, стойкостью к истиранию при воздействии потока взвешенных частиц, сохранением требуемых характеристик покрытия в широком интервале температур [7, 86, 87].

На практике используют несколько видов многофункциональных покрытий на внутренней поверхности НКТ: стекло, эмали, эпоксидные смолы, которые первоначально разрабатывались в качестве антикоррозионных, а затем успешно использовались и для защиты от АСПО. Использование остеклованных труб практически исключает депарафинизацию НКТ с помощью скребков, горячих промывок и химических обработок. Применение

эмалей, эпоксидных смол позволяет в несколько раз уменьшить объем работ по проведению операций депарафинизации. Основными наиболее распространёнными видами таких многофункциональных покрытий, применяемых на внутренней поверхности НКТ в нефтяной сфере, являются: силикатно-эмалевое покрытие марки МК-5 и полимерные покрытия majorpack MPLAG 17, reziPLY99, ГИОТЭК 110М, Ecomast pipe. В большинстве случаев химический состав функциональных покрытий является коммерческой тайной заводов-изготовителей. Каждое из приведенных выше покрытий зарекомендовало себя в той или иной степени в реальных условиях эксплуатации и в зависимости от состава и свойств конкретной нефти проявило разную степень противостояния АСПО [88, 89].

Силикатно-эмалевое покрытие МК-5 было создано для защиты внутренней поверхности НКТ от коррозионного воздействия нефтяного флюида [90]. Но затем данное покрытие, известное также под названием ГИОТЭК-24, хорошо себя зарекомендовало как наиболее эффективное покрытие для предотвращения образования АСПО, увеличив в 4-6 раз межочистной период при добыче высокопарафинистой нефти [91]. Силикатно-эмалевое покрытие в НКТ и сегодня являются основным методом предупреждения образования АСПО на скважинах, эксплуатирующихся с электроцентробежными насосами. Но надо учесть, что при эксплуатации, а именно при перевозках, спускоподъемных операциях и в скважинах НКТ подвергаются значительным ударным, растягивающим, сжимающим, изгибающим и другим нагрузкам. В этих условиях силикатно-эмалевое покрытие ввиду его хрупкости и значительной толщины склонно к скалыванию в процессе спускоподъемных операций [88]. Также технология нанесения эмалевых покрытий предполагает нагрев труб до 700-800 °С, что вызывает необратимые процессы в структуре металла с его разупрочнением.

Другим представителем антикоррозионных покрытий, обладающих способностью противостоять образованию АСПО, является внутреннее полимерное покрытие марки ГИОТЭК 110М, состоящее из слоя эпоксидно-

фенольного грунта и слоя на основе эпоксидных материалов, модифицированное нетепловой СВЧ-обработкой или одного слоя жидкого покрытия на основе эпоксидных или наволачных материалов, с температурой эксплуатации до 110°C и повышенной эксплуатационной надежностью на коррозионно-активном фонде скважин [92]. Данное покрытие не имеет ограничений покрытия ГИОТЭК-24 (МК-5) при применении, а также превосходит по своим эксплуатационным характеристикам имеющиеся в настоящее время на рынке эпоксидные покрытия. Оно обладает высокой химической стойкостью, в том числе к сероводороду, хлору, нефти, пластовой жидкости, светлым и темным нефтепродуктам, природному газу, газовому конденсату, воде, минеральным и органическим кислотам и т.д. Покрытие имеет гладкую глянцевую поверхность с высокими антиадгезионными свойствами. Благодаря данному набору физико-механических свойств ГИОТЭК 110М обеспечивает защиту от отложения солей и АСПО, а также существенно понижает гидравлическое сопротивление потоку перекачиваемой среды и, как следствие, снижает удельные энергозатраты и повышает пропускную способность НКТ.

Еще одним представителем класса антикоррозионных покрытий, способствующих предотвращению образованию нежелательных отложений, является полимерное покрытие марки MPLAG 17 [17]. Оно имеет высокую степень гладкости, шероховатость покрытия не превышает 1,5 микрона. Данное покрытие термоустойчивое, адгезия полимера к телу трубы составляет не менее 10 МПа. Применение этих труб позволяет:

- сократить гидравлические потери при перекачке нефтепромысловых жидкостей за счёт увеличения гидравлического коэффициента полезного действия;
- исключить отложения асфальтенов и парафина, солей и продуктов коррозии в полости труб;
- защитить внутреннюю поверхность НКТ от коррозии;

- увеличить межремонтный период работы скважин за счёт снижения коррозии и механических повреждений, увеличения срока службы труб, снижения количества операций по ремонту скважин, закупок новых НКТ.

Менее распространенное антикоррозионное покрытие, способное противостоять образованию АСПО, - двухкомпонентная эпоксиноволачная эмаль марки Ecomast pipe [93]. Она наносится как краска и предназначена для противокоррозионной защиты внутренней и наружной поверхности труб для транспортировки нефти. Покрытие из краски Ecomast pipe обеспечивает долговременную противокоррозионную защиту трубопроводов при непрерывном воздействии агрессивных сред (нефтепродуктов), а также защиту от АСПО, то есть это покрытие тоже можно отнести к многофункциональным покрытиям нефтепроводных труб.

В основном внутренние полимерные покрытия делятся на два типа – одно- и двухслойное. В первом случае покрытие наносится на предварительно подготовленную поверхность металлической трубы, во втором случае, сначала на металлическую поверхность наносится подслоя (праймер), а только после этого наносится слой полимерного покрытия и затем полимеризуется при нагреве до определенной температуры.

Однако существующие методы исследований защитных внутренних покрытий, применяемых в нефтяной отрасли, практически ограничиваются антикоррозионными покрытиями. В недавнем времени вышел ГОСТ Р 58346-2019, который устанавливает общие требования к защитным лакокрасочным покрытиям внутренней поверхности стальных труб и соединительных деталей для нефтепромысловых трубопроводов и насосно-компрессорных труб для нефтепромыслового оборудования, регламентирует механические и физико-химические свойства внутренних покрытий к осложняющим факторам, присутствующим в нефти при извлечении из пласта [94]. Этот стандарт регламентирует проведение испытаний внутренних защитных покрытий к воздействию факторов среды, вызывающих коррозию (автоклавные тесты в H_2S и CO_2 содержащих средах) или деструкцию полимерной основы

(длительные гидротермальные выдержки), однако не регламентирует проведения испытаний по определению способности покрытий предотвращать выпадение АСПО.

Для проведения таких исследований по определению способности покрытий уменьшать или предотвращать выпадение АСПО используется достаточно большое число разнообразных нестандартизованных экспериментальных методов по моделированию и изучению закономерностей образования АСПО на внутренней поверхности НКТ и магистральных нефтепроводов, обзор которых приводится в третьей главе диссертации.

1.7. Адгезия, смачивание и растекание жидкости на поверхности покрытий

Явления адгезии, смачивания и растекания нефтяного флюида по поверхности покрытий играют определяющую роль в образовании АСПО на внутренней поверхности НКТ, поэтому характеристики этих явлений заслуживают особого внимания и использования в методологии выбора материалов покрытий для предотвращения образования значительных отложений парафинов, асфальтенов и смолистых веществ [15, 87, 95]. Указанные явления относятся к межфазным взаимодействиям, которые происходят между конденсированными фазами. Адгезия обеспечивает между двумя телами соединение определенной прочности, обусловленное межмолекулярными силами. Адгезия - результат стремления системы к уменьшению поверхностной энергии, поэтому адгезия является самопроизвольным процессом. Работа адгезии, характеризующая прочность адгезионной связи, определяется работой обратимого разрыва адгезионной связи, отнесенной к единице площади. Она измеряется в тех же единицах, что и поверхностное натяжение ($\text{Дж}/\text{м}^2$). От работы адгезии необходимо отличать адгезионную прочность работу, затраченную на разрушение адгезионного соединения. Эта величина отличается тем, что в нее входят как работа разрыва

межмолекулярных связей, так и работа, затраченная на деформацию компонентов адгезионного соединения.

Процесс образования адгезионной связи обычно делят на две стадии. На первой транспортной стадии происходит перемещение молекул адгезива к поверхности субстрата и их определенное ориентирование в межфазном слое, в результате чего обеспечивается тесный контакт между молекулами адгезива и субстрата. Протеканию первой стадии процесса адгезии способствует повышение температуры и давления. Вторая стадия адгезии состоит в непосредственном взаимодействии адгезива и субстрата, которое может быть обусловлено различными силами от ван-дер-ваальсовых до химических. Силы ковалентных связей начинают действовать на расстояниях между атомами и молекулами не превышающих 0,5 нм. Действие ионных и ван-дер-ваальсовых сил проявляется на более дальних расстояниях приблизительно от 1 до 100 нм. Межмолекулярным взаимодействием контактирующих фаз завершается процесс адгезии, что соответствует минимальной межфазной энергии.

Различают несколько механизмов в зависимости от природы взаимодействующих тел и условий, при которых происходит адгезия. Механическая адгезия осуществляется путем затекания в поры и трещины поверхности твердого тела жидкого адгезива, который затем затвердевает, обеспечивая механическое зацепление с твердым телом. Согласно адсорбционному механизму, адгезия возникает под действием межмолекулярных ван-дер-ваальсовых сил и водородных связей. Для такой адгезии характерно правило сродства веществ по полярности: чем ближе по полярности адгезив и субстрат, тем более прочен контакт между ними. Электрическая теория связывает адгезию с возникновением двойного электрического слоя на границе раздела между адгезивом и субстратом. Диффузионный механизм предусматривает взаимное проникновение молекул и атомов в поверхностные слои взаимодействующих фаз.

Смачивание — это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым или другим жидким телом при наличии

одновременного контакта трех несмешивающихся фаз, одна из которых является газом. Степень смачивания количественно характеризуется косинусом краевого угла или просто краевым углом.

Рисунок 6 иллюстрирует состояние капли жидкости на поверхности твердого тела в условиях равновесия. Поверхностная энергия твердого тела, стремясь уменьшиться, вызывает растяжение капли по поверхности. Растеканию препятствуют когезионные силы, действующие внутри капли.



Рисунок 6 - Угол смачивания на поверхности жидкой фазы [95]

Угол θ , который образован касательными к межфазным поверхностям, ограничивающим смачивающую жидкость, имеющий вершину на линии раздела трех фаз, называется краевым углом или углом смачивания. Чем меньше угол θ и соответственно больше $\cos \theta$, тем лучше смачивается поверхность. При остром угле $\theta < 90^\circ$, то есть при $\cos \theta > 0$, поверхность считают хорошо смачиваемой данной жидкостью (поверхность лиофильна). Если угол тупой ($\theta > 90^\circ$, $\cos \theta < 0$), то по отношению к данной жидкости поверхность смачивается плохо (поверхность лиофобна, не смачивается). Таким образом, границей между смачиваемостью и не смачиваемостью является угол $\theta = 90^\circ$. Полного не смачивания, когда краевой угол равен 180° , практически никогда не наблюдается. Если жидкой средой является вода, то вместо терминов лиофильность и лиофобность используются термины гидрофильность и гидрофобность, если жидкой средой являются углеводороды (масло, жир, нефть), то используются термины олеофильность и олеофобность [95].

1.8. Состав, структура и свойства многофункциональных покрытий, предотвращающих образование АСПО

Определяющая роль поверхностной энергии покрытия в явлениях адгезии, смачивания и растекания нефтяного флюида по поверхности покрытия привела к тому, что с самого начала применения покрытий исследователи полагали, что покрытия с низкой поверхностной энергией могут эффективно ингибировать отложение парафина, так как по мере снижения поверхностной энергии уменьшаются силы, удерживающие парафин на поверхности [15, 87]. Поверхностная энергия сильно зависит от состава материала покрытия. Наиболее высокая поверхностная энергия (более 500 мДж/м^2) присуща металлам, их окислам, сульфидам, нитридам, стеклам и другим материалам, а для полимеров характерна низкая поверхностная энергия ($18\text{--}60 \text{ мДж/м}^2$) [87]. Поэтому в большом количестве экспериментов внутренние стенки труб были покрыты полимерными композитными покрытиями с низкой поверхностной энергией, и их свойства ингибировать отложение парафина были исследованы путем регулирования свободной энергии поверхности подложки [96]. В итоге полимерные покрытия получили наибольшее распространение в нефтяной отрасли для защиты от АСПО. Однако не всегда низкая поверхностная энергия покрытия гарантирует такую защиту, например, наименьшей свободной поверхностной энергией ($18,5 \text{ мДж/м}^2$) обладают покрытия из фторопласта, но на них АСПО образуются интенсивнее чем на стали, уровень свободной поверхностной энергии которой выше в несколько раз [87].

Наряду с поверхностной энергией с самого начала большое внимание уделялось такой структурной характеристике как шероховатость поверхности покрытия. Эксперименты по нанесению парафина на металлические и пластмассовые поверхности с различной шероховатостью поверхности показали, что гладкая поверхность фенольной смолы обладает превосходной способностью уменьшать отложения парафина по сравнению с поверхностями из эпоксидной смолы и полиуретана, в то время как шероховатость стальной или пластиковой поверхности увеличивала количество парафиновых отложений [46, 97]. С тех пор считается, что покрытия для предотвращения

отложения парафина должны иметь гладкую поверхность [14, 15].

В покрытиях необходимо также учитывать полярность их материала. Основную массу компонентов сырой нефти составляют неполярные вещества, поэтому материалы покрытия с полярными свойствами обладают незначительной адгезией к этим компонентам [87]. К наиболее высокополярным относятся покрытия на основе стекла, эпоксидных и фенольных лакокрасочных материалов с большим количеством сильнополярных групп ОН в молекуле. К полимерам с неполярными молекулами относятся фторопласт, полиэтилен, полипропилен и др. Сильнополярная группа ОН обеспечивает гидрофильность полярных материалов и гидрофобность неполярных.

У материалов с электроизоляционными свойствами мерой их полярности может служить диэлектрическая проницаемость, которая тем больше, чем больше полярность [87]. Интенсивность образования АСПО снижается с увеличением диэлектрической проницаемости (фенольные и эпоксидные покрытия) и увеличивается с уменьшением диэлектрической проницаемости (фторопласты, полиэтилены, полихлорвинил и ряд других).

Обычно увеличение слоя АСПО на поверхности покрытия чередуется с периодическим его срывом потоком нефтяного флюида в скважине при превышении напряжения сдвига слоя относительно поверхности [87]. Чем меньше это напряжение, то есть чем меньше адгезия АСПО к покрытию, тем больше вероятность срыва слоя АСПО потоком и ниже интенсивность запарафинивания поверхности. С увеличением полярности материала поверхности напряжение сдвига уменьшается. Значения напряжения сдвига слоя АСПО при температуре 20°C на поверхности покрытий различного состава, МПа: стекло - 5,78; бакелитовый лак – 6,6; поливинилбутираль – 7,2; эпоксидная смола ЭД-20 – 8,3; полиэтилен – 12,5; сталь без покрытия – 17,6. Экспериментальное определение напряжения сдвига твердых отложений на поверхности покрытия важно для назначения нормы на напряжение сдвига, которое не должно превышать силу трения потока транспортируемой

нефтяной среды при разных скоростях и плотности транспортируемой среды [87].

Соответствие структуры кристаллической решетки растущих на поверхности покрытия кристаллов парафина структуре кристаллической решетки материала покрытия способствует адгезии и интенсивному образованию слоя АСПО, что наблюдается на покрытиях из фторопласта и полиэтилена, имеющих сходную с парафином кристаллическую решетку [87].

Полимерные покрытия в большинстве случаев представляют собой композиционные многокомпонентные материалы (эмали), в состав которых наряду с полимером-пленкообразователем входит ряд других упрочняющих неорганических компонентов (пигментов), увеличивающих адгезию и оказывающих чаще всего отрицательное влияние на полярность покрытия, гидрофильность и шероховатость его поверхности [87].

В последнее время серьезное внимание уделяется также теплопроводности покрытий, учету теплофизических и реологических свойств АСПО, влияющих через теплообмен потока нефтяного флюида с покрытием и стенкой трубы на температуру внутри флюида, а также на поверхности покрытия и через них на кристаллизацию частиц АСПО как в объеме флюида, так и на поверхности покрытия [14, 34, 55]. Низкая теплопроводность покрытия и слоя АСПО на нем приводят к увеличению температуры в потоке и на поверхности покрытия и снижению интенсивности образования АСПО.

В заключение рассмотрения антипарафиновых покрытий с низкой поверхностной энергией следует отметить, что их изучение было очень тщательным. Было разработано много новых покрытий с низкими значениями поверхностной энергии, большинство из которых являются производными политетрафторэтилена [15]. В современной нефтяной промышленности большинство используемых покрытий — это покрытия с низкой поверхностной энергией, которые обладают хорошей способностью уменьшать и предотвращать образование АСПО.

Однако в последующие годы необходимо было адаптироваться к более суровым условиям эксплуатации, в частности, из-за увеличения доли скважин с высоким содержанием парафиновых углеводородов и смолисто-асфальтовых компонентов, и обострения проблемы образования АСПО, необходимо было разработать более совершенные антипарафиновые покрытия, а также улучшить механические свойства и коррозионную стойкость покрытий. Многие исследователи сместили акцент с низкой поверхностной энергии на смачиваемость поверхности раздела между покрытиями и сырой нефтью, применили идеи бионики по смачиванию листьев растений и чешуи рыб и создали новые multifunctional покрытия, супергидрофильные на воздухе и суперолеофобные в водной среде [15]. Благодаря отличной смачиваемости поверхности покрытия водой, на ней образуется устойчивая водяная пленка с хорошей адгезией к покрытию, а благодаря высокой олеофобности покрытия в воде, капли нефти не смачиваются, имеют низкую адгезию, что затрудняет образование АСПО и приводит к их легкому вымыванию потоком нефтяной среды.

Обработка поверхности оцинкованной углеродистой стали химическими реагентами позволило сформировать бесфосфорные и фосфорные конверсионные покрытия, супергидрофильные на воздухе и суперолеофобные под водой [98, 99]. В сочетании с шероховатой структурой поверхности конверсионная пленка с углом контакта с водой 22° сначала образовывала слой водяной пленки с хорошей адгезией. Затем в воде угол контакта между водной пленкой и жидким парафином составлял 160° , что приводило к очень хорошему антипарафиновому эффекту. В другой работе [100] было приготовлено конверсионное покрытие обработкой фитиновой кислотой поверхности оцинкованной углеродистой стали, которое имело микро-наноразмерную структуру и обладало супергидрофильностью с углом контакта с водой 0° и подводной суперолеофобией с углом соприкосновения с нефтью $162,3^\circ$. Такое покрытие адсорбировало слой водной пленки в воде, что являлось основной причиной предотвращения отложения парафина.

В дополнение к покрытиям с низкой поверхностной энергией и квазибионическим супергидрофильным покрытиям, недавно исследователи начали разрабатывать покрытия со сверхнизкой адгезией, чтобы существенно снизить адгезию покрытия к парафину и предотвратить отложения АСПО [15]. Был приготовлен новый тип органогелевого материала на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) путем погружения его прямоугольных пластин в сырую нефть (бензин и дизельное топливо) в течение 1 дня, чтобы молекулы нефти проникли в ПДМС и расширили его [101]. Перенос и закрепление пластин на поверхности углеродистой стали показали, что обработанные нефтью пластины ПДМС обладают превосходной стойкостью к отложению парафина. Это объясняется главным образом тем, что сила сцепления между кристаллами парафина и поверхностью ПДМС была очень низкой и в 500 раз меньше, чем у традиционных материалов. Полученное органогелевое покрытие ПДМС не только обладает хорошими эксплуатационными характеристиками для предотвращения отложения парафина, но и обладает эффектом самоусиления в текучей сырой нефти. Точно так же, как рыбы и кувшинные растения используют окружающую воду, органогель может поглощать легкие компоненты сырой нефти для достижения самоусиления. В результате это покрытие может обладать длительной стойкостью к отложению воска и хорошей механической стабильностью. Авторы обзора [15] отмечают, что такие органогелевые покрытия не только обладают преимуществами подготовки образцов и превосходными эксплуатационными характеристиками, но и обеспечивают новый метод подготовки поверхностей со сверхнизкой адгезией. В будущем в машиностроении, охране окружающей среды, судостроении и других областях эта технология нанесения покрытий будет иметь большие перспективы.

В заключение обзора [15] авторы также отмечают, что в современной нефтяной промышленности применены на практике самые передовые технологии нанесения антипарафиновых покрытий с низкой поверхностной

энергией, а новые супергидрофильные покрытия и покрытия со сверхнизкой адгезией остаются пока только перспективными для промышленного применения. Подчеркивается, что эксплуатационные характеристики новых покрытий будут становиться все более многофункциональными. Они должны не только обеспечивать эффективные и стабильные свойства для предотвращения отложения АСПО, но и обладать коррозионной стойкостью, устойчивостью к низким температурам, стойкостью к истиранию и превосходными механическими свойствами. Отныне, только обладая множеством превосходных комплексных свойств, новые многофункциональные покрытия могут эффективно решать проблему отложения АСПО в трубопроводах сырой нефти в течение длительного времени.

1.9 Заключение по результатам литературного обзора

В связи с тем, что нефтяная промышленность постепенно переходит на позднюю стадию разработки нефтяных месторождений, возникают новые вызовы, которые следуют решать для планомерной и бесперебойной добычи нефти. Одним из главных таких вызовов является увеличение доли проблемных скважин с высоким содержанием парафиновых углеводородов и смолисто-асфальтеновых компонентов, при добыче которых на внутренней поверхности насосно-компрессорных труб (НКТ) происходит образование асфальтеносмолопарафиновых отложений, которые называют также асфальтосмолопарафиновыми отложениями (АСПО). Образование этих отложений приводит к снижению производительности скважин, уменьшению их поперечного сечения вплоть до полного зарастания и остановки дебита.

Как следует из выполненного литературного обзора, образование АСПО — это сложный процесс, зависящий от множества факторов: химического состава компонентов нефти, ее реологических и теплофизических свойств, температуры и скорости нефтяного потока, поверхностного взаимодействия

нефти и материала стенки трубы и других. Из-за этого практически невозможно составить достоверную математическую модель образования АСПО, исходя только из чисто теоретических соображений, в связи с чем большей точностью обладают эмпирические модели, в основе которых лежат лабораторные исследования.

Для уменьшения и предупреждения образования АСПО разработано много методов физического и химического воздействия на нефтяной флюид, а также применения защитных покрытий на внутреннюю поверхность НКТ. Практика показывает, что применение соответствующих защитных покрытий имеет наибольший потенциал и является ценным методом из-за его простоты, эффективности и долговечности. Особенно привлекательно применение для этой цели уже используемых в нефтяной промышленности антикоррозионных покрытий, то есть уже в качестве многофункциональных покрытий. В связи с этим большую важность представляет решение вопроса о выборе наиболее эффективного и экономичного многофункционального покрытия, о правильной оценке его эффективности в скважинных условиях добычи конкретной нефти. До сих пор такую наиболее обоснованную оценку удается получить только при проведении соответствующих опытно-промысловых испытаний, что долго и дорого. Намного быстрее и дешевле это можно сделать при проведении экспериментальных лабораторных исследований с моделированием образования АСПО на покрытии в условиях, наиболее близких к скважинным. При этом важно знать, как состав, структура и свойства покрытия влияют на образование АСПО.

Отсюда вытекают следующие цель и задачи диссертационного исследования.

Основная цель работы: исследовать взаимосвязь состава, структуры и свойств внутренних многофункциональных покрытий на НКТ с образованием АСПО, разработать методики и лабораторный циркуляционный стенд для оценки способности этих покрытий предотвращать образование АСПО в динамических условиях движущейся нефтяной среды.

Для достижения данной цели в диссертационной работе решались следующие **основные задачи**:

1) Проанализировать существующие методы и лабораторные стенды для прогнозирования выпадения АСПО на внутренней поверхности НКТ.

2) Разработать лабораторный циркуляционный стенд, позволяющий проводить исследования на сегментах серийных НКТ в динамических условиях движущейся нефтяной среды, наиболее близких к скважинным.

3) Изучить влияние свойств покрытия, определенных в статических условиях отсутствия или неподвижной нефтяной среды, на способность противостоять образованию отложений в динамических условиях движущейся нефтяной среды.

4) На основании исследования смачиваемости покрытия водой и нефтью в водной среде разработать методику качественной экспресс-оценки в статических условиях эффективности покрытия в защите от образования АСПО.

5) Провести исследования на разработанном лабораторном стенде в динамических условиях зависимости выпадения АСПО от таких параметров как градиент температуры между нефтяной средой и НКТ, время воздействия и скорость потока нефтяной среды и предложить методику оценки в динамических условиях эффективности покрытия в защите от образования АСПО.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

В настоящее время рынок внутренних покрытий для защиты труб различного предназначения достаточно широк и с каждым годом качество и количество данной продукции растет. В качестве экспериментальных образцов для диссертационного исследования взяты отрезки (сегменты) серийных НКТ (габариты сегментов: наружный диаметр 73 мм, толщина стенки 5,5 мм, длина 150 мм) с различными наиболее распространенными внутренними покрытиями, изготавливаемыми из неорганических и органических веществ и применяемыми в нефтяной отрасли для защиты от коррозии и предотвращения образования АСПО: силикатно-эмалевое покрытие (СЭП) марки МК-5 – стеклообразное гладкое покрытие, получаемое обжигом фритты – порошковой смеси силикатов; жидкое наполненное полимерное покрытие марки MPLAG 17 на основе эпоксидно-фенольного полимера; порошковое наполненное полимерное покрытие марки ГИОТЭК 110 М на основе эпоксидно-фенольного покрытия, а также стальной образец (марка стали 35ХМ) без внутреннего покрытия - для сравнения полученных результатов. Внутренние функциональные покрытия наносились заводами-изготовителями по технологическим режимам, представленным в таблице 1.

Таблица 1 - Технологические режимы нанесения функциональных покрытий

Класс функционального покрытия	Способ нанесения	Температура отверждения, °С	Количество слоев
Жидкое покрытие марки MPLAG 17	Безвоздушное распыление жидкости и полимеризация	160	двухслойное
Порошковое покрытие марки ГИОТЭК 110 М	Электростатическое распыление порошка и полимеризация	200	двухслойное
Силикатно-эмалевое покрытие марки МК-5	Мокрое нанесение шликера и обжиг	900	однослойное

2.2. Методы испытаний

Испытания проводились на оборудовании, которое проходит регулярную и периодическую поверку, а также аттестацию в местном центре стандартизации и метрологии (ЦСМ).

2.2.1. Определение толщины покрытия

Определение толщины покрытий, исследуемых в данной работе, производили на приборе «Константа К6» по ГОСТ 31993-2013. Материалы лакокрасочные. Определение толщины покрытия. Метод 7С — метод магнитной индукции. Испытание проводили на сегментах, вырезанных из труб, типоразмер исследуемых образцов составлял 100x50 мм. Перед проведением испытания прибор должен быть откалиброван с использованием калибровочных эталонов. При определении толщины предварительно образцы фиксировались, чтобы исключить их изменение в пространстве, а также измерение проводилось в местах отсутствия видимых дефектов на расстоянии не менее 15 мм от края и на расстоянии около 30 мм друг от друга. На исследуемом образце с покрытием было проведено по пять измерений с последующим занесением в протокол проведения данного испытания и определения диапазона толщины.

2.2.2. Определение диэлектрической сплошности

Определение параметра диэлектрической сплошности покрытия предназначено для обнаружения дефектов, сколов, трещин, пропусков, пористости на исследуемом образце электродом высокого напряжения. Типоразмер образцов для проведения данного вида испытаний составлял 100x50 мм. Данное испытание проводили с помощью дефектоскопа электроискрового «Elcometer D236» согласно нормативной документации:

ASTM G62-14, метод В. Электроискровой контроль сплошности защитных лакокрасочных покрытий. Обнаружение дефектов выявляется за счет искры (дублируется звуковым сигналом), возникающей в местах несплошности между металлической подложкой и электродом. Согласно нормативной документации, испытательное напряжение составляло 5 кВ/мм, либо 1 кВ/мм. Критерием оценки является отсутствие/наличие пробоя при заданном испытательном напряжении.

2.2.3. Определение стойкости к прямому удару

Данный метод испытания состоит в определении стойкости покрытий к быстрой деформации и оценки прочности к растрескиванию и/или отслаиванию от окрашиваемой поверхности, когда они подвергаются деформации под воздействием падающего груза со сферическим бойком диаметром 15,9 мм, с массой груза 3 кг согласно ГОСТ Р 53007-2008. Материалы лакокрасочные. Метод испытания на быструю деформацию (прочность при ударе). Использовался прибор для испытания на прочность при ударе «ImpactTest d20m2». Размеры пластины были достаточными для проведения 5 измерений. Направляющая трубка перед проведением испытания контролировалась с помощью уровня. Изначально образец фиксируется в прижимном устройстве, опускали груз и совершали удар, после чего производилась оценка состояния покрытия на наличие видимых дефектов, после чего повторяли испытание в четырех других местах сегмента с покрытием. Критерием оценки являлась энергия удара в Дж при которой отсутствовали видимые дефекты в месте проведения испытания.

2.2.4 Определение адгезионной прочности методом нормального отрыва

Наиболее важным показателем для определения качества покрытий является адгезия покрытия к металлической подложке. Данный критерий определяется с помощью метода отрыва грибка по ГОСТ 32299-2013 (ISO 4624:2016). Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва. Суть метода заключается в приклеивании грибков на поверхность покрытия с помощью клеевых составов полимеризации клея в течение определённого времени. Затем производится отрыв грибка с помощью машины испытательной электромеханической WDW-100E, значение адгезии определялась по формуле:

$$\sigma_{\text{адг}} = F/S, \text{ где}$$

F – усилие отрыва грибка Н,

S – площадь грибка, мм².

Согласно нормативной документации, проводится испытание на пластинах типоразмера 150x70 мм в количестве 3 штук, на каждую пластину клеится по два грибка, высчитывается среднее значение по 6 результатам в величинах МПа.

2.2.5. Определение краевого угла смачивания

В данной работе определялся краевой угол смачивания образцов с различным видом покрытий и образцов без покрытия, а также различных материалов в статических условиях.

Прибор по определению угла смачивания представляет из себя предметный столик с кюветой из оргстекла с прозрачной жидкой средой и образцом с исследуемой поверхностью в ней, вертикально размещенным шприцом с закрепленным микрометром на нем для точной подачи заданного объема капли из шприца (рисунок 7). Если исследовалось смачивание сухой

поверхности, то кювета не использовалась. Данная установка позволяет фиксировать с помощью окуляра высокого разрешения картину смачивания каплей заданной поверхности с передачей изображения на экран монитора, где можно обработать полученный рисунок с помощью программы и определить угол смачивания.



Рисунок 7 – Прибор по определению угла смачивания поверхности жидкой фазой: слева общий вид прибора; справа кювета с прозрачным гексаном в ней, металлическим образцом на дне, иглой шприца сверху

Испытания проводились на пластинах типоразмером 100x50 мм. Предварительно перед нанесением капли дистиллированной воды на поверхность пластины образцы тщательно чистились от различных загрязнений, сначала поверхность с помощью пульверизатора очищалась техническим ацетоном, затем после высыхания наносился этиловый спирт и протирался фильтровальной бумагой. После данных манипуляций наносилась капля дистиллированной воды, фиксировался угол смачивания до первого значащего знака после запятой и записывались значения в журнал испытаний, для каждого образца проводилось по 10 измерений, вычислялось среднее значение угла смачивания для каждого испытуемого образца, после чего строилась диаграмма угла смачиваемости от типа внутренней поверхности со среднеквадратичным отклонением.

2.2.6. Определение шероховатости покрытий

Измерение шероховатости проводилось на портативном приборе TR-200 согласно ГОСТ 2789-73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики.

Для испытания применялись сегменты типоразмер 100x50 мм, проводилось по 10 экспериментов на каждом сегменте и записывалось среднее значение по 10 экспериментов и фиксировалось в журнал проведения испытаний по шероховатости.

Прибор представляет из себя прямоугольный блок, на конце которого расположен чувствительный датчик, определяющий неровности покрытия, важным техническим свойством данного прибора является параллельность оси испытуемого образца и прибора между собой для достижения корректных значений. Принцип действия прибора заключается в следующих манипуляциях: в прибор вставляется датчик для определения шероховатости покрытий, затем с помощью эталона проверяется полученное значение. После в специальную оправку в прибор ставится испытуемый образец и проводится считывание рельефа поверхности по разным параметрам, в качестве основного параметра считывался параметр R_a - среднее арифметическое абсолютных значений отклонения профиля от средней линии в пределах длины оценки, мкм.

2.2.7. Определение адгезии парафина к сухому покрытию

Брался сегмент трубы наружным диаметром 73 и толщиной стенки 5,5 мм длиной 150 мм, в него помещался поршень с длинной шпилькой на конце, заведомо длиннее образца НКТ. В данный сегмент заливался расплавленный парафин, остывал 24 ч, после проводили испытания на машине испытательной электромеханической WDW-100E для определения характеристик усилия сдвига.

Сегмент НКТ зажимался в патрон от токарного станка, верхнюю часть шпильки зажимали в губки разрывной машины и таким образом со скоростью 10 мм/мин определяли характеристики адгезии функционального покрытия к парафину.

2.2.8. Определение химического состава АСПО в исследуемой нефти

Значительным фактором, который влияет на процесс формирования АСПО, является химический состав нефти (количественное содержание таких компонентов как асфальтены, смолы, парафины).

Для определения химического состава АСПО в нефти за основу был взят метод ГОСТ 11851-2018. Нефть. Методы определения парафинов. Данный метод имеет недостаток: не включает в себя количественное определение асфальтенов и смол, а позволяет лишь определить количественное содержание парафинов. Дополнительно проводили испытания по определению смол и асфальтенов по ГОСТ 11858-66. Нефтепродукты. Методы испытаний. Внесенные дополнительные операции не затрагивают основной процесс, осуществляемый в рамках ГОСТ 11851-2018.

2.2.9. Определение микроструктуры образцов с покрытием на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA3 SBN

Для проведения микроструктурных исследований из серийных образцов НКТ вырезались небольшие сегменты длиной и шириной 2х2 см, после этого производилась заливка образцов с помощью эпоксидной смолы ЭД-20. После отверждения образец полировался до зеркального блеска сегмента испытуемого объекта испытания. Затем помещался в растровый электронный микроскоп фирмы TESCAN VEGA3 SBN с приставкой энергодисперсионного анализа X-Act, производились снимки микроструктуры в различных областях объекта исследования.

2.2.10. Определение состава лакокрасочных покрытий методом ИК-Фурье спектроскопии

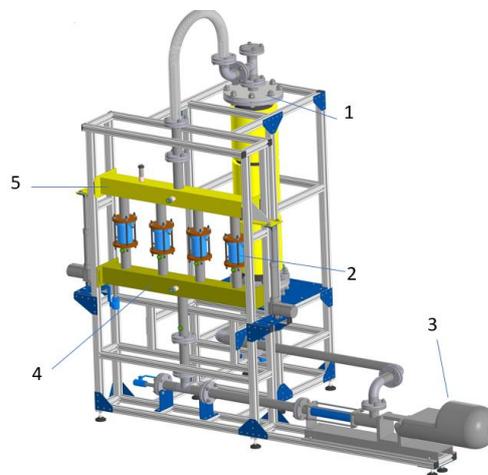
Качественный состав образцов с покрытием определяется по инфракрасным (ИК) спектрам поглощения пробы материала. ИК-спектры поглощения детектируются с помощью приборов под названием инфракрасные Фурье спектрометры. Данный метод позволяет производить исследование молекулярного состава частиц. Методом ИК Фурье спектроскопии исследуются покрытия, специально подготовленные к измерению спектров. Определение качественного состава лакокрасочного покрытия проводили на приборе ИК Фурье-спектрометр «Spectrum 100» фирмы Perkin Elmer.

После регистрации ИК-спектров слоев исследуемого покрытия проводится их идентификация по характеристическим полосам поглощения для того, чтобы определить молекулярный состав основных компонентов органического связующего и неорганической части.

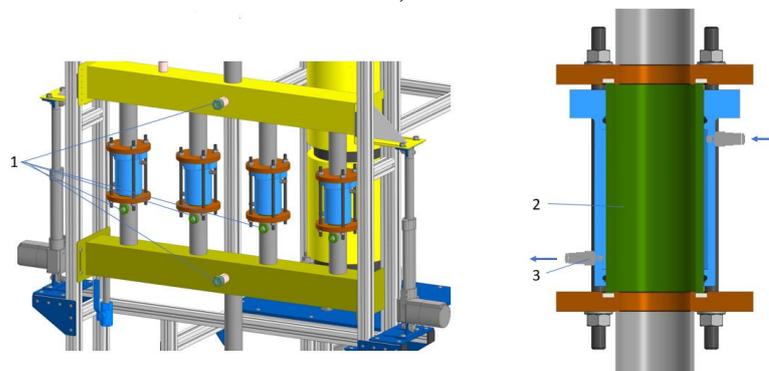
2.2.11. Определение способности различных видов покрытий противостоять образованию АСПО в динамических условиях движущейся нефтяной среды

Проводилось на разработанных лабораторных циркуляционных стендах, подробно описанных в следующей главе. Принцип работы заключается в следующем: предварительно в стенд устанавливаются образцы (сегменты или отрезки) НКТ в количестве четырех штук с известными внутренними функциональными покрытиями или сегмент НКТ без покрытия. Стенд моделирует подъем нефти в реальных условиях эксплуатации. Схема представлена на рисунке 7, б, где показана рубашка охлаждения, в которой задействован этиловый спирт в качестве хладагента. Сегменты НКТ крепились с трубопроводом не резьбовым соединением, а встык с помощью

уплотнительных колец, фланцев и стягивающих шпилек. Толщина тестового образца в этой части не изменялась. Также в сегментах труб предварительно просверливалось отверстие под термопару для контроля температуры. Затем после установки четырех образцов система наполнялась нефтяным флюидом в количестве 70 литров, который является общим объемом системы. После наполнения и герметизации системы включался агрегат винтовой насосный рисунок 9, а-3, после чего происходила циркуляция системы по следующей схеме: из емкости 1 рисунок 7а нефтяной флюид нагревается и подается в нижнюю часть системы для подачи на патрубки снизу вверх, тем самым моделируется условия эксплуатации на месторождении. Затем после прохождения нефтяного флюида через патрубки она снова подается в бак, где подогревается и циркулирует заново по той же схеме. Испытания проводились как на первом варианте лабораторного циркуляционного стенда (рисунок 8), так и на модернизированном циркуляционном лабораторном стенде (рисунок 9).



а)



б)

- а) 1 - Емкость для подогрева и перекачки нефти; 2 - Расположение испытуемых образцов НКТ; 3 -Агрегат винтовой насосный VN031L01FYV; 4 - Турель подачи нефти (снизу); 5 - Приемная турель
- б) 1 – расположение датчиков температуры; 2 – внешняя поверхность образца НКТ; 3 – контур охлаждения

Рисунок 8 – Первый вариант разработанного лабораторного циркуляционного стенда.



Рисунок 9 – Модернизированный лабораторный циркуляционный стенд

Выводы по главе 2

1. Выбраны объекты исследования в виде сегментов (отрезков) промышленно выпускаемых насосно-компрессорных труб с наиболее распространенными внутренними многофункциональными покрытиями, применяемыми в нефтяной отрасли для защиты как от коррозии, так и от нежелательных отложений, а также для сравнения сегменты НКТ без покрытий.

2. Представлены методы и оборудование для определения статических характеристик покрытия в отсутствие или неподвижной нефтяной среды (толщина покрытия, диэлектрическая сплошность, стойкость к прямому удару, адгезионная прочность методом нормального отрыва, шероховатость поверхности, адгезия парафина к сухому покрытию, краевые углы смачивания водой и нефтью в различных условиях).

3. Выбраны методики и оборудование для исследования динамических характеристик покрытия противостоять образованию АСПО (зависимости количества АСПО от параметров движущейся нефтяной среды) по результатам испытаний на разработанных лабораторных циркуляционных стендах, моделирующих образование АСПО на внутренней поверхности НКТ с покрытиями и без покрытий в реальных условиях на малодебитных и высокодебитных скважинах.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ЛАБОРАТОРНЫХ ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ СТЕНДОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ОБРАЗОВАНИЕ АСПО НА ВНУТРЕННИХ ПОКРЫТИЯХ НКТ ПРИ ПОДЪЕМЕ НЕФТИ ИЗ ПЛАСТА

За последние годы применение внутренних многофункциональных покрытий в нефтегазовой отрасли заметно расширяется, так как является ключом к решению в совокупности нескольких проблем. Многофункциональные покрытия защищают внутреннюю поверхность труб от следующих осложняющих факторов: электрохимической коррозии и коррозионного растрескивания в агрессивных средах, сульфидного растрескивания в водной сероводородсодержащей среде, образования на внутренней поверхности колон НКТ твердых АСПО и минеральных солей, снижают гидравлическое сопротивление проточных каналов за счет низкой шероховатости, защищают трубную сталь от коррозионного-сорбционного-механического износа, уменьшают металлоемкость элементов НКТ и обеспечивают их теплоизоляцию, повышают ремонтпригодность элементов НКТ, сокращают частоту ремонтов, исключают использование дорогостоящих легированных сталей и ингибиторов коррозии [97]. Таким образом, правильно нанесенное многофункциональное покрытие, имеющее определённые физико-механические свойства, увеличивает срок служб различных труб по сравнению с трубами без внутреннего функционального покрытия.

Выбор функционального покрытия для предотвращения образования АСПО на определенной скважине - долгий и трудозатратный процесс. Подбор функционального покрытия производится путем проведения опытно-промышленных испытаний. Длительность данного вида исследований составляет порядка одного года. На сегодняшний день отсутствует альтернатива данному методу исследования в лабораторных условиях. В связи с этим важной задачей является разработка аппаратного комплекса (лабораторного стенда), способного образовывать АСПО на внутренней

поверхности НКТ и моделировать условия подъема нефти из пласта, наиболее приближенные к скважинным.

Для создания соответствующего лабораторного циркуляционного стенда были проанализированы различные известные устройства, используемые для изучения свойств защитных покрытий на внутренней поверхности НКТ и моделирования процесса осаждения АСПО на эту поверхность без покрытий и с покрытиями.

Из существующего набора технических устройств известно устройство для измерения напряжения сдвига отложений твердых веществ на поверхности защитного покрытия [87]. Схема данного приспособления представлена на рисунке 10.

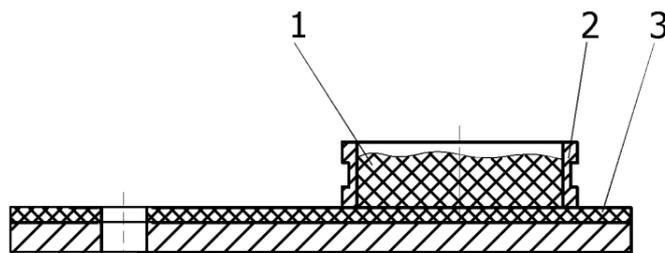


Рисунок 10 - Схема формирования слоя твердых отложений на поверхности покрытия. 1 – слой минеральной соли или парафина; 2 – формочка; 3 – образец с функциональным покрытием [87].

Основой данного приспособления является полая тонкостенная формочка круглого сечения, которую устанавливают на образце в виде пластины с нанесенным функциональным покрытием, подлежащим испытанию со стороны покрытия. Во внутреннюю полость формочки заливают слой расплава парафина или пасту минеральной соли, смоченной водой, и выдерживают образец при комнатной температуре до перехода формируемого отложения в твердое состояние и слипания его с покрытием. Затем образец с формочкой устанавливают в приспособление для испытаний на сдвиг и определяют с помощью динамометра усилие. Считается, что чем меньшее усилие при прочих равных условиях требуется приложить для сдвига отвержденных и сцепленных с покрытием отложений, тем меньше адгезия АСПО к покрытию, тем более устойчивым против АСПО покрытием оно

является.

Недостатками данного приспособления является его использование лишь для испытаний покрытий на конечный результат - адгезию к сформировавшемуся слою АСПО. Данное приспособление не дает возможности исследовать процесс отложения АСПО, влияние таких факторов как смачивание, скорость потока флюида, концентрация механических примесей, градиент температур и т. д.

Также известно устройство, представляющее собой лабораторную экстракционную установку для тестирования различных растворителей тяжелых органических веществ, выпадающих из перекачиваемой сырой нефти [102]. Установка содержит бак с нефтью, насыщенной асфальтенами. В бак введена гибкая трубка, погруженная в насыщенную нефть. На конце трубки расположен диспергатор - наконечник для насыщения нефти экспериментальным растворителем. Гибкая трубка выведена из бака и через шланг соединена с центробежным насосом, находящимся в емкости с растворителем. Насос с заданным расходом производит закачку растворителя в бак с нефтью. Пары растворителя выделяются из нефти в верхнюю часть бака, не заполненную нефтью, и выводятся из бака через гибкий шланг, ведущий в емкость с растворителем. Таким образом, процесс насыщения нефти растворителем и выделение его обратно из нефти в емкость происходит по замкнутому контуру, что поддерживает постоянную концентрацию растворителя в обрабатываемой пробе нефти. Об эффективности растворителя судят, исследуя пробу нефти после обработки растворителем, по массе асфальтенов, выпавших в осадок в баке.

Недостатками данной установки является ее направленность лишь на исследование эффективности методов химической обработки сырой нефти, нахождение пробы нефти в статичном состоянии и одинаковая температура, в которой находятся все части лабораторной установки. Статичность нефти и одинаковая температура также не отражают влияние на процесс отложения АСПО скорости потока флюида и градиента температур. Кроме этого, осадок

в виде АСПО скапливается в основном не на стенках бака, как в реальной колонне труб, а большей частью в виде осадка на дне.

Известна установка под названием Flocculation Titrimeter System FT5 производства немецкой компании PSL Systemtechnik [103]. Она состоит из алюминиевой или стальной испытательной камеры с совмещенным оптическим генератором и датчиком в верхней ее части и зеркалом на дне камеры, магнитной мешалки, насосов для титрования пробы нефти и создания высокого давления при испытании, циркуляционного термостата для создания и поддержания температурного режима работы скважины и прочих вспомогательных устройств и оборудования для проведения испытаний. Данное оборудование представлено на рисунке 11.



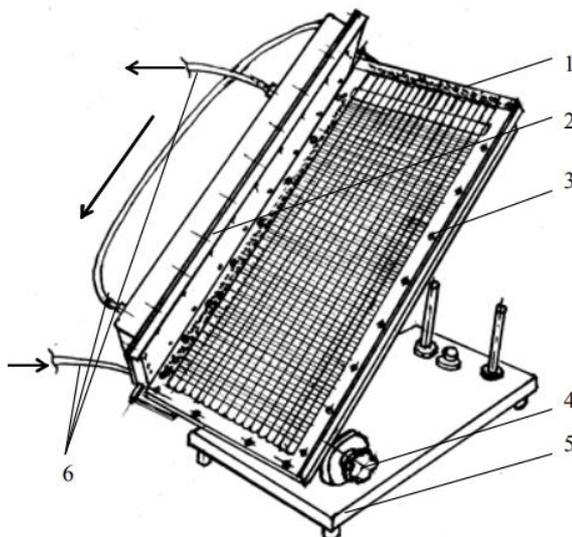
Рисунок 11 - Установка Flocculation Titrimeter System FT5 [103]

Установка работает следующим образом: проба нефти, насыщенная компонентами АСПО, титруется осаждающим веществом до начала и полного прекращения выпадения АСПО в виде взвешенных частиц на дно емкости. В течение всего времени проведения титрования проба просвечивается источником света, луч которого отражается от зеркала на дне и интенсивность отраженного луча фиксируется оптическим датчиком в верхней части емкости. Интенсивность отраженного света свидетельствует о светопрозрачности пробы нефти, что в свою очередь зависит от концентрации коллоидов АСПО, которые рассеивают отраженный от зеркала

свет. Чем больше коллоидов АСПО выпадает из пробы нефти, тем ниже градиент светопрозрачности. После полной кристаллизации всех тяжелых углеводородов дальнейшее титрование приводит только к большому разжижению пробы, что увеличивает светопропускание. Установка используется для исследования физики процесса осаждения АСПО из нефти, определения наличия и концентрации твердой фазы в нефти и определения центров хлопьеобразования.

Недостатком данной установки является ее исключительная применимость для определения наличия и количества АСПО в нефти и исследования теоретических основ процесса выпадения АСПО из нефти. При этом на данной установке невозможно контролировать эффективность функциональных покрытий против АСПО. Также, магнитная мешалка, используемая в установке, не позволяет воссоздать натурные гидродинамические условия взаимодействия потока со стенками труб при добыче и транспортировании пластовой жидкости.

Известна установка для исследования текучести вязких жидкостей под названием Декар-022, представленная на рисунке 12 [104].



1 – термостатируемая металлическая панель регулируемого наклона с канавками-направляющими, 2 - откидная термостатируемая крышка, 3 – прозрачная крышка со шкалой, 4 – ручка для установки и фиксации угла наклона панели, 5 – основание, 6 – шланги для подачи теплоносителя.

Рисунок 12 - Реометр Декар-022 с термостатируемой крышкой для исследования текучести вязких жидкостей [104]

Основной частью установки является термостатируемая панель из дуралюмина с возможностью задания угла наклона от 0 до 90° специальной ручкой и 17 канавками - направляющими для нанесения на них проб нефти и контроля длин траекторий застывания. К термостатируемой панели подведены шланги для подвода хладагента и теплоносителя от криостата и термостата. Установку Депар-022 можно использовать для экспресс-оценки депрессорных присадок и ингибиторов парафиноотложения. Для этого сопоставляются длины траекторий протекания фиксированных и одинаковых объемов образцов нефти после обработки их химреагентами. Тестирование ингибиторов осуществляется на основании определения температур застывания исследуемых проб нефти по длинам их траекторий стекания по канавкам при охлаждении со скоростью 0,05 град/мин. Также данная установка позволяет исследовать эффективность ингибиторов АСПО при отслеживании кинетики течения обработанных образцов нефти. Чем больше длина траектории стекания и выше ее скорость тем более текуча обработанная ингибитором нефть и тем эффективнее ингибитор.

Недостатками данной установки является ее использование лишь для испытаний эффективности ингибирования, стекание пробы нефти лишь под собственным весом делает невозможным моделирование натуральных условий течения потока нефти в трубах. Также недоступен для контроля такой важный параметр как скорость осаждения парафина и прогнозирование времени перекрытия сечения трубы АСПО при различных режимах эксплуатации.

Известны лабораторные стенды под названием Cold Finger различных модификаций, одна из которых CF 15120 производства немецкой компании PSL Systemtechnik представлена на рисунке 13 [103].



Рисунок 13 - Лабораторный стенд Cold Finger CF 15120 [103]

Данный стенд является характерным представителем целого ряда подобных устройств, объединенных одной принципиальной конструктивной особенностью - осаждением АСПО из пробы нефти на погруженных в нее полых пластинах или стержнях, охлаждаемых циркулирующим внутри них хладагентом. Принцип работы стенда основан на создании разности температур между охлаждающим стержнем и емкостью с перемешанной и нагретой нефтью. Охлаждающий стержень опускается в пробу нефти и под действием циркулирующего в нем хладагента охлаждается. Содержащиеся в пробе тяжелые углеводороды начинают осаждаться на поверхности стержня. Через некоторый промежуток времени стержень извлекается из пробы и взвешивается. Определяется разница между весом чистого калиброванного стержня и стержня с осадком АСПО. Основу стенда составляют стойки для измерительных ячеек, сами измерительные ячейки для проб нефти в количестве в среднем от 5 до 12, встроенные магнитные мешалки в каждой ячейке для перемешивания нефти, нагревательные элементы, циркуляционный криостат, полые стержни для циркуляции хладагента, опускаемые в каждую измерительную ячейку, емкость с хладагентом. Стенд позволяет исследовать такие параметры процесса осаждения АСПО как температура начала выпадения, общее содержание АСПО в нефти и

сдвиговый эффект осаждения [3, 105]. Применяется в основном для исследования эффективности действия различных ингибиторов образования АСПО [12, 38, 106]. Также можно определить влияние исходной степени парафинизации пробы, скорости перемешивания и градиента температур на количество осажденных на стержне АСПО. Иногда применяется и для исследования влияния покрытий на образование АСПО [14].

Основным недостатком стендов, функционирующих по принципу «холодного стержня», является несоответствие условий омывания стержней натурным гидродинамическим и тепловым условиям взаимодействия нефтяного потока и стенки НКТ в скважине.

Известен лабораторный стенд под названием Wax Flow Loop WL производства немецкой компании PSL Systemtechnik, представленное на рисунке 14 [103].



Рисунок 14 - Лабораторный стенд Wax Flow Loop WL [103]

Работа лабораторного стенда заключается в циркуляции исследуемого нефтяного флюида по внутренней поверхности замкнутого контура при заданных термобарических условиях [2]. Стенд состоит из насоса высокого давления, нагреваемого поршневого цилиндрического сосуда со встроенной мешалкой для насыщения нефти, линии охлаждения с удаляемых из нее испытательных катушек для визуального и измерительного исследования выпадения АСПО в ней. Катушки для испытания с возобновлением потока, термостатируемой спиртовой ванной объемом 5 литров для охлаждения/нагрева, емкости с ингибитором, дозируемым через специальный

клапан в пробу нефти при испытании. Существует емкость для сброса отработанной пробы, автоматических клапанов для управления потоком, датчиков температуры и давления на входе и выходе испытательной катушки, панели управления стендом. Стенд используется для контроля начала кристаллизации и выпадения АСПО, скорости отложения парафина, прогнозирования необходимой частоты очистки трубопровода, исследования эффективности ингибиторов парафина, построения модели образования АСПО с учетом влияния различных факторов [2, 54-57, 72].

Недостатками данного стенда являются непригодность его для испытания функциональных покрытий НКТ по причине горизонтальности и несоответствия размеров образцов полноразмерным НКТ, слишком малого диаметра испытательного участка гидравлической системы и слишком малых размеров охлаждающей ванны, ограниченного диапазона скорости потока нефти. Кроме того, принцип охлаждения в открытой ванне подразумевает свободный теплообмен охладителя с окружающей средой и его быстрый нагрев, что не позволит долгое время поддерживать требуемый градиент температур между хладагентом и потоком нефти. Пребывание охладителя в спокойном невозмущенном состоянии не позволит моделировать охлаждение колонны НКТ водой при извлечении нефтяного флюида из пласта в скважинах морского базирования.

Известна лабораторная установка для исследования осаждения парафина, представленная на рисунке 15 [107].



Рисунок 15 - Установка для исследования осаждения парафина [107]

Данная установка включает в себя металлический резервуар для нагрева и термостатирования пробы нефти, находящийся в нагревательной ванне, где нагревателем является вода, получающая тепло от электронагревателя. Для секции охлаждения использована открытая ванна с водой в качестве хладагента, в которой находится изогнутая труба общей длиной 12 метров и внутренним диаметром 2 дюйма. Труба представляет собой замкнутый контур, включающий в себя шестеренный насос, который создает давление и скорость потока флюида в контуре. Трубы с циркулирующей пробой нефти погружены в холодную воду для понижения температуры пробы ниже точки выпадения АСПО на данном участке. В резервуаре для нагрева находится механическое устройство для перемешивания и избегания раннего осаждения АСПО в нефти. Основной функцией установки является изучение физики образования коллоидов и осаждения АСПО. Исследуется влияние на осаждение АСПО градиента температур между потоком нефти и температурой наружной поверхности трубы - путем проведения 4-часового эксперимента по прокачиванию пробы нефти. После чего испытательная труба удаляется, и с помощью скребка отложения удаляются из трубы. Соскобленный парафин смешивается с пентаном в пробирке и центрифугируется. В результате выпадают твердые осадки, которые взвешиваются и измеряется их плотность. Изучается влияние изменения скорости потока на процесс осаждения при

изменении режима потока от ламинарного к турбулентному. При этом градиент температур и прочие параметры эксперимента неизменны.

Недостатком данной установки, в первую очередь, является невозможность исследования картины выпадения АСПО непосредственно на стенках труб. Конструктивной особенностью является скребкование внутренней поверхности трубы после проведения эксперимента, что резко снижает отдачу от проведения исследования. Испытательный участок гидравлической системы находится в горизонтальном положении, что не позволит смоделировать выпадение АСПО в вертикальной колонне НКТ. Охлаждение в открытой ванне влечет свободный теплообмен охладителя с окружающей средой и его быстрый нагрев, что не позволит долгое время поддерживать требуемый градиент температур между хладагентом и потоком нефти. Отсутствие перемешивания или направленного потока хладагента не позволит моделировать охлаждение колонны НКТ водой при извлечении нефтяного флюида из пластов морского базирования.

Из уровня техники наиболее близким техническим решением, принимаемым за прототип, является малогабаритная установка для автоматических испытаний и экспериментов по наблюдению и исследованию процесса осаждения парафина в трубах, разработанную в Университете Тулсы, представленную на рисунках 16-17 [70].

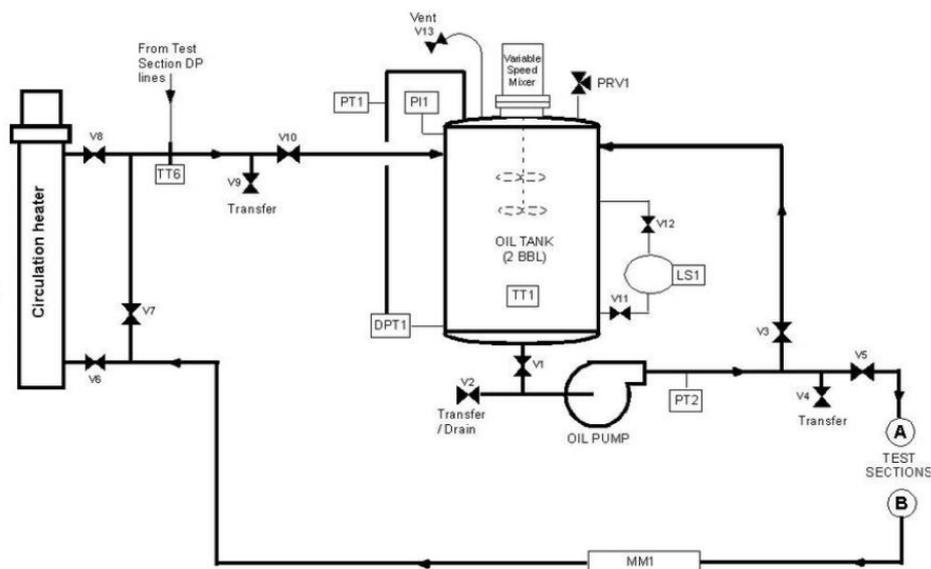


Рисунок 16 – Схема установки для автоматических испытаний Университета Тулсы [70]

Данная установка состоит из секции нагрева и подачи нефти с резервуаром с нефтью объемом 2 барреля. В резервуаре установлена механическая мешалка, поддерживающая равномерную температуру и однородность нефти. Циркуляция нефти осуществляется при помощи лопастного насоса. Охватывающий резервуар нагреватель мощностью 15кВт обеспечивает максимальный тепловой поток. Холодный спирт при помощи насоса циркулирует по замкнутому контуру через бак, теплообменник и охладитель. В теплообменнике происходит охлаждение рабочего хладагента перед возвращением в секцию испытания. Поддержание температуры облегчается трехходовым регулирующим автоматическим клапаном, который отводит необходимую часть основного потока спирта в теплообменник для охлаждения.

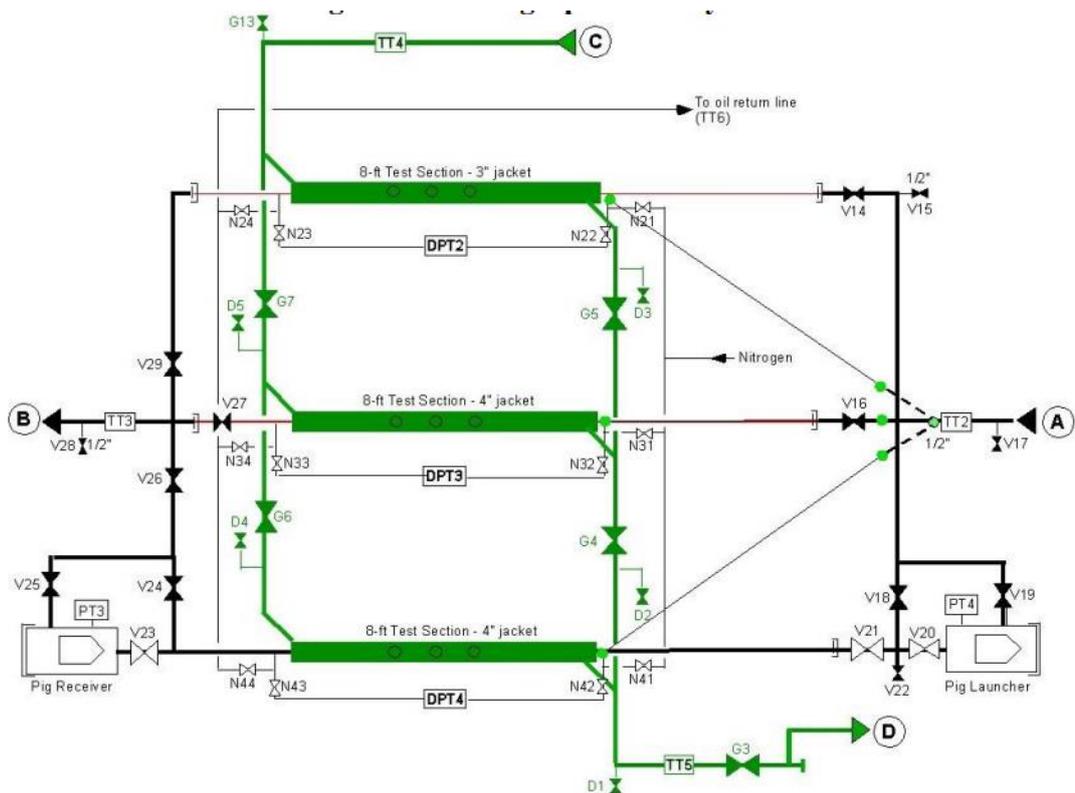


Рисунок 17 – Схема испытательных секций установки Университета Тулсы [70]

Испытательные секции с тремя параллельными горизонтальными трубами длиной 8 футов (2,44 м) внутренним диаметром 0,5, 1 и 1,5 дюйма (12,7, 25,4 и 38,1 мм), по которым подается горячая нефть и охлаждающими рубашками, смонтированными поверх этих труб (рисунок 16). В межтрубном

пространстве между внутренней стенкой рубашки и испытательной трубой с нефтью циркулирует хладагент в виде спирта, создавая пониженную температуру стенки трубы с нефтью и приводя к выпадению парафина. Каждая труба испытательной секции содержит 3 порта, открывающихся через охлаждающую рубашку и испытательную трубу для отбора проб выпавших АСПО после испытаний. Труба 1,5 дюйма испытательной секции оснащена скребком для удаления АСПО; система сбора данных в виде датчиков температуры, скоростей и расходов потока нефти и хладагента. Скорость потока хладагента контролируется перепускным клапаном с помощью обратной связи от расходомера потока спирта Micro Motion; датчики температуры контролируют температуру спирта в рабочем и холодном баке и температуру потока в начале и конце испытательной секции. Расход нефти измеряется с помощью массового расходомера Micro Motion; температуры нефти измеряются в баке, а также на входе и выходе из испытательных секций. Все насосы, охладителя, нагреватели и клапаны управляются автоматически через компьютерный интерфейс, который позволяет контролировать и фиксировать параметры испытания. Система управления и сбора данных запрограммирована на автоматическое регулирование расхода нефти и хладагента, а также температуры нефти и спирта на входе и выходе секции испытания для безопасной работы.

К недостаткам прототипа можно отнести: 1) Применение длинных цельносварных труб в испытательной секции (2,44 м) делают невозможной визуальную оценку характера и замер глубины отложений по всей длине труб. Наличие портов для отбора проб также позволяет произвести оценку и замер АСПО лишь локально. Таким образом, применение труб длиной несколько дюймов лишь безосновательно увеличивает габариты установки и усложняет исследование процесса АСПО в них. 2) Горизонтальное расположение образцов труб в испытательной секции, в то время как НКТ в скважинах находятся преимущественно в вертикальном положении. 3) В испытательной секции отсутствует возможность замены труб на иные кроме 0,5; 1 и 1,5

дюйма, что приводит к ограничению универсальности конструкции. 4) Датчики температур потока нефти и хладагента перед и после испытательной секции не позволяют контролировать температуру самой трубы с нефтью при ее охлаждении спиртом, приводя к снижению точности задания и контроля градиента температур между потоком и внешней средой, что внесет неопределенность в исследование физики процесса выпадения АСПО. 5) Максимальное давление в 500 фунтов на квадратный дюйм ($\sim 0,35$ МПа) и максимальный расход потока в 850 баррелей (136 м^3) и соответствующая им скорость в трубах испытательной секции порядка $0,35$ м/сек являются избыточными для моделирования условий, при которых в реальных скважинных трубах происходит наиболее интенсивное выделение АСПО из пластового флюида и быстрый рост отложений на стенках труб. Давление в $0,35$ МПа в контуре прототипа приведет к разжижению нефти и увеличению растворимости тяжелых углеводородов в ней, а скорость потока в $0,35$ м/сек интенсифицирует, отмыв тех отложений, что выпадут на внутренней поверхности испытательных труб. 6) Габариты всей установки и длина испытательных секций избыточны для задачи моделирования условий работы в колонне НКТ при образовании АСПО. Моделирование скважинных условий, при которых интенсивны коррозия и выпадение отложений, не требует подобной длины циркуляционного контура, объема нефти и энергозатрат на ее перекачку.

Формирование АСПО является многофакторным и многоступенчатым процессом, на который влияет большое количество факторов (давление в стволе скважины, градиент температуры между стенкой НКТ и нефтью, скорость нефтяного флюида, шероховатость стенок и т. д.). Исходя из недостатков приведенных установок, было принято решение о создании своего стенда, позволяющего тестировать НКТ с внутренними функциональными покрытиями и определять стойкость к образованию АСПО. За основной фактор в создании установки был взят градиент температуры, то есть температура нефти должна быть ниже температуры начала

кристаллизации компонентов АСПО для их кристаллизации, агломерации и осаждения на внутреннюю поверхность труб [108]. Данное условие технически создавалось путем нагрева нефти в герметичном сосуде выше температуры начала кристаллизации, а охлаждение сегментов НКТ ниже температуры начала кристаллизации осуществлялось за счет «рубашки» с этиловым спиртом при помощи криостата «КРИО-ВТ-11». Таким образом, градиент температур позволяет создавать условия для образования АСПО на внутренней поверхности НКТ.

Лабораторный циркуляционный стенд для испытаний методик противодействия процессам седиментации в колонне НКТ в основе своей содержит замкнутый контур для нагрева и циркуляции испытательной среды [109, 110]. Также предусмотрены четыре параллельно расположенных вертикально ориентированных испытательных сегментов (патрубков) НКТ, через каждый из которых прокачивается циркулирующая среда и замкнутый охлаждающий контур для прокачки хладагента через зазор между охлаждающей рубашкой и испытательным патрубком. Испытательная секция последовательно включена в замкнутый контур при помощи стягивания шпильками охлаждающих рубашек с расположенными внутри них испытательными патрубками. Контроль температурных условий процесса осаждения АСПО на внутренней поверхности испытательных патрубков обеспечивается наличием в каждой рубашке охлаждения сквозного отверстия, соосно располагаемого при сборке образца и рубашки с высверленным в образце глухом отверстии и монтажом внутрь получившегося посадочного места термопреобразователя сопротивления для контроля температуры процесса осаждения в реальном времени на протяжении всего испытания.

Разработанный первоначальный лабораторный циркуляционный стенд для испытаний методик противодействия процессам осаждения АСПО в колонне НКТ представлен на рисунке 18 и включает в себя бак 1 для моделирующей пластовую жидкость среды с отверстием в верхней части для ее залива, миканитовые полукольцевые электронагреватели 2 для нагрева

среды в баке, испытательные патрубки 3 с надетыми поверх них охлаждающими рубашками, фланцы 4 с несколькими системами отверстий для крепления охлаждающих рубашек под ряд типоразмеров НКТ, нижний коллектор 5, верхний коллектор 6, термопреобразователь сопротивления 7 на входе в испытательную секцию, термопреобразователь сопротивления 8 на выходе из испытательной секции, входной и выходной расходомеры 9, датчик давления потока 10 в составе выходного коллектора, агрегат насосный винтовой 11, актуатор с системой подъема верхнего коллектора 12, шасси 13 для бака с циркулирующей средой, шасси 14 для испытательной секции, трубы из нержавеющей стали 15 с фитингами, составляющие замкнутый циркуляционный контур, гибкий рукав 15, ведущий из верхнего коллектора в бак со средой.

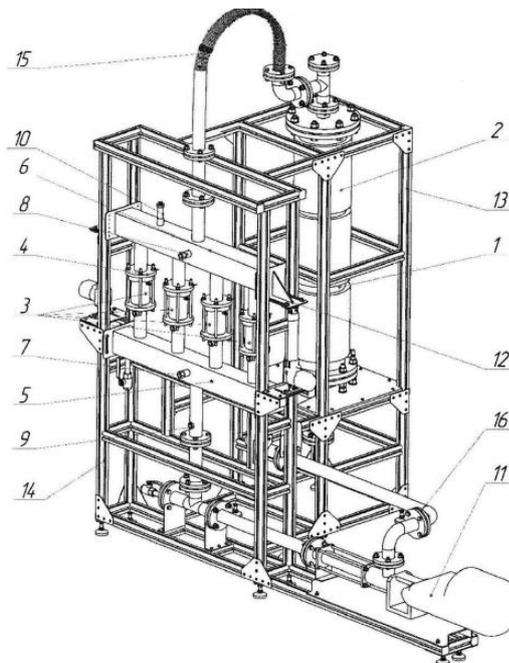


Рисунок 18 - Схематичное представление разработанного первого варианта лабораторного циркуляционного стенда

(Более детально расположение испытуемых образцов (сегментов) НКТ в этом стенде было показано на рисунке 7.)

Лабораторный циркуляционный стенд работает следующим образом. Через верхнюю крышку бака 1 заливается испытательная среда, которая может представлять собой водный раствор минеральных солей для провоцирования и изучения коррозионных процессов, сырую нефть, насыщенную только водой

или водой с добавками парафинов для провоцирования и изучения процессов выпадения АСПО на внутренних стенках испытательных патрубков. Среда может также насыщаться ингибиторами коррозии и АСПО для контроля их эффективности

Бак смонтирован на несущей конструкции из металлопрофиля - шасси 13. Под действием электронагревателей 2 среда разогревается до необходимой при испытании температуры и поддерживается постоянной на всем протяжении эксперимента. Испытательная среда циркулирует через каждый из четырех испытательных сегментов НКТ 3, омывая их внутреннюю поверхность потоком, чья скорость и режим течения задаются режимом работы насосного винтового агрегата 11. Испытательные патрубки с надетыми на них рубашками охлаждения включены в циркуляционный контур путем стягивания крепежными шпильками охлаждающих рубашек с универсальными фланцами 4. Универсальные фланцы снабжены 5 системами концентрически расположенных крепежных отверстий для испытаний патрубков НКТ диаметром от 60 до 114 мм. Разделение потока нефти на 4 части происходит при вхождении потока в нижний коллектор 5, оканчивающийся фланцами. Входной расходомер 9 и термопреобразователь сопротивления 7 позволяют контролировать скорость и температуру потока среды до его разделения в испытательной секции. Разделенный поток, пройдя через испытательные патрубки, попадает в верхний коллектор 6, где вновь сходится и через гибкий рукав 15 вновь попадает в бак. Выходной расходомер 9, термопреобразователь сопротивления 8 и датчик давления потока 10 в составе верхнего коллектора позволяют контролировать соответствующие параметры после прохождения испытательной секции. Верхний коллектор с помощью актуатора с системой подъема 12 может быть поднят для испытания патрубков НКТ с переменной длиной от 150 до 600 мм. Испытательные образцы с охлаждающими рубашками, коллекторы и трубы контура 15, примыкающие к ним, смонтированы на шасси 14. После выдержки образцов в потоке в течение требуемого времени насос выключается, испытательная

среда сливается через самую нижнюю точку системы и испытательные образцы извлекаются из контура. Для этого отвинчиваются крепежные шпильки, проходящие через фланцы 4, затем при помощи актуаторов поднимается верхний коллектор, и образцы с надетыми рубашками достаются из контура. Датчик контроля температуры образца 7 в процессе испытания своей чувствительной частью ввинчен через охлаждающую рубашку в специальную выемку, высверленную на образце. Это позволяет с высокой точностью задавать и контролировать градиент температур в процессе испытания для исследования физики осаждения АСПО при различных условиях и для разных сред. Охлаждающая рубашка крепится на образце за счет напряжения деформации двух резиновых уплотнительных колец, обеспечивающих также и герметичность зазора для циркуляции хладагента. Технические характеристики стенда представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Основные характеристики разработанного первого варианта лабораторного циркуляционного стенда

Характеристики	Единица измерения	Значения
Габаритные размеры (ДхШхВ)	м	2,2x0,86x1,86
Объем перекачиваемой нефтяной среды	л	70±10
Температура нефтяной среды	град. С	+50 - +80
Давление в замкнутом контуре	атм	5
Скорость движения нефтяной среды	м/с	от 0,05 до 0,75
Температура охлаждающей жидкости	град. С	- 30...+ 20
Высота сегментов НКТ	мм	от 100 до 300
Диаметр используемых сегментов	мм	от 73 до 114 мм

После того, как рубашка вручную снимается с образца, происходит предусмотренное целями испытания изучение состояния его внутренней поверхности. Скорость потока среды задается, исходя из значений скорости потока в реальных скважинах. Для целей исследования выпадения АСПО и других отложений задается скорость, соответствующая скорости подъема пластового флюида в малодебитных скважинах. Температура потока среды задается выходной мощностью нагревателей на баке и должна соответствовать температуре нефти в реальных скважинах в устьевой области. Температура

потока хладагента задается, исходя из того, какой градиент температур между потоком среды в НКТ и затрубным пространством необходимо смоделировать при работе установки. Температура хладагента должна быть ниже температуры плавления самых легкоплавких компонентов АСПО.

В дальнейшем при проведении большого количества экспериментов были установлены следующие ограничения в работе разработанного первого варианта лабораторного циркуляционного стенда:

- скорость потока недостаточна для срыва образовавшихся отложений на внутренней поверхности испытательных сегментов;

- конструкционная особенность в создании потока с застойными зонами (сечение запорной арматуры установки меньше, чем сегменты серийных НКТ, тем самым создаются застойные зоны, не позволяющие в полной мере воспроизводить условия на реальных месторождениях);

- отсутствует байпасная линия, позволяющая точно производить отсчет начала испытания.

Таким образом для точного и достоверного определения процессов отложения АСПО на сегментах, вырезанных из серийных НКТ, необходимо было устранение недоработок и создание обновленной версии данного стенда. Была разработана и реализована модернизированная версия лабораторного циркуляционного стенда [111], представленного на рисунке 19, технические характеристики модернизированного стенда приведены в таблице 3. (Внешний вид модернизированного стенда был показан на рисунке 8.)

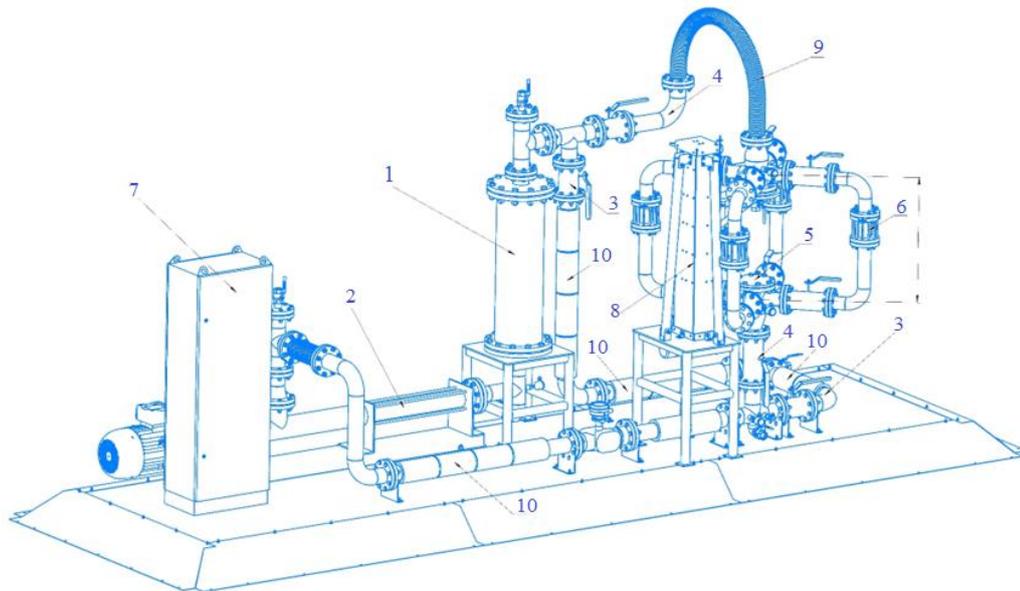


Рисунок 19 - Схема модернизированного лабораторного циркуляционного стенда

Модернизированный лабораторный циркуляционный стенд состоит из бака 1, в который перед экспериментом заливается испытательная нефтяная среда, перекачивающего насоса 2, трубопроводной системы, состоящей из байпасного контура 3, в котором циркулирует и перемешивается среда в течение некоторого времени до полного расплавления всех углеводородных составляющих и основного контура 4, включающего испытательную секцию 5 с четырьмя параллельными вертикальными коаксиальными сборками типа «труба в трубе» 6 в виде испытательных сегментов НКТ внутри охлаждающих рубашек. Также в состав стенда входит терминал управления 7, подъемный механизм 8, регулирующий высоту испытательной секции и позволяющий испытывать патрубки НКТ разной длины. Регулировка высоты возможна благодаря гибкому металлорукаву 9 между испытательной секцией и баком для нефтяной среды. По всей длине снаружи байпасного и основного контура за исключением испытательной секции расположены ленточные электронагреватели 10 для подогрева испытательной жидкости в процессе циркуляции.

Таблица 3. Основные характеристики модернизированного лабораторного циркуляционного стенда

Характеристики	Единица измерения	Значения
Габаритные размеры (ДхШхВ)	м	6,3х1,7х2,93

Объем перекачиваемой нефтяной среды	л	250±10
Температура среды	град. С	+40 - +90
Давление в замкнутом контуре	атм	6
Скорость движения среды	м/с	от 0,5 до 4
Температура охлаждающей среды	град. С	-40...+60
Высота образцов НКТ	мм	от 100 до 300
Диаметр используемых сегментов	мм	от 73 до 114 мм

Стенд и система автоматической регулировки температурного градиента между средой и стенкой испытательного сегмента работают следующим образом: через верхнюю крышку бака 1 заливается испытательная среда. Под действием насоса 2 нефтяная смесь начинает циркулировать в байпасном контуре 3, изолированном от основного испытательного контура. Через несколько часов, когда гарантированно произойдет полное расплавление всех углеводородов в испытательной жидкости под действием нагревателей 10 смесь тщательно перемешается, происходит переключение циркуляции жидкости с байпасного контура на основной контур 4, и в охлаждающие рубашки начинается подача хладагента. При этом начинается отсчет начала испытания. Нагретая нефтяная смесь попадает в испытательную секцию 5, где движется снизу вверх, после чего происходит разделение потока в месте разветвления секции на четыре направления по количеству коаксиальных сборок 6. Разделенный поток, пройдя сквозь испытательные коаксиальные сборки проходит через металлорукав 9 обратно в бак, циркулируя по замкнутому контуру до остановки насоса, обеспечивая омывание внутренней поверхности испытательных сегментов. При необходимости съема коаксиальных сборок 6 и замены в них испытательных сегментов на другие, это можно сделать без остановки циркуляции жидкости переключением с основного контура обратно на байпасный.

Выводы по главе 3

Таким образом, на основании анализа известных лабораторных устройств, существующих на сегодняшний день в области исследования и

образования АСПО, разработаны два оригинальных лабораторных циркуляционных стенда. Данные стенды позволяют моделировать процессы осаждения АСПО на внутренней поверхности серийных НКТ с многофункциональным покрытием в условиях, приближенным к скважинным, либо в модельных средах, либо с нефтью с конкретного месторождения. Помимо исследования функциональных покрытий, данные стенды позволяют тестировать процессы коррозионных отложений, исследовать диспергаторы, депрессаторы, модификаторы, смачивающие реагенты, противостоящие процессам осаждения АСПО. Конструкция первого варианта стенда защищена патентом на полезную модель РФ № 202556 [109], на модернизированный второй вариант стенда получено положительное решение Роспатента от 12.07.2023 о выдаче патента на изобретение по заявке № 2022134462/28(074924) [111].

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВНУТРЕННИХ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ НЕПОДВИЖНОЙ НЕФТЯНОЙ СРЕДЫ ИЛИ ЕЕ ОТСУТСТВИЯ

В данной главе приводятся результаты исследования состава, структуры и свойств многофункциональных покрытий, определяемых в статических условиях неподвижной нефтяной среды (краевых углов смачивания) или отсутствия нефтяной среды (толщины покрытия, шероховатости, диэлектрической сплошности, прочности при прямом ударе, адгезионной прочности методом нормального отрыва, адгезии парафина к сухому покрытию) и их связи со способностью покрытий противостоять образованию АСПО на внутренней поверхности НКТ [112-114].

Для проведения экспериментов были взяты образцы серийных НКТ с наружным диаметром 73 толщиной стенки 5,5 мм с тремя видами различных внутренних функциональных покрытий, а также образец без покрытия. По имеющимся данным, покрытия с точки зрения эффективности предотвращения образования АСПО можно выстроить в следующем порядке:

1. Силикатно-эмалевые покрытия. Показывают максимальную эффективность на всех месторождениях, позволяют практически полностью исключить или свести к минимуму количество скребкований. Использовалось покрытие марки МК-5;

2. Жидкое наполненное полимерное покрытие на основе эпоксидных смол. Было выбрано покрытие MPLAG 17 как наиболее распространенное в нефтяной отрасли, производитель MajorPack, показывает высокую эффективность на большинстве месторождений, основываясь на материалах нефтегазовых конференций;

3. Порошковое наполненное полимерное антикоррозионное покрытие ГИОТЭК 110М на основе эпоксидных смол. Показывает меньшую

эффективность, поскольку основное назначение - защита внутренней поверхности труб от коррозии.

Для сравнения использовался также металлический сегмент трубы из стали марки 35ХМ без покрытия и другие виды поверхностей, применяемых в нефтяной отрасли.

В большинстве случаев химический состав функциональных покрытий НКТ является коммерческой тайной заводов-изготовителей. Для идентификации качественных, фазовых составов полимерных покрытий, то есть определения видов компонентов в покрытиях, были проведены исследования с помощью метода ИК-Фурье спектроскопии, результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Результаты определения компонентов, входящих в состав полимерных покрытий, с помощью метода ИК-Фурье спектроскопии

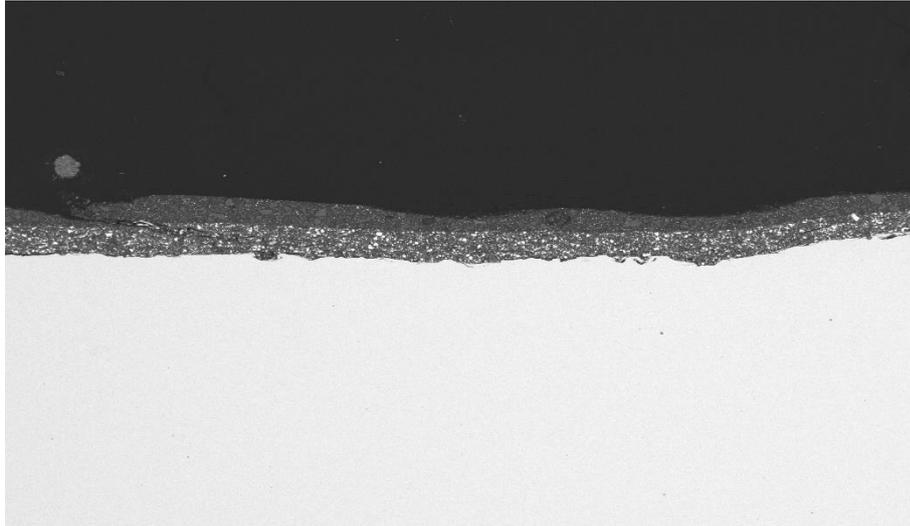
Марка покрытия	Наполнители полимерной композиции	Характеристические частоты, см ⁻¹
Жидкое покрытие марки MPLAG 17	Эпоксидная полимерная основа	1607, 1585, 1508, 1452, 1244, 806
	Тальк ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$)	3687, 1015
	Карбонат бария ($BaCO_3$)	1078, 823, 668, 635
	Сульфат бария ($BaSO_4$)	1178, 983, 814, 609
	Каолинит ($Al_2O_3 \cdot nSiO_2$)	3712, 3642, 915, 752
Порошковое покрытие марки ГИОТЭК 110 М	Эпоксидная полимерная основа	607, 1581, 1509, 1182, 828
	Сульфат бария ($BaSO_4$)	1182, 1119, 1082, 984, 639, 610
	Кварц (SiO_2)	3420, 1885, 1607, 1182, 1082, 1040, 1012, 805, 675
	Диоксид титана (TiO_2)	720, 558

Как следует из результатов таблицы 4, покрытия MPLAG17 и ГИОТЭК 110 М состоят из эпоксидно-фенольной полимерной основы, а также следующих неорганических порошковых наполнителей: тальк ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), сульфат бария ($BaSO_4$), каолинит ($Al_2O_3 \cdot nSiO_2$), диоксид кремния (SiO_2) и др. Данные химические соединения способствуют улучшению сопротивляемости функциональных покрытий к внешним воздействиям.

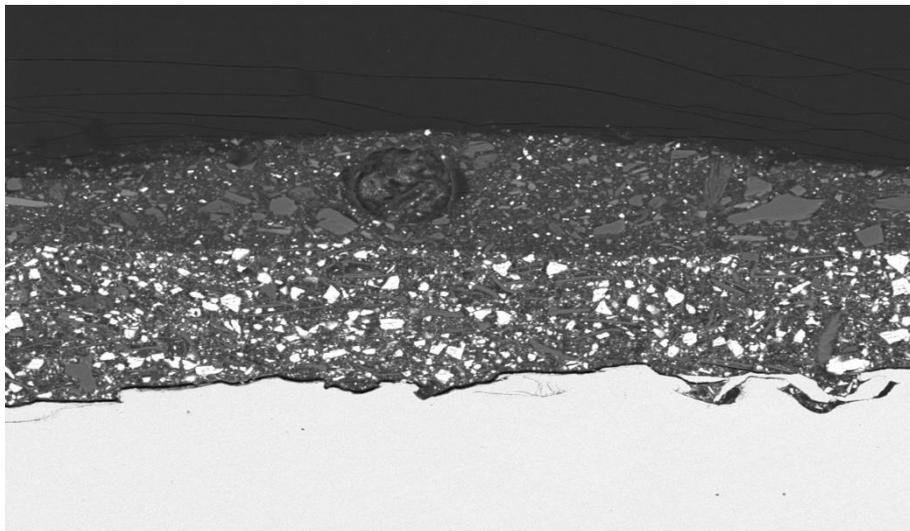
Метод ИК-Фурье спектроскопии неприменим для силикатно-эмалевого (неорганического) класса функциональных покрытий. Основными

компонентами функционального силикатно-эмалевого покрытия МК-5 являются различные оксиды, в первую очередь, кремния и алюминия, а также силикаты, то есть соли кремниевых кислот [115].

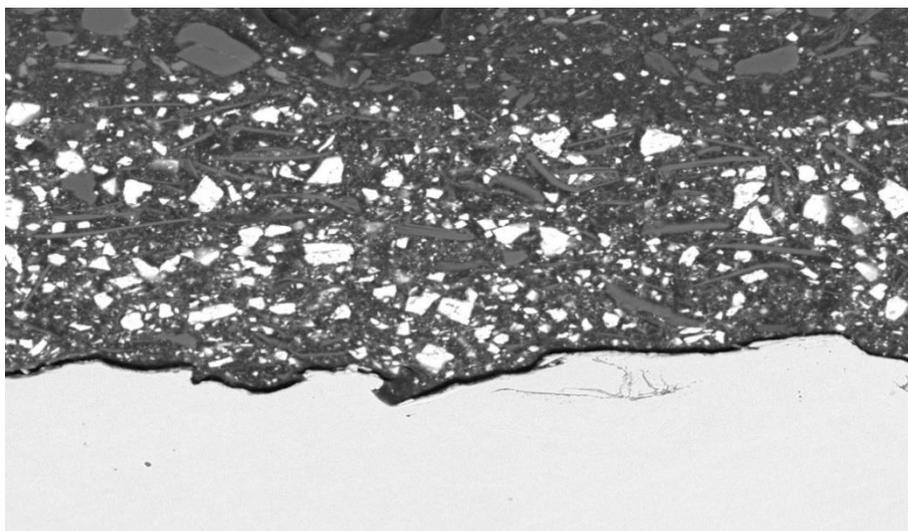
Изучение микроструктуры исследуемых образцов НКТ с покрытиями ГИОТЭК 110М, MPLAG 17, МК-5 производилось на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA3, результаты представлены на рисунках 20-22.



x100

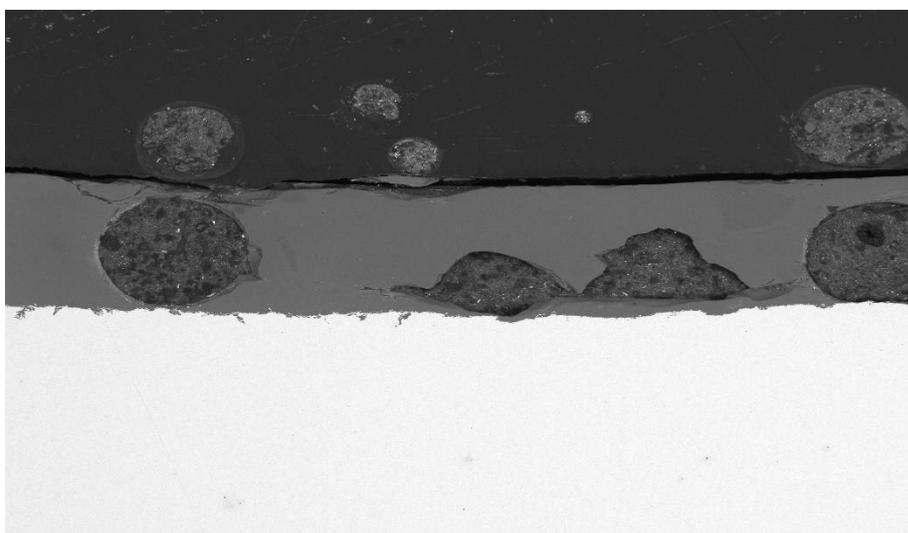


x500

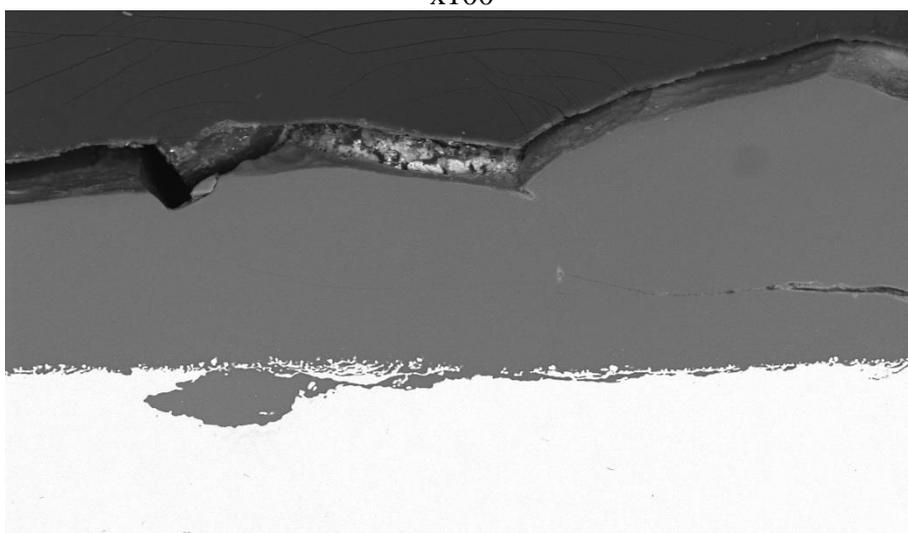


x1000

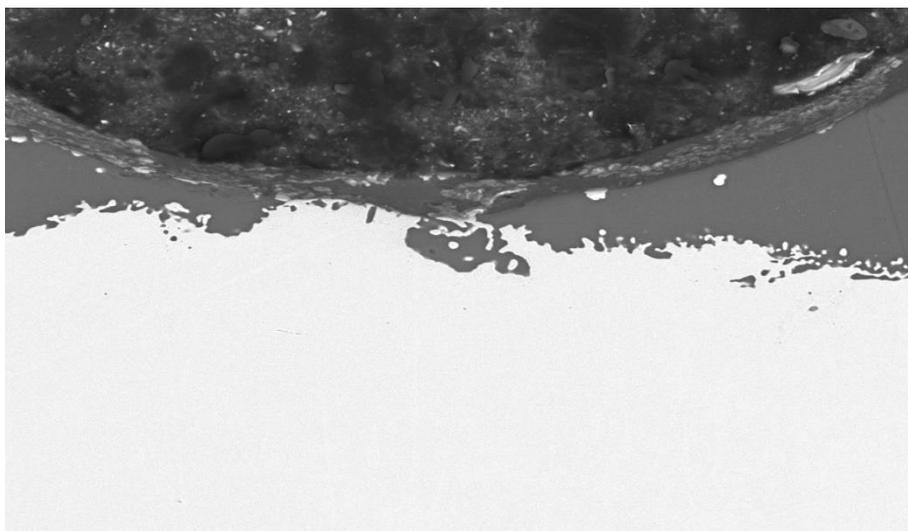
Рисунок 20 – Микроструктура образца с покрытием марки MPLAG 17 при различном увеличении



x100

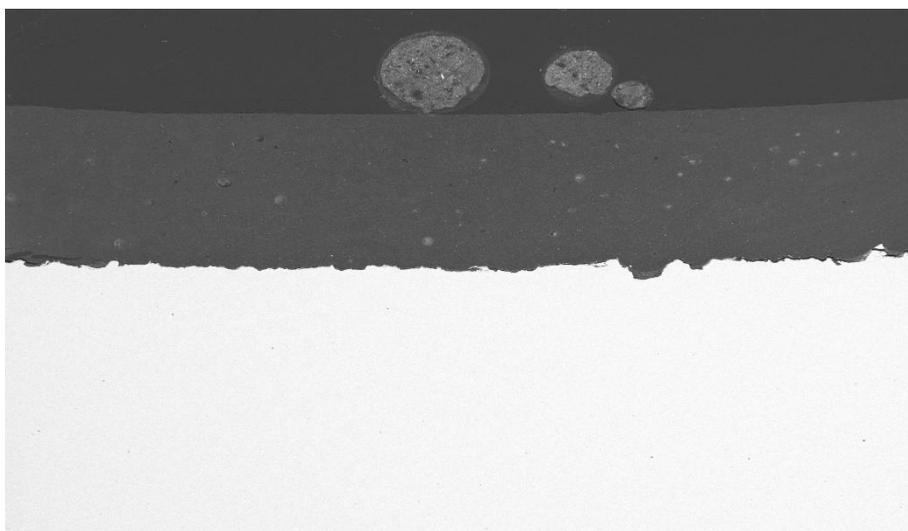


x500

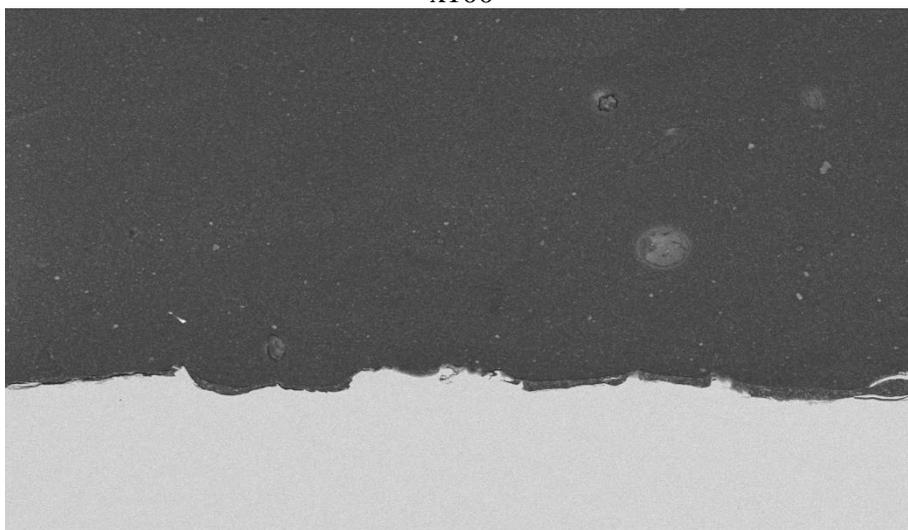


x1000

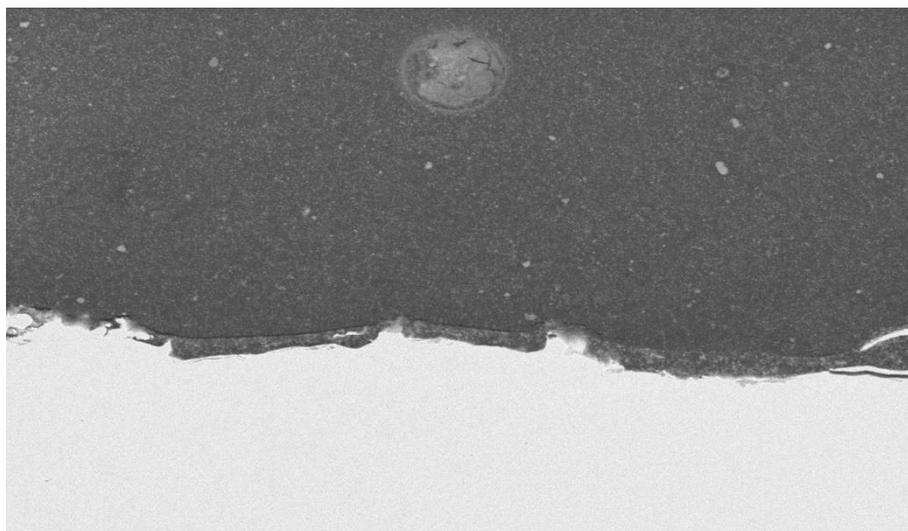
Рисунок 21 – Микроструктура образца с покрытием марки МК-5 при различном увеличении



x100



x500



x1000

Рисунок 22 – Микроструктура образца с покрытием марки ГИОТЭК-110М при различном увеличении

Из строения покрытий видно, что существует заметная разница в структурных составляющих приведенных многофункциональных покрытий. Толщина покрытия марки МК-5 находится в диапазоне от 460 до 540 мкм, в объеме покрытия присутствуют поры, образующиеся за счет нагрева до температур около 900 °С, сопровождаемым последующим выделением газов СО и СО₂. Полимерное покрытие MPLAG 17 обладает толщиной от 200 до 260 мкм и состоит из двух слоев многокомпонентных полимерных композитов разного состава примерно равной толщины. У другого полимерного покрытия ГИОТЭК 110 М диапазон толщины составляет от 600 до 790 мкм. Данное покрытие является двухслойным и состоит из тонкого слоя праймера (грунтовочного слоя) и основного слоя покрытия.

Далее были определены структурные (толщина и шероховатость покрытий), физико-механические (диэлектрическая сплошность, прочность и адгезия) и физико-химические (краевые углы смачивания) характеристики исследованных покрытий различного состава, результаты проведенных испытаний представлены в таблице 5.

Таблица 5. Структурные, физико-механические, и физико-химические свойства исследованных внутренних покрытий НКТ различного состава

Наименование показателя	Покрытие марки MPLAG 17	Покрытие марки ГИОТЭК 110 М	Покрытие марки МК-5	Стальная труба (35ХМ) без покрытия	Метод испытания
Толщина покрытия, мкм	200-260	600-790	460-540	-	ГОСТ 31993-2013
Диэлектрическая сплошность	Пробой при напряжении $U_n=5$ кВ/мм не обнаружен	Пробой при напряжении $U_n=5$ кВ/мм не обнаружен	Пробой при напряжении $U_n=1$ кВ/мм не обнаружен	-	ASTM G62-14, метод В
Прочность при прямом ударе, Дж	15	15	2	-	ГОСТ Р 53007-2008
Адгезионная прочность методом нормального отрыва, МПа	20	18	6	-	ГОСТ 32299-2013 (ISO 4624:2016)
Адгезия парафина к сухому покрытию, МПа	0,34	0,22	0,08	0,05	Внутренняя методика ООО «НПЦ Самара»
Шероховатость R_a , мкм	0,20	0,26	0,05	2,26	ГОСТ 2789-73
Краевой угол смачивания дистиллированной водой сухой поверхности, °	73,8±1,8	73,5±2,0	23,7±2,4	65,3±3,1	Внутренняя методика ООО «НПЦ Самара»
Краевой угол смачивания дистиллированной водой в среде гексана, °	104,3±2,3	113,2±1,1	34,9±1,2	111,5±5,1	Внутренняя методика ООО «НПЦ Самара»
Краевой угол смачивания нефтью сухой поверхности, °	1,9±1,2	24,3±1,3	14,4±1,3	10,1±1,5	Внутренняя методика ООО «НПЦ Самара»
Краевой угол смачивания нефтью в водной среде, °	85,6±0,8	73,0±2,0	121,5±1,6	91,4±1,9	Внутренняя методика ООО «НПЦ Самара»

Значение усилия отрыва для силикатно-эмалевого покрытия (таблица 5) марки МК-5 составляет 6 МПа, значение стойкости покрытия к прямому удару

составляет 2 Дж. Малые значения энергии удара свидетельствуют о низкой стойкости этого покрытия к ударным воздействиям. Наполненные полимерные покрытия MPLAG 17 и ГИОТЭК 110 М, принадлежащие к другому классу, обладают более высокими показателями как адгезионной прочности 20 МПа и 18 МПа соответственно, так и ударной прочности 15 Дж для обоих покрытий.

Одним из факторов, влияющих на образование АСПО, по литературным данным является такой структурный параметр как шероховатость поверхности стенок НКТ, так как неровности могут играть роль центров кристаллизации парафина. Поток нефти при подъеме от пласта к устью обладает повышенной пластовой температурой, при соприкосновении с холодными стенками труб происходит торможение потока нефти о неровности поверхности, происходят кристаллизация за счет градиента температуры и послойное нарастание слоя АСПО на внутреннюю поверхность НКТ. На рисунке 23 представлены результаты испытания НКТ с внутренним функциональным покрытием и без него, которые определяли по ГОСТ 2789-73. Производилось по 5 замеров на каждый эксперимент образцов с внутренним функциональным покрытием и без него.

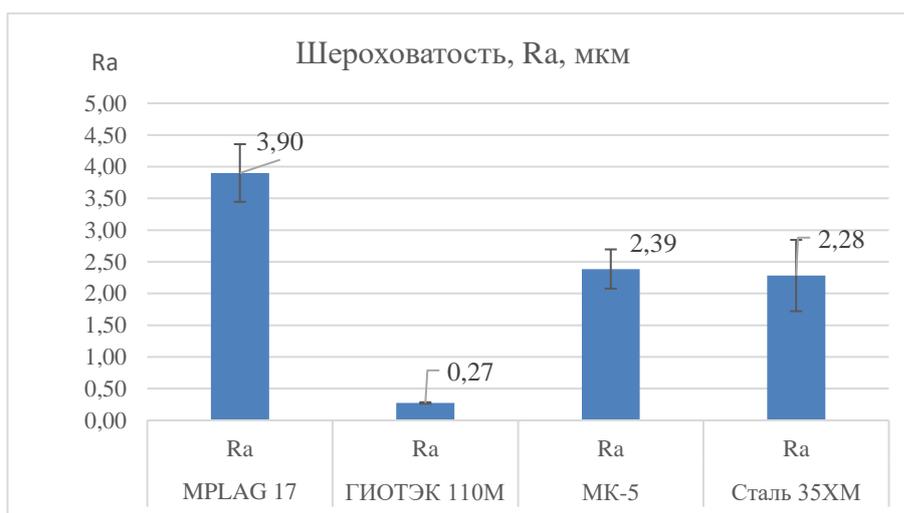


Рисунок 23 – Диаграмма результатов испытаний по определению шероховатости путем автоматического определения

Полученные результаты вызвали большое сомнение, так как образец без функционального покрытия ощущался органолептически явно как самый

шероховатый. Согласно ГОСТ 2789-73, определение параметра R_a производится, исходя из всей длины базовой линии, на которой происходит измерение. Измерения проводились на профилометре TR200 компании Time Group с последующей автоматической обработкой результатов. Предположительно, при этом в расчет берутся не только профиль шероховатости, среднеарифметическое отклонение профиля, но и волнистость поверхности. Поэтому было принято решение снова произвести испытание по измерению шероховатости и обработать полученные профилограммы с помощью программы DataView TR200 V1.5. Полученные профилограммы для каждого из сегментов НКТ с внутренним функциональным покрытием и без него представлены на рисунке 24.

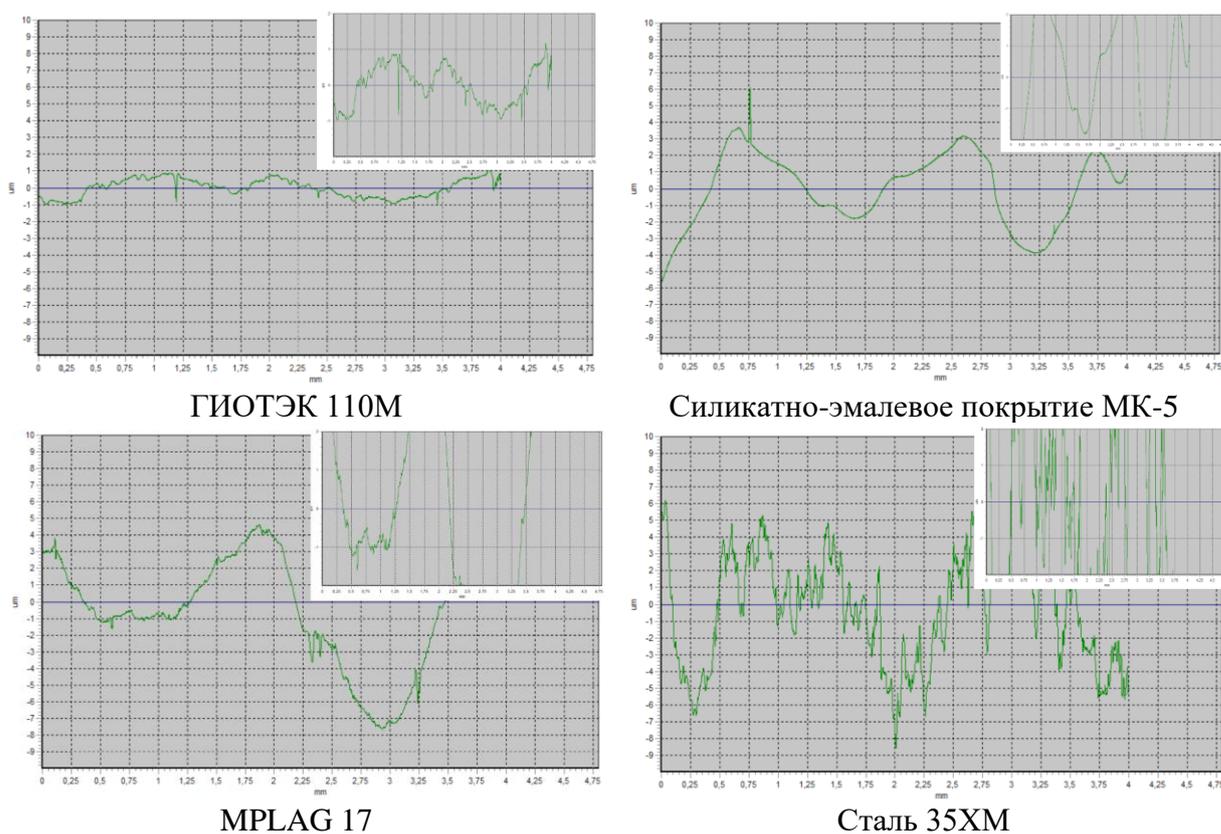


Рисунок 24 - Профилограммы поверхности сегментов НКТ с внутренним функциональным покрытием и без него

Из рисунка 24 видно, что при более детальном изучении профилограмм образцы с покрытием (ГИОТЭК 110М, MPLAG 17, МК-5) не имеют шероховатости (рисунок 23), которую показал прибор под влиянием волнистости поверхности трубы. Обработка производилась из выборочного

ручного просчета отклонений на графиках профилограмм, выбирались по 10 случайных пиков, среднее арифметическое значение указано в таблице 6.

Таблица 6 – Показатель шероховатости сегментов НКТ с внутренним функциональным покрытием и без него (ручная обработка профилограммы)

Тип образца	ГИОТЭК 110М	MPLAG 17	Силикатно-эмалевое МК-5	Сталь 35ХМ
Среднее значение Ra, мкм	0,26	0,20	0,05	2,28
Среднеквадратичное отклонение, %	0,35	0,45	0,31	0,56

Согласно таблице 6, наименьшей шероховатостью 0,05 мкм обладает гладкое стекловидное покрытие марки МК-5 силикатно-эмалевого класса. Полимерные покрытия MPLAG 17 и ГИОТЭК 110 М обладают шероховатостью 0,20 и 0,26 мкм соответственно, что является тоже достаточно низким показателем по сравнению со стальным образцом без покрытия, значение которого составляет 2,26 мкм. Шероховатость поверхности, определенная на профилограммах вручную, обладает наибольшей корреляцией как с органолептическими ощущениями, так и с результатами опытно-промышленных испытаний образования АСПО, представленными в таблице 7, полученными на лабораторном циркуляционном стенде в режиме: температура нефтяной среды 30°С, температура охлажденных стенок сегмента 20°С, продолжительность 24 часа, скорость нефтяного потока 0,5 м/с. У стального образца без покрытия с наибольшей шероховатостью количество отложений было наибольшим, а у силикатно-эмалевого покрытия с наименьшей шероховатостью – наименьшим, хотя для покрытий MPLAG 17 и ГИОТЭК 110М такого соответствия не было.

Таблица 7. Количество отложений на сегментах с внутренними функциональными покрытиями и без них в лабораторном циркуляционном стенде

	MPLAG 17	ГИОТЭК 110М	МК-5	Сталь 35ХМ
Количество отложений, г	81,2±1,8	77,0±1,0	37,0±3,4	104,0±5,0

Другим параметром, описанным в литературных данных, способствующих образованию АСПО, является адгезия отложений к внутренним функциональным покрытиям. Нами был проведен эксперимент по определению адгезии парафина к сухим сегментам НКТ с функциональным покрытием и без него. По каждому виду НКТ с функциональным покрытием и без него производилось по 3 испытания, средние результаты полученных испытаний представлены на рисунке 25 и в таблице 5.

Очевидно, что адгезия парафина не коррелирует с количеством отложений. Так, самая низкая адгезия наблюдается для стальной поверхности, которая наиболее подвержена образованию отложений. Хотя для сегментов с покрытиями есть такая корреляция: чем больше адгезия парафина к сухому покрытию, тем больше количество отложения на нем.

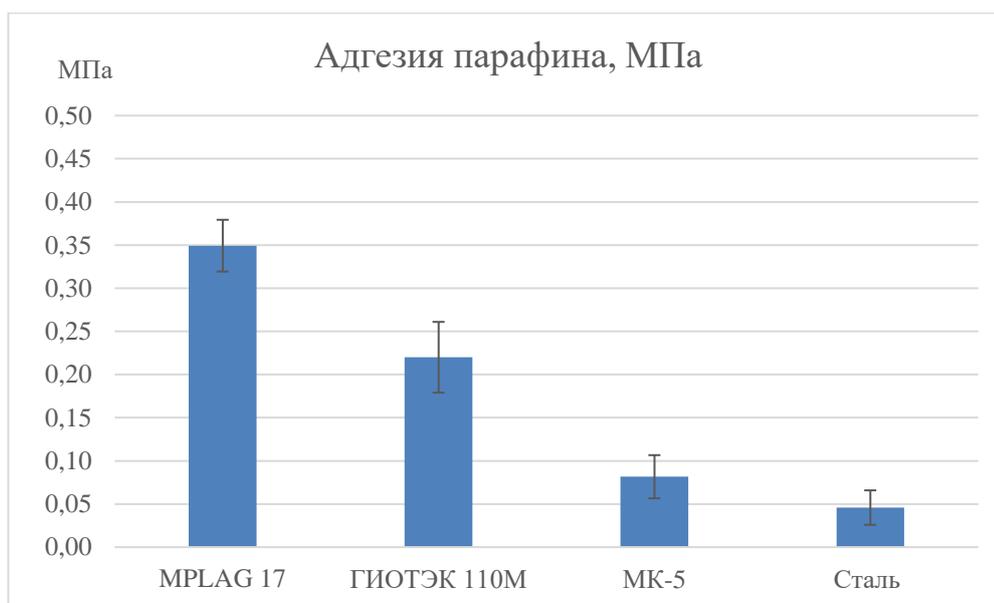


Рисунок 25 - Результаты определения адгезии парафина к сегментам НКТ с сухим внутренним функциональным покрытием и без него

Большинство авторов, которые исследовали покрытия, противостоящие образованию АСПО, полагают, что поверхность должна обладать низкой поверхностной энергией для минимизации процессов нежелательных отложений [15, 87]. Как уже отмечалось в п. 1.8, наиболее высокая поверхностная энергия (более 500 мДж/м²) присуща металлам, их оксидам, сульфидам, нитридам, стеклам и другим материалам, а для полимеров характерна низкая поверхностная энергия (18–60 мДж/м²) [87]. В связи с этим

полимерные покрытия получили наибольшее распространение в нефтяной отрасли для защиты от АСПО, однако не всегда низкая поверхностная энергия покрытия гарантирует такую защиту. Например, наименьшей свободной поверхностной энергией ($18,5 \text{ мДж/м}^2$) обладают покрытия из фторопласта, но на них АСПО образуются интенсивнее чем на стали, уровень свободной поверхностной энергии которой выше в несколько раз [87]. В последние годы больше внимания стало уделяться смачиваемости поверхности раздела между покрытиями и сырой нефтью. Исследователи применили идеи бионики и создали новые функциональные покрытия, супергидрофильные на воздухе и суперолеофобные в водной среде [15]. Благодаря смачиваемости поверхности покрытия водой, на ней образуется устойчивая водяная пленка с хорошей адгезией к покрытию, а благодаря олеофобности покрытия, в воде капли нефти не смачиваются, имеют низкую адгезию, что затрудняет образование АСПО и приводит к их легкому вымыванию потоком нефтяной среды.

В связи с изложенным, а также тем, что для упрощения добычи нефти в пласт часто закачивают водную среду, в диссертационной работе исследовалась смачиваемость покрытий водой и нефтью, определялись соответствующие краевые углы смачивания. Данные о смачиваемости различных поверхностей дистиллированной водой и нефтью позволяют сделать вывод о их гидрофобности/гидрофильности, а также олеофобности/олеофильности.

При этом эксперимент был проведен по определению угла смачивания большего числа, чем рассматривалось выше, различных видов поверхностей с помощью капли дистиллированной воды и нефти. Были использованы поверхности следующих защитных внутренних многофункциональных покрытий НКТ, указанных в п. 1.6: силикатно-эмалевое покрытие марки МК-5 и различные полимерные покрытия марок MPLAG 17, ГИОТЭК 110М, Ecomast Pipe, reziPLY 99 [116], полиэтиленовая футеровка внутренней трубой из полиэтилена ПЭ 100 [117], а также образцы НКТ без покрытий: из среднеуглеродистой стали марки 35ХМ, из нержавеющей стали марки

12X18Н9, из среднеуглеродистой стали марки 35ХМ. Выбор данных поверхностей был сделан для сравнения и определения свойств, способствующих противостоянию образованию АСПО. Для определения краевого угла смачивания водой и нефтью были использованы следующие жидкости: дистиллированная вода и нефть с Орьбашского месторождения.

Используемые схемы измерения краевого угла смачивания исследуемых покрытий и материалов дистиллированной водой и нефтью в различных средах (воздух, гексан и вода) представлены на рисунке 26.

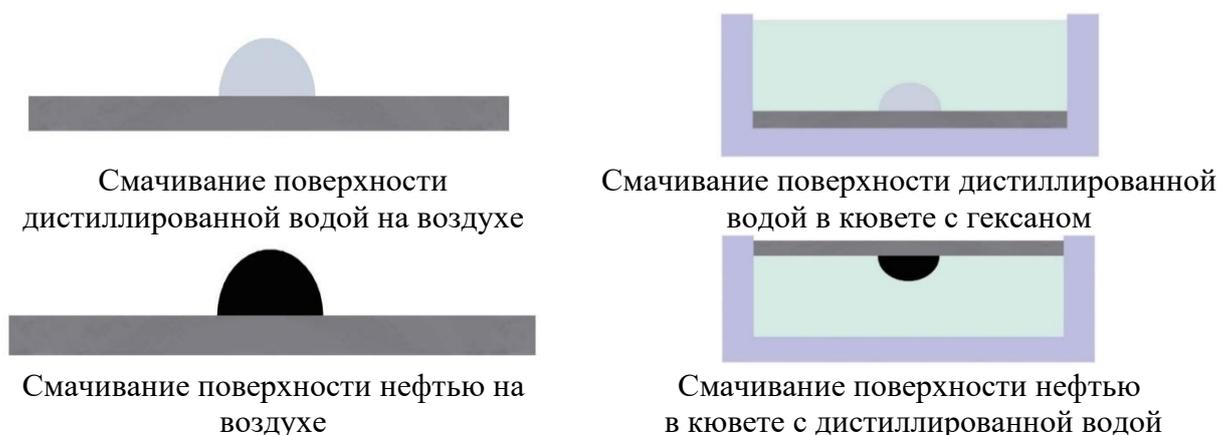


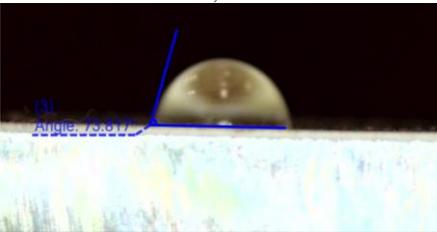
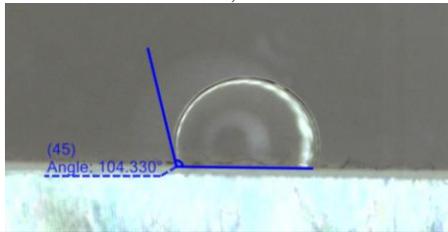
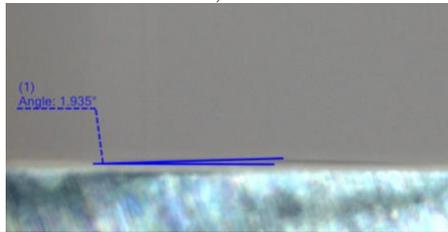
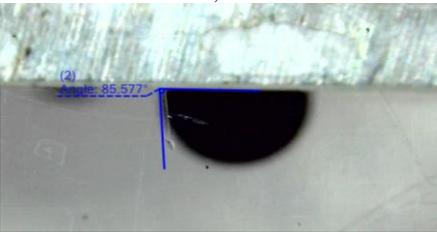
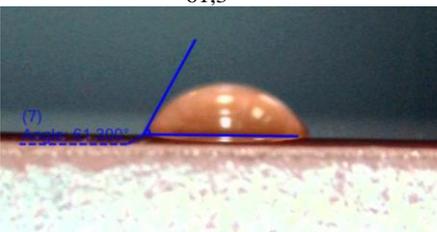
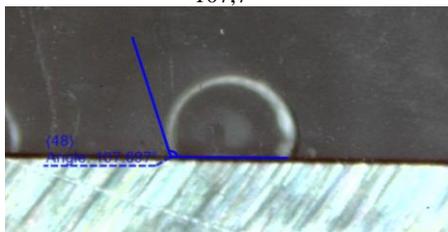
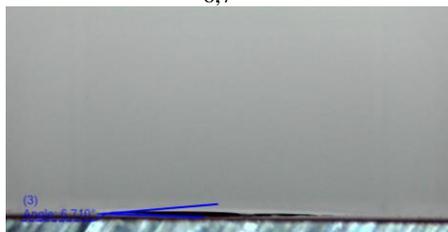
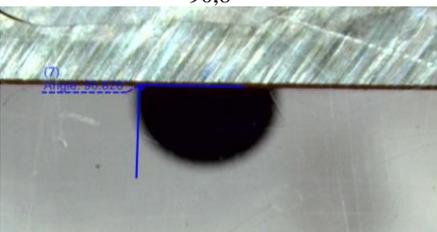
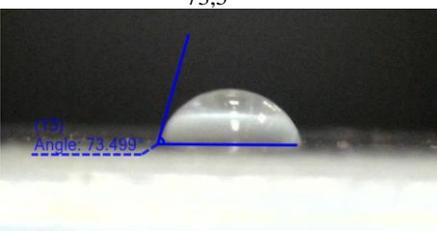
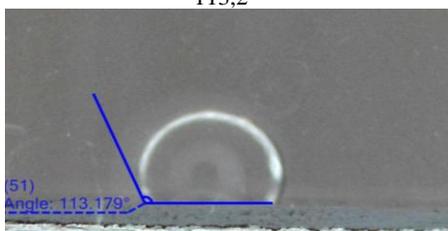
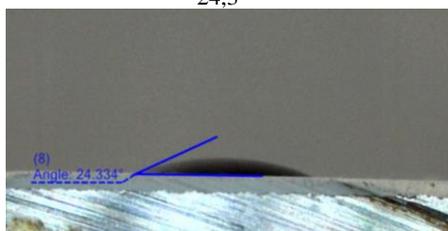
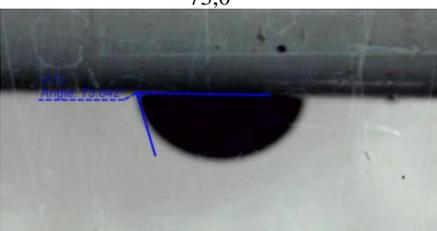
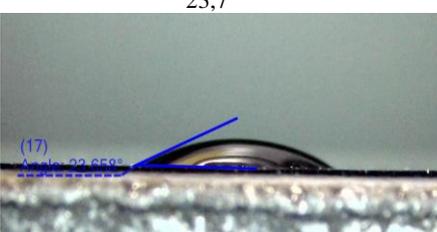
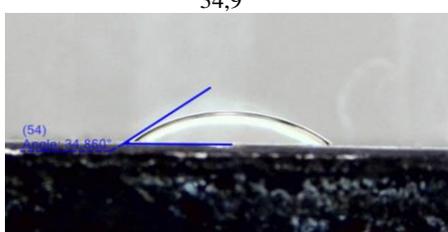
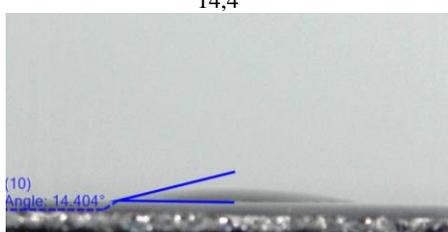
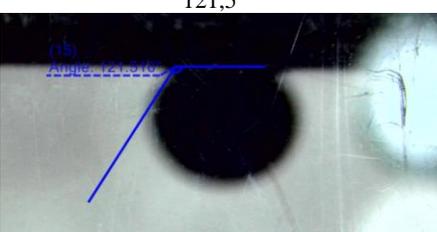
Рисунок 26 - Схемы измерения краевого угла смачивания водой и нефтью исследуемых поверхностей в различных средах

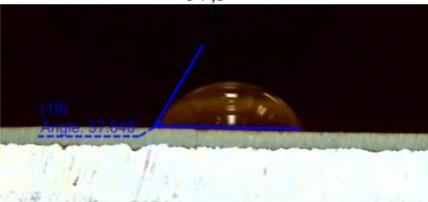
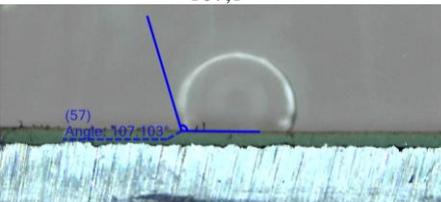
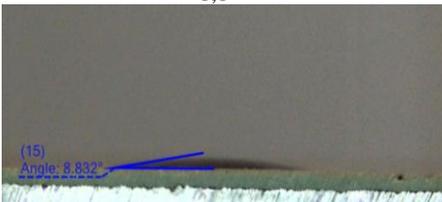
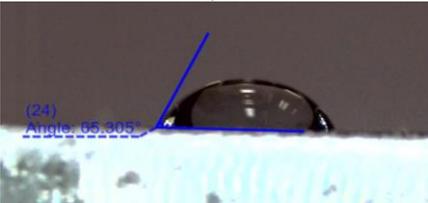
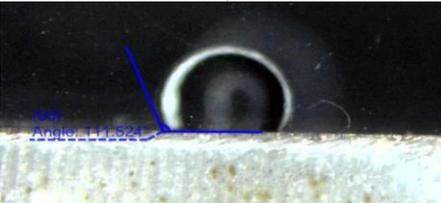
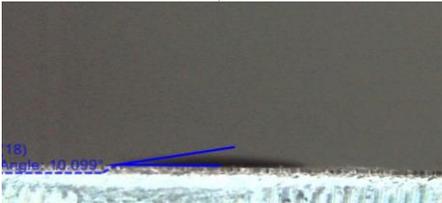
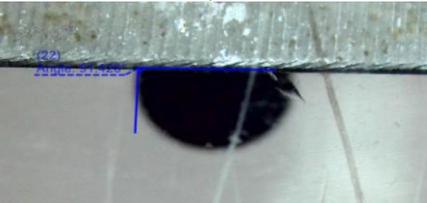
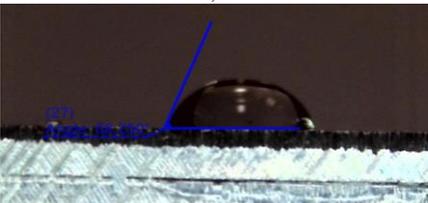
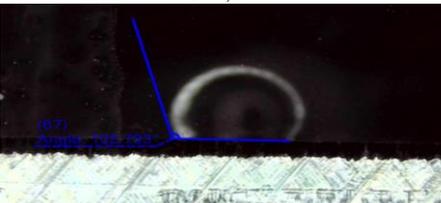
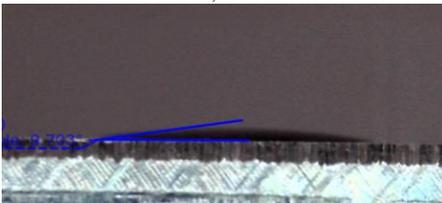
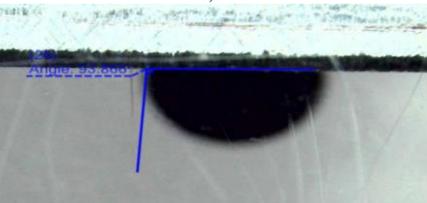
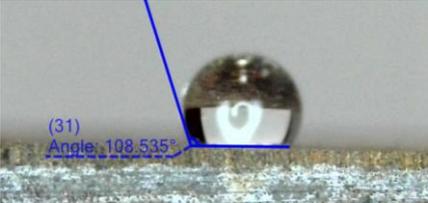
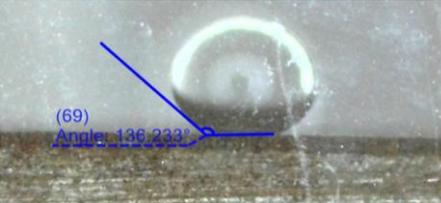
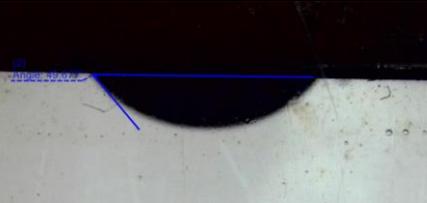
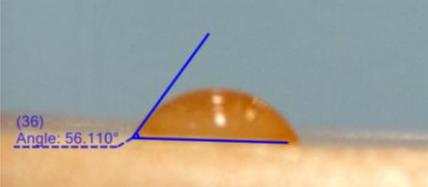
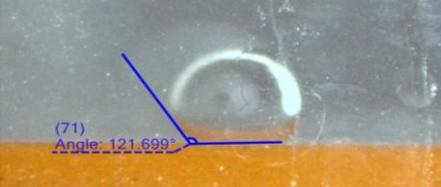
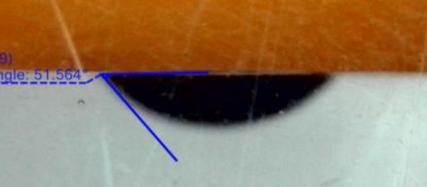
Угол смачивания определялся с помощью окуляр-метрической насадки, полученное изображение проецировалось на экран в специальную программу по обработке. Величину угла смачивания определяли как среднеарифметическое трех полученных измерений. Результаты измерений показаны в таблицах 5 и 8.

По результатам эксперимента с каплей дистиллированной воды на сухой поверхности на воздухе (рисунок 26, а), установлено, что наименьшим краевым углом смачивания $23,7^\circ$ (таблицы 5 и 8), то есть лучшими гидрофильными свойствами, обладает силикатно-эмалевое покрытие МК-5. На практике покрытие марки МК-5 зарекомендовало себя на опытно-промышленных испытаниях как одно из наиболее эффективных в противодействии образованию АСПО. Остальные виды поверхностей

показывают примерно одинаковый уровень гидрофильности с краевым углом смачивания водой в диапазоне от 57° до 73° , за исключением стали с продуктами коррозии, имеющей краевой угол $108,5^\circ$, то есть проявляющей гидрофобные свойства. Из последнего факта следует, что на всех исследованных поверхностях, кроме стали с продуктами коррозии, может образовываться защитная водная пленка, но коррозия является осложняющим фактором, так как защитная водная пленка на продуктах коррозии не может образовываться.

Таблица 8 - Краевые углы смачивания различных поверхностей дистиллированной водой и нефтью в различных средах

Покрытие	Вода		Нефть	
	На открытом воздухе	В кювете с гексаном	На открытом воздухе	В кювете с водой
MPLAG 17	73,8° 	104,3° 	1,9° 	85,6° 
rezi PLY 99	61,3° 	107,7° 	6,7° 	90,8° 
ГИОТЭК 110М	73,5° 	113,2° 	24,3° 	73,0° 
МК-5	23,7° 	34,9° 	14,4° 	121,5° 

Ecomast Pipe	<p>57,5°</p>  <p>(19) Angle: 57.546°</p>	<p>107,1°</p>  <p>(57) Angle: 107.198°</p>	<p>8,8°</p>  <p>(15) Angle: 8.882°</p>	<p>95,1°</p>  <p>(16) Angle: 95.076°</p>
Сталь 35ХМ	<p>65,3°</p>  <p>(24) Angle: 65.305°</p>	<p>111,5°</p>  <p>(25) Angle: 111.524°</p>	<p>10,1°</p>  <p>(18) Angle: 10.099°</p>	<p>91,4°</p>  <p>(22) Angle: 91.400°</p>
Нержавею щая сталь 12Х18Н9	<p>68,3°</p>  <p>(27) Angle: 68.305°</p>	<p>105,8°</p>  <p>(67) Angle: 105.793°</p>	<p>9,7°</p>  <p>(17) Angle: 9.703°</p>	<p>93,8°</p>  <p>(23) Angle: 93.800°</p>
Сталь 20 с продуктам и коррозии	<p>108,5°</p>  <p>(31) Angle: 108.535°</p>	<p>136,2°</p>  <p>(69) Angle: 136.233°</p>	<p>0° Не детектируется</p>	<p>49,7°</p>  <p>(3) Angle: 49.700°</p>
Полиэтиле новая футеровка	<p>56,1°</p>  <p>(36) Angle: 56.110°</p>	<p>121,7°</p>  <p>(71) Angle: 121.699°</p>	<p>8,5°</p>  <p>(8) Angle: 8.492°</p>	<p>51,6°</p>  <p>(6) Angle: 51.564°</p>

Последнее подтверждается практикой добычи нефти, процессы образования продуктов коррозии на внутренней поверхности НКТ ведут к большим затратам в нефтяной отрасли на борьбу с образованием АСПО. Но в то же время, согласно данным таблицы 8, полимерные покрытия MPLAG 17 и ГИОТЭК 110 М проявляют худшие гидрофильные свойства ($73,8^\circ$ и $73,5^\circ$), чем стальные поверхности без покрытий ($65,3^\circ$ и $68,3^\circ$). Такие результаты не дают однозначного соответствия между краевым углом смачивания сухого покрытия дистиллированной водой и количеством отложений на покрытии в лабораторном стенде (таблица 7), то есть только по результатам измерения угла смачивания сухого покрытия водой нельзя в полной мере судить о способности покрытия предотвращать образование АСПО.

Схема с каплей дистиллированной воды на поверхности в среде гексана (рисунок 26, б) выбрана для моделирования поведения капли воды в среде нефти. Нефть непрозрачна, поэтому капля воды в ней не видна, что затрудняет измерение краевого угла. Гексан – прозрачный насыщенный неполярный углеводород C_6H_{14} , который является составной частью нефти, нерастворим в воде и не смешивается с ней. Капля воды образует в гексане сферическую частицу эмульсии, которая видна в прозрачном гексане и позволяет измерить краевой угол смачивания водой поверхности в среде гексана, налитого на исследуемую поверхность в кювете (рисунок 26, б). Результаты измерений (таблицы 5 и 8) показывают, что все поверхности, за исключением покрытия МК-5, если они смочены гексаном, становятся гидрофобными, так как краевой угол у них становится больше 90° , и только покрытие МК-5 сохраняет свою гидрофильность ($34,9^\circ$) в среде гексана, в чем заключается уникальность этого покрытия. Можно ожидать, что только на этом покрытии может образоваться пленка воды в смеси жидкостей нефть-вода даже при большом содержании нефти.

В эксперименте с каплей нефти на поверхностях в воздушной среде (рисунок 26, в) происходило полное растекание нефти по всем поверхностям с очень малыми краевыми углами от $1,9^\circ$ до $24,3^\circ$ (таблицы 5 и 8), что

свидетельствует об сильной олеофильности сухих поверхностей всех покрытий и стальной поверхности.

Принципиально важным отличием эксперимента с каплей нефти в водной среде является приближение условий к реальным в скважине с нефтью в водной среде. Так как плотность нефти меньше плотности воды и капля нефти всплывает в воде, не касаясь поверхности под водой, то для определения краевого угла смачивания поверхности нефтью в водной среде использовался оригинальный метод, представленный на рисунке 26, г, который показал наименьший разброс измерений (не превышает 2 %). Плоский образец с покрытием погружался в кювету с водой «поверхностью вниз». Далее в области между образцом с покрытием и дном кюветы с использованием шприца вводилась капля нефти, которая всплывала снизу к исследуемой поверхности, и после этого производили определение краевого угла смачивания. Результаты проведения данных испытаний приведены в таблицах 5 и 8. Из них видно, что наибольшим краевым углом нефти в водной среде $121,5^\circ$ обладает силикатно-эмалевое покрытие марки МК-5. Заметное превышение 90° на $31,5^\circ$ свидетельствует о несмачивании, то есть о заметной олеофобности этого покрытия в водной среде. Значение краевого угла для стальных образцов (без покрытия) составляет $91,4^\circ$ и $93,8^\circ$, что практически совпадает с 90° и не позволяет отнести стальную поверхность в воде к олеофильной или олеофобной. У полимерных покрытий MPLAG 17 и ГИОТЭК 110 М краевой угол составляет $85,6^\circ$ и $73,0^\circ$ соответственно, что несколько меньше 90° и свидетельствует о слабой олеофильности этих покрытий. Такая последовательность расположения полимерных покрытий и стальных поверхностей без покрытий по уменьшающейся величине краевого угла не соответствует последовательности расположения покрытий по увеличивающемуся количеству отложений на покрытии в лабораторном стенде (таблица 7), особенно для стальной поверхности без покрытия. У покрытий rezі PLY 99 и Ecomast Pipe краевые углы $90,8^\circ$ и $95,1^\circ$ практически совпадают с углами для стальных поверхностей без покрытия, поэтому трудно

судить об их предрасположенности к образованию АСПО. Поверхности стали с продуктами коррозии ($49,7^\circ$) и полиэтиленовой футеровки ($50,6^\circ$) явно олеофильны и склонны к образованию АСПО.

Таким образом, полученные совокупные результаты определения краевых углов смачивания исследованных многофункциональных покрытий дистиллированной водой и нефтью в различных средах (воздух, гексан и вода) позволяют отнести однозначно только силикатно-эмалевое покрытие МК-5 к покрытиям, гидрофильным и олеофобным в водной среде, что определяет уникальность этого покрытия и его наибольшую эффективность в защите от АСПО. Полимерные покрытия MPLAG 17 и ГИОТЭК 110 М гидрофильны на воздухе и слабо олеофильны, то есть близки к олеофобным, в водной среде, что определяет их меньшую эффективность в защите от образования АСПО. При этом результаты определения краевых углов полимерных покрытий и стальной поверхности без покрытия не дают одинаковой последовательности расположения по величинам углов в различных средах и не полностью соответствуют последовательности расположения покрытий по количеству отложений в лабораторном стенде (таблица 7). Тем не менее, совокупные результаты определения краевых углов смачивания покрытий водой и нефтью в воде могут быть рекомендованы для первичной, качественной оценки способности покрытия предотвращать выпадение АСПО.

Угол смачивания сухой поверхности покрытия каплей дистиллированной воды на воздухе должен быть значительно меньше 90° . Чем меньше получается этот угол, тем лучше, тем более гидрофильно покрытие. В случае измерения угла смачивания поверхности покрытия каплей нефти в водной среде, наоборот, угол смачивания должен превышать 90° , чем больше, тем лучше, что будет свидетельствовать об олеофобности покрытия. Чем лучше результаты определения краевых углов смачивания поверхности покрытия будут удовлетворять перечисленным требованиям, тем выше будет оценка способности покрытия предотвращать выпадение АСПО.

Выводы по главе 4

1. Проведены исследования по определению фазового состава наиболее распространенных внутренних многофункциональных покрытий на НКТ, их структуры (микроструктуры, толщины и шероховатости), физико-механических свойств (диэлектрической сплошности, прочности при прямом ударе, адгезии покрытия к стенке НКТ, адгезии парафина к сухому покрытию) и физико-химических свойств (краевых углов смачивания покрытия в различных средах) в статических условиях отсутствия или неподвижной нефтяной среды с целью сопоставления полученных характеристик покрытий со способностью покрытий противостоять образованию АСПО на внутренней поверхности НКТ.

2. Результаты определения шероховатости внутренних многофункциональных покрытий с помощью профилометра TR200 в результате автоматического сканирования прибором профиля поверхности приводит к некорректным результатам, так как в алгоритм расчета попадают не только данные об истинной шероховатости, но и о волнистости поверхности. Проведение измерения шероховатости не в автоматическом, а в ручном режиме, и обработка полученных профилограмм с помощью программы DataView TR200 V1.5 позволяет определить показатели шероховатости, которые соответствуют действительности для всех типов поверхностей. Показатели шероховатости не в полной мере коррелируют с данными о способности внутренних функциональных покрытий сопротивляться отложениям в условиях опытно-промышленных испытаний. Если у стального образца без покрытия с наибольшей шероховатостью количество отложений было наибольшим, а у силикатно-эмалевого покрытия с наименьшей шероховатостью – наименьшим, то у покрытий MPLAG 17 и ГИОТЭК 110М такого соответствия не было.

3. Другой параметр - адгезия парафина к сухой поверхности показал еще большее несоответствие с образованием АСПО на лабораторном стенде, так

как самая низкая адгезия наблюдается для стальной поверхности без покрытия, которая наиболее подвержена образованию отложений. Хотя для сегментов с покрытиями есть такая корреляция: чем больше адгезия парафина к сухому покрытию, тем больше количество отложения на нем.

4. По результатам эксперимента с каплей дистиллированной воды на сухой поверхности на воздухе, установлено, что наименьшим краевым углом смачивания, то есть лучшими гидрофильными свойствами, обладает силикатно-эмалевое покрытие МК-5. Однако худшие гидрофильные свойства показывают полимерные покрытия MPLAG 17 и ГИОТЭК 110 М, причем эти свойства хуже, чем у стальной поверхности. Такие результаты тоже не дают однозначного соответствия между краевым углом смачивания сухого покрытия дистиллированной водой и количеством отложений на покрытии в лабораторном стенде.

5. Предложен оригинальный метод измерения краевого угла смачивания капли нефти в воде, который показал наименьший разброс измерений (не превышает 2 %). Согласно результатам этих измерений, наибольшим краевым углом $121,5^\circ$, то есть наиболее олеофобным покрытием является МК-5. Значение краевого угла для стальных образцов (без покрытия) близко к 90° и не позволяет отнести стальную поверхность в воде к олеофильной или олеофобной. У полимерных покрытий MPLAG 17 и ГИОТЭК 110 М краевой угол составляет $85,6^\circ$ и $73,0^\circ$ соответственно, что несколько меньше 90° и свидетельствует о слабой олеофильности этих покрытий. Такая последовательность расположения полимерных покрытий и стальных поверхностей без покрытий по уменьшающейся величине краевого угла не соответствует последовательности расположения покрытий по увеличивающемуся количеству отложений на покрытии в лабораторном стенде, особенно для стальной поверхности без покрытия.

6. Таким образом, перечисленные выше свойства многофункциональных покрытий, определенные в статических условиях отсутствия или неподвижной нефтяной среды, в отдельности не отражают в

полной мере способность поверхностей сопротивляться образованию АСПО в динамических условиях движущейся нефтяной среды. Тем не менее, полученные результаты исследования краевого угла смачивания покрытий дистиллированной водой и нефтью в различных средах (воздух, гексан и вода) подтверждают, что для противодействия образованию АСПО поверхность покрытия должна быть одновременно гидрофильной и олеофобной для нефти в воде. Совокупные результаты определения краевых углов смачивания покрытий водой и нефтью в воде в статических условиях неподвижной нефтяной среды могут быть рекомендованы для первичной, качественной оценки способности покрытия предотвращать выпадение АСПО.

ГЛАВА 5. ИСПЫТАНИЕ СЕГМЕНТОВ СЕРИЙНЫХ НКТ С ВНУТРЕННИМИ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ НА РАЗРАБОТАННЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ СТЕНДАХ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ДВИЖУЩЕЙСЯ НЕФТЯНОЙ СРЕДЫ

В настоящей главе представлены результаты применения разработанных лабораторных циркуляционных стендов для проведения исследований эффективности многофункциональных внутренних покрытий НКТ в защите от образования АСПО в движущейся нефтяной среде [112-114]. В качестве испытательной среды применялась нефтяная среда с Орьбашского месторождения. Для этой нефти температура начала кристаллизации АСПО составляла 39 °С, плотность 922 кг/м³, динамическая вязкость 134,4 мПа*с. Содержание смол, асфальтенов и парафинов определялось по ГОСТ 11851-85 и ГОСТ 11858-66. Полученные данные по наличию и процентному содержанию этих компонентов в нефтяной среде представлены в таблице 9 без указания содержания воды и растворенных в ней минеральных солей.

Таблица 10 - Процентное содержание компонентов нефти: асфальтенов, смол и парафинов [106]

Параметр	асфальтены, %	смолы, %	парафины, %
Процентное содержание компонентов АСПО в испытываемой среде	6,54	17,86	7,23

На лабораторных циркуляционных стендах были построены зависимости массы выпадения АСПО от таких параметров как градиент температуры, скорость потока и длительность нахождения покрытия в нефтяной среде. Данные эксперименты проводились для составления представленной в приложении А методики по определению способности внутренних функциональных покрытий противостоять образованию АСПО на поверхности НКТ.

На лабораторном стенде первого варианта были проведены испытания с двумя сегментами НКТ, один из которых был с внутренним функциональным

покрытием (ГИОТЭК 110 М), а другой сегмент - из марки стали 35ХМ без покрытия. В ходе эксперимента оценивалось количество выпавших АСПО при различных температурах охлаждения сегментов от 0 °С до 25 °С с шагом в 5 °С, параметры скорости, температуры нефтяной среды и времени были постоянными и составляли 0,09 м/с, 25 °С, 15 ч соответственно. Данные результатов испытаний представлены на рисунке 27.

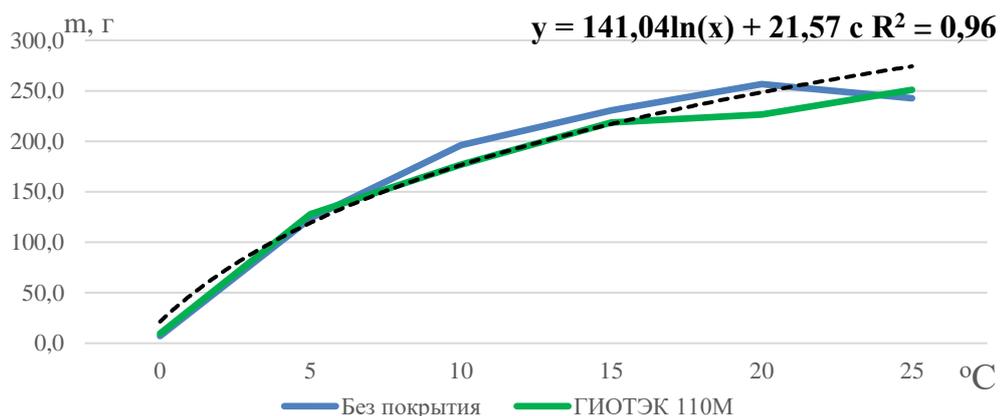


Рисунок 27 - Зависимость количества выпадения АСПО на сегментах НКТ с функциональным покрытием ГИОТЭК 110М и без покрытия от разницы температур между нефтяной средой и поверхностью стенки НКТ

Полученная зависимость количества выпадения АСПО от градиента температуры носит логарифмический характер и для данных условий эксперимента описывается уравнением $y=141,04\ln(x)+21,57$ с $R^2=0,96$. Эта зависимость практически одинакова для сегментов с покрытием и без покрытия, которые, как было показано выше, значительно отличаются шероховатостью и поверхностной энергией. Таким образом, данная зависимость обусловлена только разницей температур нефтяной среды и более холодной поверхности НКТ и не зависит от состояния поверхности (шероховатости и поверхностной энергии), что противоречит результатам опытно-промышленных испытаний, и обусловлена очень малыми значениями скорости нефтяной среды (0,09 м/с) и касательного напряжения воздействия сдвигом на слой АСПО от напора нефтяного потока, что подтверждается результатами дальнейших испытаний.

Далее представлены результаты эксперимента по определению

количества выпавшего АСПО от времени выдержки образцов на модернизированном стенде. Режимы, при которых проводили эксперимент, были следующие: температура нефти 40 °С, температура рубашки охлаждения 15 °С, скорость потока была постоянной и составляла 0,5 м/с, время выдержки для каждого эксперимента было разное: 4, 6, 8, 10, 24, 48, 52 часа, результат представлен на рисунке 28.

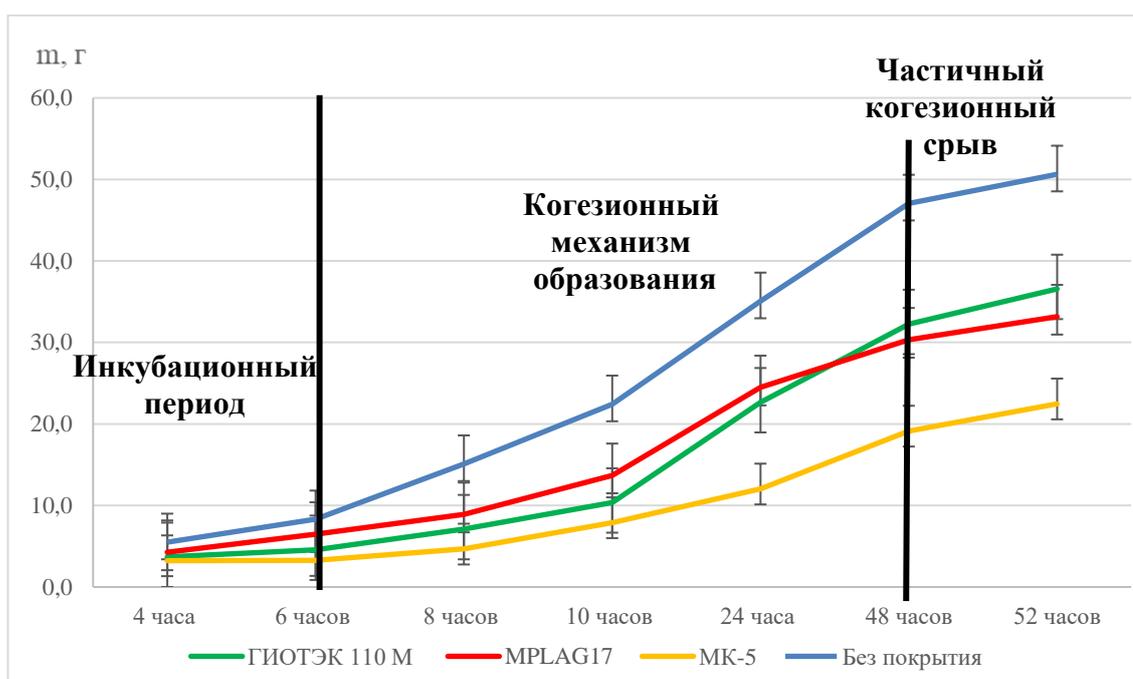


Рисунок 28 - Зависимость массы выпадения АСПО на различных внутренних поверхностях НКТ от времени проведения эксперимента

Из полученного графика (рисунок 28) этой зависимости, видно, что при времени выдержки образцов от начала проведения испытания до 6 часов существует малая разница во влиянии внутренней поверхности функциональных покрытий на выпадение АСПО (инкубационный период). На данном этапе, при искусственном создании градиента температуры, происходит образование начального слоя АСПО на внутренней поверхности трубы вне зависимости от типа поверхности. Данная стадия характеризуется относительно низкой интенсивностью отложений и чем она длиннее, тем эффективнее функциональное покрытие противостоит АСПО. Затем при увеличении времени выдержки от 6 до 48 часов происходит рост массы АСПО за счет нарастания слоя вследствие когезионного механизма, то есть

поэтапного гомогенного формирования слоя отложения на внутренней поверхности НКТ до определенной толщины слоя в зависимости от типа поверхности. После 48 часов и далее формируется толстый слой, который из-за низкой теплопроводности АСПО является тепловым барьером с повышенной температурой, близкой к температуре нефтяной среды, у части слоя у поверхности, контактирующей с нефтяной среды. Это приводит к уменьшению когезионной прочности части слоя у этой поверхности и к когезионному отрыву этой части слоя отложений касательным напряжением воздействия сдвигом на слой АСПО движущейся нефтяной среды. Таким образом, происходит частичный когезионный срыв слоя АСПО, когда сдвиговое воздействие потока становится достаточным для того, чтобы срывать часть образовавшегося слоя и уносить его вместе с потоком нефти, в связи с чем увеличение толщины слоя во времени значительно замедляется и может прекратиться совсем.

При проведении следующего эксперимента по определению зависимости массы АСПО от скорости потока нефти на модернизированном стенде режимы были следующими: скорость потока принимала значения 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 4 м/с, температура нефти 40 °С, температура рубашки охлаждения 15 °С, время выдержки образцов составляло 48 часов. Результаты испытаний представлены на рисунке 29.

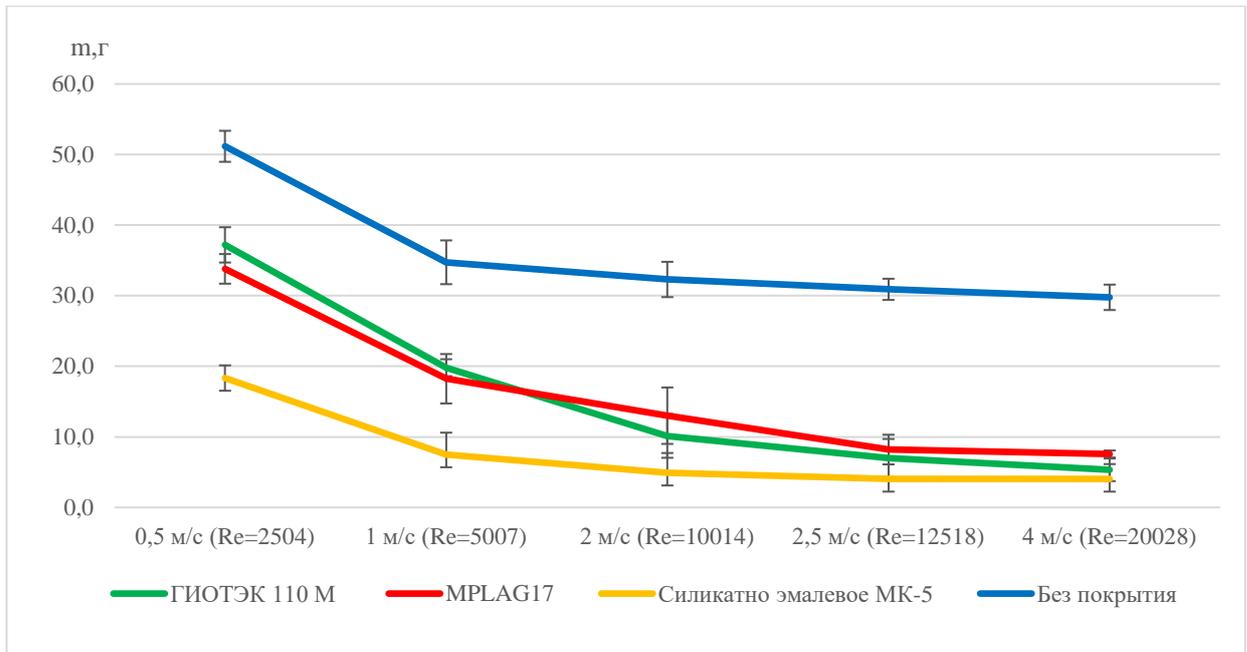


Рисунок 29 - Зависимость массы выпадения АСПО на различных внутренних поверхностях НКТ от скорости потока нефтяной среды

Из рисунка 29 видно, что при увеличении скорости потока наблюдается заметное снижение количества нежелательных отложений на полимерных и силикатно-эмалевом покрытиях, но в случае сегмента трубы без покрытия не наблюдается такой заметной разницы в уменьшении количества АСПО. При увеличении скорости потока ключевую роль начинают играть параметры когезионной и адгезионной прочности отложений на поверхности внутреннего покрытия трубы. Чем выше скорость потока, тем выше напряжение сдвигового воздействия на слой АСПО движущегося потока. Чем толще слой АСПО, тем ближе к повышенной температуре нефтяной среды температура части слоя у поверхности, контактирующей с нефтяной средой, тем меньше когезионная прочность у этой части слоя. В связи с этим, чем выше скорость потока и напряжение сдвига, тем при меньшей толщине слоя это напряжение сдвига превышает когезионную прочность нагретой части слоя и приводит к отрыву этой части слоя и сохранению у холодной поверхности покрытия другой части слоя АСПО все меньшей толщины. Толщина сохраняющейся части слоя АСПО зависит также и от величин адгезии и смачиваемости поверхности покрытия слоем АСПО и возрастает с увеличением этих величин. Для полимерных многофункциональных

покрытий скорость 2,5-4,0 м/с достаточна для того, чтобы срывать образовавшиеся отложения и уносить их потоком нефти в циркуляционном стенде с сохранением слоя АСПО незначительной толщины. При данных скоростях проведения испытания в стенде критерий Рейнольдса Re становится таким большим, что создается турбулентный поток. На образце без многофункционального покрытия при увеличении скорости потока масса отложений незначительно уменьшается и скорость недостаточна для того, чтобы срывать и уносить отложения с потоком нефти.

Самой важной характеристикой любого защитного метода является эффективность, которую необходимо уметь вычислять. В работе [118] разработан подход для определения, то есть вычисления, эффективности ингибирования парафинообразования с использованием экспериментальных результатов, полученных на лабораторной установке «Wax Flow Loop». Используем аналогичный подход для определения эффективности применения внутренних многофункциональных покрытий НКТ для предотвращения образования АСПО. В основу положим полученные с использованием лабораторных циркуляционных стендов результаты, представленные выше на рисунках 28 и 29. Эффективность покрытия будет определяться тем, насколько его применение уменьшает массу АСПО по сравнению с массой АСПО на внутренней стенке НКТ без покрытия. Тогда для вычисления эффективности покрытия можно использовать следующую простую формулу:

$$E = \frac{M-m}{M} 100\%, \quad (10)$$

где M - масса отложения на поверхности НКТ без покрытия, m - масса отложения на поверхности покрытия.

Если взять значения M и m для исследованных покрытий для каждого времени на рисунке 28 и каждой скорости на рисунке 29, то можно вычислить по представленной выше формуле (10) соответствующие значения эффективности E и построить графические зависимости этой величины от времени и скорости для каждого покрытия (рисунки 30 и 31).

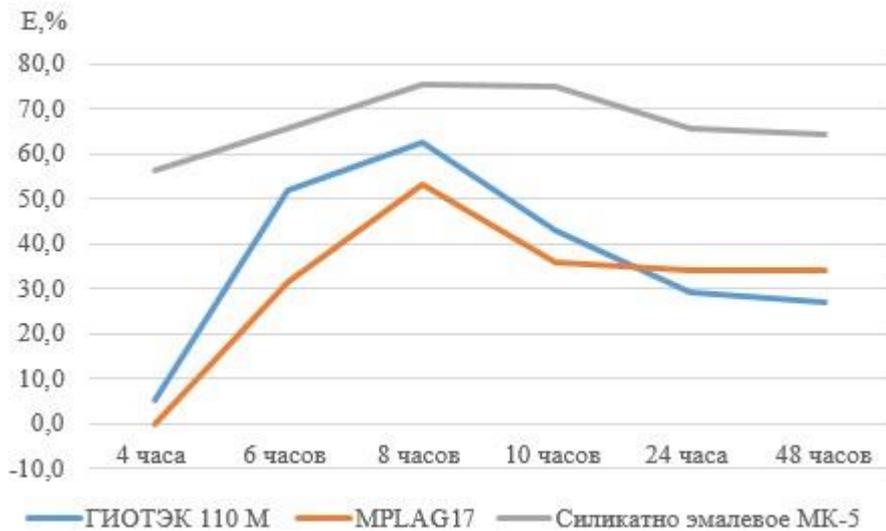


Рисунок 30 - Зависимость эффективности покрытий в предотвращении выпадения АСПО на внутренней поверхности НКТ от времени проведения эксперимента

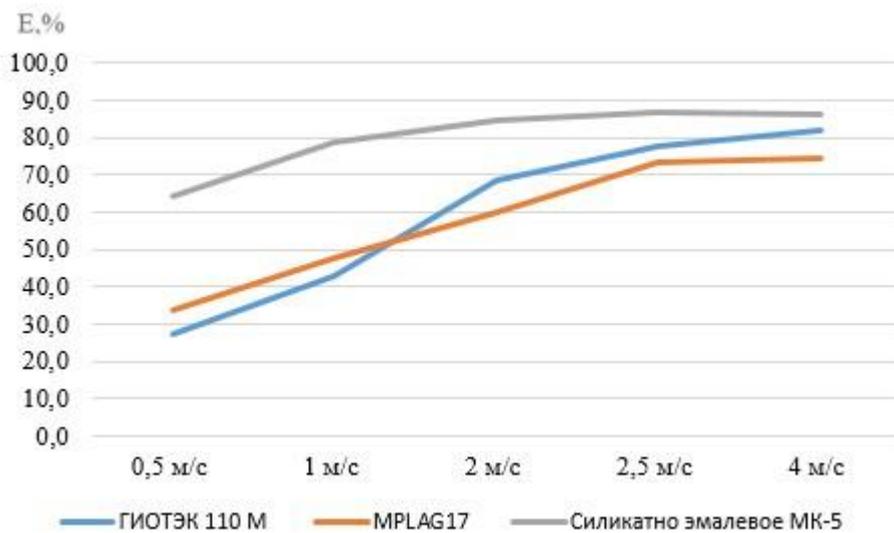


Рисунок 31 - Зависимость эффективности покрытий в предотвращении выпадения АСПО на внутренней поверхности НКТ от скорости нефтяного потока

Из рисунка 30 видно, что зависимость эффективности от времени проведения эксперимента носит одинаковый характер: величина E сначала увеличивается, достигает максимума при 8-10 часах, затем снижается и примерно при 24-48 часах выходит на стационарное значение. При скорости нефтяного потока 0,5 м/с силикатно-эмалевое покрытие МК-5 показывает наибольшую эффективность, которая увеличивается от значения 56% до 75%

и выходит на стационарный уровень 64%. У органических покрытий ГИОТЭК 110М и MPLAG 17 эффективность начинается от значений 5 и 0%, достигает максимума 62 и 53% и выходит на стационарные значения 27 и 34% соответственно.

Из рисунка 31 видно, что эффективность всех покрытий при времени эксперимента 48 часов монотонно увеличивается при повышении скорости нефтяного потока от 0.5 до 4 м/с и принимает практически стационарные значения. Такие изменения эффективности составляют от 64 до 86% у покрытия МК-5, от 27 до 82% у покрытия ГИОТЭК 110М, от 34 до 74% у покрытия MPLAG 17.

Таким образом, образцы с исследованными внутренними многофункциональными покрытиями показывают высокую эффективность предотвращения образования АСПО уровня 80% при повышенных скоростях течения нефти 2,5-4 м/с, которые могут реализоваться в высокодебитных скважинах. Данный факт установлен как для полимерных покрытий, так и для силикатно-эмалевого покрытия. Полученные результаты свидетельствуют, что принципиальная разница в массе выпавших АСПО обусловлена наличием и типом внутреннего многофункционального покрытия. Исходя из приведенных экспериментальных данных, можно заключить, что существует следующая градация поверхностей различного состава по способности противостоять АСПО (по мере ее уменьшения): силикатно-эмалевое покрытие → полимерные покрытия → стальной образец без покрытия. На основе полученной градации можно констатировать соответствие результатов исследований на лабораторной установке и данных опытно-промышленных испытаний. В частности, эффективность внутренних многофункциональных покрытий в предотвращении образования АСПО будет расти с увеличением скорости движения среды в колонне НКТ (при увеличении дебита скважины) и может не наблюдаться вовсе на скважинах, эксплуатирующихся в смешанном цикле (при разных скоростях, в том числе небольших, работы скважинного насоса). Кроме того, при варьировании параметров работы

стенда можно получить результаты для прогнозирования межочистного периода НКТ с многофункциональными покрытиями.

Выводы по главе 5

1. Результаты, полученные на лабораторном циркуляционном стенде первого варианта, говорят о том, что при уменьшении температуры охлаждения наружной стенки сегмента НКТ происходит увеличение количества отложений на внутренней поверхности трубы, при этом эксперимент не выявил разницу в результатах для образцов с внутренним полимерным покрытием и без него, что обусловлено очень малыми значениями скорости нефтяной среды в эксперименте (0,09 м/с) и касательного напряжения воздействия сдвигом на слой АСПО от напора нефтяного потока;

2. При исследовании на модернизированном лабораторном стенде установлено, что при большем значении скорости нефтяной среды (0,5 м/с) выпадение АСПО на любых исследованных поверхностях происходит в три стадии. На первой стадии (инкубационный период) АСПО начинает формироваться на внутренней поверхности трубы. Данная стадия характеризуется относительно низкой интенсивностью отложений и чем она длиннее, тем эффективнее функциональные покрытие противостоит АСПО. На второй стадии происходит формирование слоя отложений по когезионному механизму, при этом скорость роста отложений в этом случае не зависит от типа поверхности. На третьей стадии происходит замедление роста отложений, поскольку, формируется толстый слой, который, является тепловым барьером с повышенной температурой, близкой к температуре нефтяной среды, у части слоя у поверхности, контактирующей с нефтяной средой. Это приводит к уменьшению когезионной прочности нагретой части слоя и к когезионному отрыву этой части слоя отложений касательным напряжением воздействия сдвигом на слой АСПО движущейся нефтяной

среды и сохранению другой, более холодной части слоя у поверхности покрытия.

3. На основе полученных с использованием лабораторных циркуляционных стендов результатов предложен подход для определения эффективности применения внутренних многофункциональных покрытий НКТ для предотвращения образования АСПО. Эффективность покрытия определяется тем, насколько его применение уменьшает массу АСПО по сравнению с массой АСПО на внутренней стенке НКТ без покрытия. Тогда для вычисления эффективности покрытия можно использовать следующую простую формулу: $E = ((M - m) / M) * 100\%$, где M - масса отложения на поверхности НКТ без покрытия, m - масса отложения на поверхности покрытия.

4. Показано, что при высоких скоростях нефтяной среды 0,5-4,0 м/с эффективность внутренних функциональных покрытий в первую очередь зависит от скорости потока, а также от параметров когезионной и адгезионной прочности отложений на поверхности внутреннего покрытия трубы. Чем выше скорость потока и напряжение сдвига, тем при меньшей толщине слоя это напряжение сдвига превышает когезионную прочность нагретой части слоя и приводит к отрыву этой части слоя и сохранению у холодной поверхности покрытия другой части слоя АСПО все меньшей толщины. Толщина сохраняющейся части слоя АСПО зависит также и от величин адгезии и смачиваемости поверхности покрытия слоем АСПО и возрастает с увеличением этих величин. Для всех типов поверхностей увеличение скорости приводит к уменьшению массы отложений при прочих равных условиях, однако, для труб без функционального покрытия этот эффект является не таким существенным. Наиболее заметно зависимость количества отложений от скорости проявляется на полимерных функциональных покрытиях, и при скоростях более 2,5 м/с их эффективность практически совпадает с силикатно-эмалевыми покрытиями, которое, в свою очередь, показывают эффективность при скоростях более 1 м/с.

5. Установленные закономерности позволяют понять, почему полимерные функциональные покрытия при опытно-промышленных испытаниях на низкодебитных скважинах со скоростями порядка 0,1-0,5 м/с или скважинах, работающих в смешанном цикле, не показывают эффекта при борьбе с АСПО, а на скважинах с высокими дебитами позволяют полностью отказаться от применения других методов защиты от отложений.

6. Выявлена следующая градация поверхностей различного состава по способности противостоять АСПО (по мере ее уменьшения): силикатно-эмалевое покрытие → полимерные покрытия → стальной образец без покрытия. Можно констатировать соответствие результатов исследований на разработанных лабораторных циркуляционных стендах и данных опытно-промышленных испытаний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Разработаны и изготовлены два оригинальных лабораторных циркуляционных стенда (патент РФ на полезную модель №202556 и положительное решение Роспатента от 12.07.2023 о выдаче патента на изобретение по заявке № 2022134462/28(074924)), позволяющие создавать поток нефтяной среды с различной скоростью и температурой и образовывать слой АСПО на внутренней поверхности сегментов серийных НКТ с различными видами внутренних поверхностей при различных температурах охлаждения. Данные лабораторные стенды позволяют моделировать образование слоя АСПО на внутренней поверхности серийных НКТ в динамических условиях движущейся нефтяной среды с параметрами, максимально приближенными к эксплуатационным параметрам как в малодебитных, так и в высокодебитных скважинах

2) Исследованы структурные составляющие, качественный фазовый состав, а также свойства наиболее распространенных внутренних антикоррозионных покрытий (силикатно-эмалевое МК-5 и наполненные полимерные MPLAG 17 и ГИОТЭК 110 М на эпоксидно-фенольной основе) как в статических условиях отсутствия или неподвижной нефтяной среды, так и в динамических условиях движущейся нефтяной среды, а также связь их свойств с эффективностью защиты от образования АСПО. Согласно полученным результатам, эти антикоррозионные покрытия могут рассматриваться в качестве многофункциональных покрытий НКТ и для предотвращения образования АСПО.

3) Показано, что такие, определенные в статических условиях отсутствия или неподвижной нефтяной среды, свойства поверхностей покрытий как шероховатость, адгезия парафина к сухой поверхности, угол смачивания сухой поверхности дистиллированной водой в отдельности не отражают в полной мере способность поверхностей сопротивляться образованию АСПО в динамических условиях движущейся нефтяной среды.

4) В результате исследования краевого угла смачивания покрытий дистиллированной водой и нефтью в различных средах (воздух, гексан и вода) подтверждено, что для противодействия образованию АСПО поверхность покрытия должна быть одновременно гидрофильной и олеофобной для нефти в воде. Совокупные результаты определения краевых углов смачивания покрытий водой и нефтью в воде в статических условиях неподвижной нефтяной среды могут быть рекомендованы для первичной, качественной оценки способности покрытия предотвращать выпадение АСПО.

5) Проведены испытания сегментов серийных НКТ с исследуемыми внутренними покрытиями на разработанных и изготовленных лабораторных циркуляционных стендах в динамических условиях движущейся нефтяной среды. Получены и объяснены зависимости количества АСПО на сегментах НКТ от таких параметров потока нефтяной среды как градиент температуры, скорость потока и время воздействия. На основе полученных результатов предложена формула для вычисления эффективности применения внутренних многофункциональных покрытий НКТ для предотвращения образования АСПО. Эффективность покрытия определяется тем, насколько его применение уменьшает массу АСПО по сравнению с массой АСПО на внутренней стенке НКТ без покрытия. По мере уменьшения эффективности покрытия различного состава расставлены следующим образом: силикатно-эмалевое покрытие → полимерные покрытия → стальной образец без покрытия, что соответствует данным опытно-промышленных испытаний. Таким образом, проведение испытаний на разработанных и изготовленных лабораторных циркуляционных стендах в динамических условиях движущихся нефтяных сред позволяет наиболее достоверно оценить способность внутренних функциональных покрытий защитить НКТ от образования АСПО.

6) На основе результатов применения разработанных лабораторных стендов составлена методика оценки эффективности применения защитных покрытий против отложений АСПО на испытательном циркуляционном

стенде. Разработанные циркуляционные стенды и методика использованы в ООО «Научно-производственный центр «Самара» для оценки способности внутренних функциональных покрытий предотвращать образование АСПО на внутренней поверхности НКТ или увеличивать межочистной период.

Список использованных источников

1) Митрошин, А.В. Анализ осложняющих факторов в процессе механизированной добычи нефти на предприятиях ПАО "ЛУКОЙЛ" / А.В. Митрошин, А.С. Дубовцев, Л.Г. Дулесова // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. — 2019. — № 6(330). — С. 57-60.

2) Илюшин, П.Ю. Верификации модели парафинообразования на основе лабораторных исследований проб флюида из забоя и устья скважины / П.Ю. Илюшин, К.А. Вяткин, А.В. Козлов, А.О. Вотина // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. — 2021. — № 6(134). — С. 19-30.

3) Маркин, А.Н. Нефтепромысловая химия: практическое руководство / А.Н. Маркин, Р.Э. Низамов, С.В. Суховерхов. — Владивосток: Дальнаука, 2011. — 288 с.

4) Гареев, А. Г., Коррозия и защита металлов в нефтегазовой отрасли. / А.Г. Гареев, Р.Г. Ризванов, О.А. Насибулина. — Уфа: Гилем, Башк. Энцикл, 2016 — 352 с.

5) Латыпов, О.Р. Эксплуатация нефтегазового оборудования в агрессивных средах. / О.Р. Латыпов. — Уфа: УГНТУ, 2018 — 151 с.

6) Sorensen, P.A., Anticorrosive coatings: a review / P.A. Sorensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C.E. Weinell // J. Coat. Technol. Res. — 2009. — № 6 (2). — P. 135-176.

7) Низьев, С.Г. О противокоррозионной защите магистральных и промышленных трубопроводов современными полимерными покрытиями / С.Г. Низьев // ТЕРРИТОРИЯ НЕФТЕГАЗ. — 2009. — № 10. — С. 34-43.

8) Кулемина, А.А. Применение электролитических никель-молибденовых покрытий для защиты деталей нефтепромыслового оборудования / А.А. Кулемина, И.М. Ковенский // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. — 2021. — № 1. — С. 35-41.

9) Латыпов, О.Р. Применение покрытия из цинка для защиты внутренней поверхности магистрального нефтепровода / О.Р. Латыпов, Д.Р. Латыпова, Д.Х. Камилович, Р.Р. Тляшева // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. — 2022. — № 3. — С. 262-267.

10) Юдин, П.Е. Особенности эксплуатации насосно-компрессорных труб в условиях скважин коррозионного фонда / П.Е. Юдин, С.С. Петров, А.В. Максимук, Ж.В. Князева, А.В. Прокудин // КОРРОЗИЯ ТЕРРИТОРИИ НЕФТЕГАЗ. — 2018. — № 2. — С. 50-54.

11) Зарипова, Л.М. Методы очистки от асфальтосмолопарафиновых отложений нефтепромысловых трубопроводов / Л.М. Зарипова // Современные технологии в нефтегазовом деле – 2018: (Октябрьский, 30 марта 2018 г.), Сборник трудов международной научно-технической конференции: в 2-х томах Изд-во УГНТУ. — 2018. — № 2. — С. 49-52.

12) Гумеров, Р.Р. Разработка эффективных ингибиторов асфальтосмолопарафиновых отложений асфальтенового типа: дис. ...канд. техн. наук: 05.17.07 / Гумеров Рамиль Рустамович. – Уфа, 2018. – 123 с.

13) Sousa, A.L. Preventing and removing wax deposition inside vertical wells: a review / A.L. Sousa, H.A. Matos, L.P. Guerreiro // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. — 2019. — № 9. — P. 2091–2107.

14) Vyatkin, K.A. Application of epoxy coatings to increase the efficiency of wax oils production / K.A. Vyatkin, P.Yu. Ilyushin, A.V. Kozlov // Fluid Dynamics & Materials Processing. — 2022. — № 5. — P. 1229-1241.

15) Bai, J. Multifunctional anti-wax coatings for paraffin control in oil pipelines / J. Bai, X. Jin, J.T. Wu // Petroleum Science Journal. — 2019. — № 16. — P. 619-631.

16) Турукалов М.Б. Анализ проблемы отложения тяжелых органических соединений на примере месторождений Вала Гамбурцева / М.Б. Турукалов // Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем. - 2006. - № 4. - С. 1-6.

17) Шафиков, А.Б. Применение труб с внутренним защитным

покрытием Majorpack Mplag 17T для предотвращения образования АСПО на Русскинском месторождении / А.Б. Шафиков // Международный научный журнал «ВЕСТНИК НАУКИ». — 2020. — № 6. — С. 256-259.

18) Саидов, У.А. Опытны промысловые испытания НКТ с внутренним покрытием для защиты от АСПО / У.А. Саидов // Инженерная практика. — 2019. — № 11-12. — С. 38- 41.

19) Vyatkin, K.A. Development of an approach for determining the effectiveness of inhibition of paraffin deposition on the wax flow loop laboratory installation / K.A. Vyatkin, P.Yu. Piyushin, A.V. Kozlov // Inventions. — 2022. — № 7(3). — P. 10.

20) Персиянцев, М.Н. Добыча нефти в осложненных условиях / М.Н. Персиянцев. — М: Недра-Бизнесцентр, 2000 — 653 с.

21) Сюняев, З.И. Нефтяные дисперсные системы / З.И. Сюняев, Р.З. Сюняев, Р.З. Сафиева — М: Химия, 1990 — 226 с.

22) Шехтер, Ю.Н. Поверхностно-активные вещества из нефтяного сырья / Ю.Н. Шехтер, С.Э. Крейн. — М: Химия, 1971 — 488 с.

23) Кнунянц, И.Л. Химическая энциклопедия Т.3. Мед – Пол / И.Л. Кнунянц. — Москва: Большая российская энциклопедия, 1992 — 639 с.

24) Богомолов, А.И. Химия нефти и газа: учеб. пособие для вузов / А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В. Громова. — Л: Химия, 1989 — 424 с.

25) Сергиенко, С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти / С.Р. Сергиенко. — М: Химия, 1964 — 542 с.

26) Люшин, С.Ф. Борьба с отложениями парафина при добыче нефти / С.Ф. Люшин, В.А. Рассказов, Д.М. Али. — М: Гостоптехиздат, 1961 — 150 с.

27) Галикеев, И.А. Эксплуатация месторождений нефти в осложненных условиях / И.А. Галикеев, В.А. Насыров, А.М. Насыров. — Ижевск: ООО «Парацельс Принт», 2015 — 354 с.

28) Поконова, Ю.В. Химия нефти / Ю.В. Поконова, А.А. Гайле, В.Г. Спиркин, Я.Б. Чертков, Р.З. Фахрутдинов, Р.З. Сафиева, В.В. Тахистов, И.Ю. Батуева. — Л: Химия, 1984 — 343 с.

29) Сергиенко, С.Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти / С.Р. Сергиенко, Б.А. Таимова, Е.Н. Талалаев. — М: Наука, 1979 — 269 с.

30) Непримеров, Н.Н. Экспериментальное исследование некоторых особенностей добычи парафиновых нефтей / Н.Н. Непримеров. — Казань: КГУ, 1958 — 48 с.

31) Розенталь, Д.А. Методы определения и расчета структурных параметров фракций тяжелых нефтяных остатков / Д.А. Розенталь, И.А. Посадов, О.Г. Попов, А.Н. Паукку. — Л: ЛТИ, 1981 — 84 с.

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

33) Доломатов, М.Ю. Физико-химические основы направленного подбора растворителей асфальто-смолистых веществ / М.Ю. Доломатов, А.Г. Телин. — М: Отчет Центрального научно-исследовательского института ЦНИИТЭнефтехим, 1990 — 35 с.

34) Сунагатуллин, Р.З. Эксплуатация магистральных нефтепроводов с асфальтосмолистыми парафиновыми отложениями: дис. ... канд. техн. наук: 2.8.5 / Сунагатуллин Рустам Зайтунович. — Уфа, 2021. - 210 с.

35) Misra, S. Paraffin problems in crude oil production and transportation: a review / S. Misra, S. Baruah, K. Singh // SPE Prod & Oper. — 1995. — № 10 (1). — P. 50–54.

36) Kumar, A. Perspectives of flow assurance problems in oil and gas production: a mini-review / A. Kumar // Energy & Fuels. — 2023. — № 37(12). — P. 8142-8159.

37) Тронов, П.М. Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними / П.М. Тронов. — М: Недра, 1969 — 192 с.

38) Литвинец, И.В. Влияние ингибирующих присадок на процесс образования асфальтосмолопарафиновых отложений нефтяных дисперсных систем: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.13 / Литвинец Ирина Валерьевна. —

Томск, 2015. — 181 с.

39) Reistly, C.E. Paraffin and congealing oil problems / C.E. Reistly. — Bureau Mines Bulletin, 1927 — 348 p.

40) Brown, W.J. Prevention and removal of paraffin accumulation / W.J. Brown // *Drilling and Production Practice*. — 1942. — № 37(IV).

41) Torrey, P.D. Production curtailment makes paraffin problem more difficult / P.D. Torrey // *Oil and Gas Journal*. — 1942. — № 41(7).

42) Галонский, П.П. Борьба с парафином при добыче нефти. / П.П. Галонский. — Москва: Гостоптехиздат, 1955 — 152 с.

43) Яковлев, К.Г. Внедрение однострубно́го сбора нефти и газа. / К.Г. Яковлев, М.Г. Володин— М: ЦНИИТЭнефтегаз, 1967.

44) Раков, П.П. Борьба с отложениями парафина на нефтепромыслах / П.П. Раков, М.М. Хананян. — М: Госинти, 1958 — 95 с.

45) Непримеров, Н.Н. Исследование скважины и разработка превентивных методов борьбы с парафином / Н.Н. Непримеров, А.Г. Шарагин // *Ученые записки Казанского государственного университета*. Т. 117, кн. 3. — Казань: КГУ, 1957. — 112 с.

46) Jessen, F.W. Effect of flow rate on paraffin accumulation in plastic, steel, and coated pipe / F.W. Jessen, J.N. Howell // *Soc. Pet. Eng. J.* — 1958. — №. 213(4). — P. 80–84.

47) Люшин, С.Ф. Изучение некоторых факторов, влияющих на интенсивность парафинизации лифтовых труб и разработка мероприятий по предупреждению отложений парафина: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.17 / Люшин Сергей Федорович. — Уфа, 1965. — 163 с.

48) Мазепа, Б.А. Изучение характера парафинизации нефтесборных систем и промыслового оборудования / Б.А. Мазепа // *Борьба с отложениями парафина*. — 1965. — С. 237–249.

49) Капырин, Ю.В. Об изучении кристаллизации парафина из пластовых нефтей / Ю.В. Капырин, Г.Ф. Требин— М: Недра, 1965.

50) Зевакин, Н.И. Парафиноотложения в пластовых условиях горизонта

Д1 Ромашкинского месторождения / Н.И. Зевакин, Р.З. Мухаметшин // Сборник научных трудов ТатНИИПИНефть. — ВНИИОЭГ, 2008.

51) Mansoori, G.A. Remediation of asphaltene and other heavy organic deposits in oil wells and pipelines / G.A. Mansoori // Reservoir and petroleum engineering. — 2010. — № 4. — P. 12-23.

52) Баймухаметов, М.К. Совершенствование технологий борьбы с АСПО в нефтепромысловых системах на месторождениях Башкортостана: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 25.00.17 / Баймухаметов Мурат Казбекович. — Уфа, 2005. — 28 с.

53) van der Geest Ch., Melchuna A., Bizarre L., Bannwart A.C., Guersoni V.C.B. Critical review on wax deposition in single-phase flow // Fuel. — 2021. — Vol. 293. — P.120358.

54) Илюшин, П.Ю. Исследование реологических свойств нефти в процессе образования органических отложений / П.Ю. Илюшин, К.А. Вяткин, А.В. Козлов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. — 2022. — Т. 333. - № 6. — С. 157-166.

55) Илюшин, П.Ю. Оценка влияния теплопроводности органических отложений на результат моделирования парафиноотложения / П.Ю. Илюшин, К.А. Вяткин, А.В. Козлов // Нефтяное хозяйство. — 2022. — № 7. — С. 140-144.

56) Илюшин, П.Ю. Исследование влияния содержания водной фазы в транспортируемой водонефтяной эмульсии на теплопроводность асфальтосмолопарафиновых отложений / П.Ю. Илюшин, К.А. Вяткин, А.В. Козлов, А.О. Вотинова // Экспозиция Нефть Газ. — 2021. — № 5. — С. 60–64.

57) Илюшин, П.Ю. Исследование образования асфальтосмолопарафиновых отложений при различных термических и скоростных условиях / П.Ю. Илюшин, А.В. Козлов, И.А. Казаков // Нефтепромысловое дело. — 2022. — Т. 644. — № 8.. — С. 56-62.

58) Ляпин, А.Ю. Исследование температуры кристаллизации парафинов с целью уменьшения образования асфальтосмолопарафиновых отложений /

А.Ю. Ляпин, А.В. Астахов, Ю.Л. Михалев // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. — 2017. — Т. 7. № 6. — С. 28–35.

59) Люшин, С.Ф. О влиянии скорости потока на интенсивность отложения парафина в трубах / С.Ф. Люшин. // Сб. Борьба с отложениями парафина. — М: Недра, 1956. — С. 157-166.

60) Azevedo, L.F.A. A critical review of the modeling of wax deposition mechanisms / L.F.A. Azevedo, A.M. Teixeira // Petroleum Science and Technology. — 2003. — № 21(3-4). — P. 393-408.

61) Leiroz, A.T. Studies on the mechanisms of wax deposition in pipelines / A.T. Leiroz, L.F.A. Azevedo // Offshore Technology Conference. — Houston, Texas:, 2005.

62) Сваровская, Н.А. Подготовка, транспорт и хранение скважинной продукции: учеб. пособие. / Н.А. Сваровская. — Томск: Изд-во ТПУ, 2004 — 268 с.

63) Биккулов, А.З. Механизм парафиноотложения в гидродинамических условиях / А.З. Биккулов, А.М. Шамазов // Известия вузов. Нефть и газ. — 1988. — № 5. — С. 100-105.

64) Dickie, J.P. Makrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods / J.P. Dickie, T.F. Yen // Analytical Chemistry. — 1967. — № 14. — P. 1847-1852

65) Турукалов, М.Б. Образование АСПО в нефтедобыче: альтернативный взгляд на механизм / М.Б. Турукалов, В.М. Строганов, Ю.П. Ясьян // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2007. — № 7. — С. 31-34.

66) Paul, A. Chemistry of Glasses. 2-nd edition / A. Paul. — London: Chapman and Hall, 1989. - 368 p.

67) Мурашкевич, А.Н. Теория и методы выращивания монокристаллов: учеб. пособие для студентов специальности «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» / А.Н. Мурашкевич, И.М. Жарский. — Минск: БГТУ, 2010 — 214 с.

68) Strizhenko, O. The mathematical model of wax deposition thickness in a pipeline taking the aging of the deposits into account / O. Strizhenko, D. Sergeev // *Mathematical Modelling and Geometry*. — 2016. — № 4. — P. 34-40.

69) Маркин, А.Н. Исследование кинетики выделения парафинов из нефти / А.Н. Маркин, С.В. Суховерхов // *Вестник ДВО РАН*. — 2011. — № 5. — С. 66-71.

70) Sarica, C. TULSA UNIVERSITY PARAFFIN DEPOSITION PROJECTS / C. Sarica, M. Volk. — Oklahoma, United States. - 2004. DOI: 10.2172/834175.

71) Проект Российского научного фонда № 21-79-10403 «Разработка динамической цифровой системы предиктивной аналитики образования органических отложений при добыче и транспортировке углеводородного сырья». Руководитель Илюшин Павел Юрьевич. Срок выполнения 07.2021 - 06.2024. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://rscf.ru/project/21-79-10403/>.

72) Vyatkin, K.A. Development and verification of a software module for predicting the distribution of wax deposition in an oil well based on laboratory studies / K.A. Vyatkin, P.Yu. Ilyushin, A.V. Kozlov // *Results in Engineering*. — 2022. — № 16. — P. 100697.

73) Нгуен, В.Е. Повышение эффективности работы газлифтных скважин в условиях образования органических отложений парафинового типа во внутрискважинном оборудовании на месторождении Дракон / В.Е. Нгуен, А.Н. Александров, М.К. Рогачев // *Экспозиция Нефть Газ*, № 1, 2020. С 22 - 26.

74) Александров, А.Н. Обоснование комплексной технологии предупреждения образования асфальтосмолопарафиновых отложений при добыче высокопарафинистой нефти погружными электроцентробежными насосами из многопластовых залежей: дис. ... канд. техн. наук: 2.8.4 / Александров Александр Николаевич. – Санкт-Петербург, 2022. - 179 с.

75) Чифилёв, С.М. Применение покрытий внутренней поверхности НКТ

и трубопроводов для защиты от осложнений АСПО / С.М. Чифилёв // Опыт, актуальные проблемы и перспективы развития нефтегазового комплекса материалы IX Международной научно-практической конференции обучающихся, аспирантов и ученых., 2019. — С. 87-90.

76) Суховерхов, С.В. Применение противотурбулентных присадок при очистке внутренней поверхности нефтепроводов скребками / С.В. Суховерхов, А.Н. Маркин, А.В. Бриков // Нефтепромысловое дело. — 2016. — № 7. — С. 39-42.

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

78) Лоскутова, Ю.В. Влияние магнитного поля на структурно-реологические свойства нефтей / Ю.В. Лоскутова, Н.В. Юдина // Известия Томского политехнического университета. — 2006. — № 4. — С. 104-108.

79) Пивоварова, Н.А. Влияние обработки постоянным магнитным полем на парамагнитную активность нефтяных систем / Н.А. Пивоварова, Ф.Г. Унгер, Б.П. Туманян // Химия и технология топлив и масел. — 2002. — № 1. — С. 30-32.

80) Муллакаев, М.С. Исследование влияния ультразвукового воздействия и химических реагентов на реологические свойства нефтей / М.С. Муллакаев, В.О. Абрамов, Г.И. Волкова, И.В. Прозорова, Н.В. Юдина // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. — 2010. — № 5. — С. 31-34.

81) Шаммазов, А.М. Основы технической диагностики трубопроводных систем нефти и нефтепродуктов / А.М. Шаммазов, Б.Н. Мастобаев, А.Е. Сощенко, Г.Е. Коробков, В.М. Писаревский. — М: Недра, 2010 — 428 с.

82) Усенков, А.В. Анализ эффективности технологий воздействия на осложненный фонд скважин в ООО «ЛУКОЙЛ-ПЕРМНЕФТЬ» / А.В. Усенков // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. —

2002. — № 8. — С. 83-88.

83) Мастобаев, Б.Н. Химические средства и технологии в трубопроводном транспорте нефти: учебное пособие / Б.Н. Мастобаев. — М: Химия, 2002 — 296 с.

84) Галикеев, Р.М. Методика исследования химических реагентов для предупреждения и растворения парафиновых отложений нефтей ОАО «Газпромнефть - Ноябрьскнефтегаз» / Р.М. Галикеев, С.А. Леонтьев, В.В. Мисник // Нефтепромысловое дело. - 2010. - № 9. - С. 36-39.

85) Юрецкая, Т.В. Разработка и исследование многокомпонентных ингибиторов асфальтосмолопарафиновых отложений: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 25.00.17 / Юрецкая Татьяна Владимировна. — Тюмень, 2010. — 24 с.

86) Протасов, В.Н. Теория и практика применения полимерных покрытий в оборудовании и сооружениях нефтегазовой отрасли / В.Н. Протасов. — М: Недра, 2007 — 375 с.

87) Протасов, В.Н. Методологические основы выбора материалов полимерных покрытий для предотвращения образования значительных отложений парафинов и минеральных солей / В.Н. Протасов, А.В. Мурадов // Территория Нефтегаз. — 2008. — № 3. — С. 36-43.

88) Даминов, А.А. Современная практика применения противокоррозионной защиты оборудования нефтедобывающих скважин / А.А. Даминов, В.В. Рагулин, А.И. Волошин, А.Г. Телин // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. — 2020. - № 6 (128). — С. 30-44.

89) Ким, С.К. Результаты ОПИ глубинно-насосного оборудования и НКТ с различными защитными покрытиями в осложненных условиях на объектах ООО «ЛУКОЙЛ-КОМИ» / С.К. Ким // Инженерная практика. — 2018. — № 5. — С. 46-54.

90) Риккер, В.И. Антиккоррозионные исследования силикатноэмалевых покрытий типа МК-5 на трубах, предназначенных для нефтепромыслов тюменских месторождений / В.И. Риккер // Строительство нефтяных и газовых

скважин на суше и на море. – 2000. – № 2. – С. 14-16.

91) НКТ с внутренним защитным покрытием «ГИОТЭК 24» для транспортировки высоковязких и коррозионно-активных нефтей производства АО «ГИОТЭК» [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://giotek.ru/docs_new/premntk_new.pptx

92) ГИОТЭК. НКТ с внутренними антикоррозионными эпоксифенольными покрытиями, модифицированными нетепловой СВЧ обработкой [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://giotek.ru/docs_new/giotek_pres_0620_1.pdf

93) Эмаль ECOMAST PIPE [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://ecomast.com/product/ecomast-pipe/>

94) ГОСТ Р 58346-2019. Национальный стандарт Российской Федерации. Трубы и соединительные детали стальные для нефтяной промышленности. Покрытия защитные лакокрасочные внутренней поверхности. Общие технические требования. – М.: Стандартинформ, 2019. – 23 с.

95) Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов — Учебник для вузов. – 3-е издание, стереотипное, исправленное. — М: ООО ТИД «Альянс», 2004 — 464 с.

96) Dotto, M.E.R. Scaling law analysis of paraffin thin films on different surfaces / M.E.R. Dotto, S.S. Camargo // J Appl Phys. – 2010. – V. 107(1). – P. 014911–014916.

97) Jorda, R.M. Paraffin deposition and prevention in oil wells / R.M. Jorda // J. Pet. Technol. – 1966. – V. 18(12). – P. 1605–1612.

98) Guo, Y.Z. An excellent non-wax-stick coating prepared by chemical conversion treatment / Y.Z. Guo, W.P. Li, L.Q. Zhu, H.C. Liu // Mater. Lett. – 2012. – V. 72(4). – P. 125–127.

99) Guo, Y.Z. Phosphoric chemical conversion coating with excellent wax-repellent performance / Y.Z. Guo, W.P. Li, L.Q. Zhu, Z.W. Wang, H.C. Liu // Appl. Surf. Sci. – 2012.- V. 259(16). - P. 356–361.

100) Liang, W.T. Facile fabrication of antiwax conversion coatings based on water film theory / W.T. Liang, L.Q. Zhu, C. Xu, W.P. Li, H.C. Liu // *Mater. Lett.* – 2016. – V. 176. – P. 56–59.

101) Yao, X. Self-replenishable anti-waxing organogel materials / X. Yao, S.W. Wu, L. Chen, J. Ju, Z.D. Gu, M.J. Liu, J. Wang, L. Jiang // *Angewandte Int. Ed. Chem.* – 2015. – V. 54(31). – P. 8975–8979.

102) Garcia-Hernandez, F. Estudio sobre el control de la depositacion organica en pozos del area Cretacica Chiapas-Tabasco / F.Garcia-Hernandez. // *Ingenier Petroleum.* — 1989. — № 7. — P. 39.

103) ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ для проведения исследований в нефтегазовой отрасли // ОСНАЩЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ И ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ URL: <https://fianum.com/oborudovanie/neftekhimiya/> (дата обращения: 09.04.2023).

104) Патент РФ №101193. Установка для определения характеристик подвижности вязких технологических жидкостей / Николаев В.Ф., Егоров А.В., Николаев И.В., Козлов А.И.; опуб. 10.01.2011.

105) Wei, L. Study of wax deposition pattern of high wax-bearing crude oil based on cold finger experiment / L. Wei, D. Li, C. Liu, Z. He, Y. Ge, // *Processes.* – 2022. – V. 10. – Article No. 103. – 8 p.

106) Егоров, А.В. Упрощенный метод холодного стержня для оценки ингибирующего действия реагентов, применяемых при профилактике и удалении парафиноотложений с металлических поверхностей при добыче и транспорте нефти / А.В. Егоров, В.Ф. Николаев, Р.Б. Султанова // *Проблемы нефтедобычи, нефтехимии, нефтепереработки и применения нефтепродуктов.* — 2012. — № 8. — С. 295-298.

107) Mombekov, B. Control of paraffin deposition in production operation by using Ethylene-TetraFluoroEthylene (ETFE) / B. Mombekov, M. Rashidi // *ICIPEG 2014: Conference paper* / M. Awang, B. Negash, N. Md Akhir, L. Lubis, (eds). – Springer: Singapore. — 2015. — P. 13-21.

108) Антониади, Д.Г. Современные технологии интенсификации добычи

высоковязкой нефти и оценка эффективности их применения: учебное пособие / Д.Г. Антониади. — Москва; Вологда: Инфра-Инженерия, 2019 — 420 с.

109) Патент РФ 202556 на полезную модель. Лабораторно-исследовательский циркуляционный стенд для испытаний методов противодействия процессам седиментации и коррозии в колонне насосно-компрессорных труб / Баранов Н.А., Желдак М.В., Макаров Е.А., Юдин П.Е., Максимук А.В., Петров С.С., Трофимов И.С., Богатов М.В. Оpubл. 24.02.2021. Бюл. №6.

110) Богатов, М.В. Моделирование процесса выпадения асфальтосмолопарафиновых веществ на внутренней поверхности насосно-компрессорных труб с покрытием и без на лабораторном циркуляционном стенде. / М.В. Богатов, П.Е. Юдин // Нефтегазовое дело. — 2021. — № 2. — С. 97–103.

111) Положительное решение Роспатента от 12.07.2023 о выдаче патента на изобретение по заявке № 2022134462/28(074924) на патент РФ на изобретение. Лабораторный испытательный стенд для воспроизведения эксплуатационных условий внутри погруженной в нефтяную скважину колонны насосно-компрессорных труб при испытаниях различных методов противодействия коррозии и седиментации / Максимук А.В., Юдин П.Е., Веревкин А.Г., Желдак М.В., Богатов М.В., Берков Д.В., Крысина Д.А., Вязгин Д.С., Иванов А.В.

112) Богатов, М.В. Предотвращение образования асфальтосмолопарафиновых отложений на поверхности насосно-компрессорных труб путем нанесения внутренних покрытий / М.В. Богатов, П.Е. Юдин, А.Г. Веревкин, Д.В. Берков // Нефтегазовое дело. — 2022. — № 1. — С. 74–81.

113) Богатов, М.В. Влияние гидрофильности, олеофобности на образование асфальтосмолопарафиновых отложений / М.В. Богатов, П.Е. Юдин, А.Г. Веревкин, Д.В. Берков // Нефтегазовое дело. — 2022. — № 6. — С.

114-123.

114) Богатов, М.В. Применение внутренних многофункциональных покрытий насосно-компрессорных труб для защиты от образования асфальтосмолопарафиновых отложений / М.В. Богатов, П.Е. Юдин, А.П. Амосов // Нефтегазовое дело. 2023. — № 3. — С. 149-160.

115) Петцольд, А. Эмаль и эмалирование: Справочник / А. Петцольд, Г. Пешманн. Пер. с нем. Е.К. Бухмана - Москва: Металлургия, 1990. — С. 572.

116) Majorpack reziPLY99 cost-effective solution - эпоху-phenolic polymer based protective coating, designed to protect tubing in milder corrosive environments with excessive asphaltene-resin-paraffin deposits (ARPD) [Электронный ресурс]. — Режим доступа: https://www.majorpack.com/reziPLY99_data_sheet.pdf.

117) Медведев, А. Материалы НКТ для осложненных условий эксплуатации / А. Медведев // Нефтегазовая Вертикаль. — 2011. — № 13-14. — С. 130-133.

118) Ilushin P.; Vyatkin K.; Kozlov A. Development of an approach for determining the effectiveness of inhibition of paraffin deposition on the Wax Flow Loop laboratory installation / P. Ilushin, K. Vyatkin, A. Kozlov // Inventions. 2022. Vol. 7. No. 3. 10 p.

ПРИЛОЖЕНИЕ А



ООО «Научно-производственный центр «Самара»
 Юридический адрес: Россия, 443001, г. Самара, ул. Ульяновская/Ярмарочная, д. 52/55
 Фактический/почтовый адрес: Россия, 443022, г. Самара, Гаражный проезд 3, лит. Е
 Тел: +7 (846) 932-03-23 E-mail: office@npcsamara.ru

УТВЕРЖДАЮ

Управляющий
 ООО «НПЦ «Самара»

Максимук А.В.

2022 г.



МЕТОДИКА

**«Оценка эффективности применения защитных покрытий
 против отложений АСПО на испытательном циркуляционном стенде»**

Разработали:

Директор по развитию

А.Г. Веревкин
 «13» октября 2022 г.

Инженер 1-ой категории

Д.В. Берков
 «13» октября 20__ г.

Инженер 1-ой категории

М.В. Богатов
 «13» октября 2022 г.

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика разработана для оценки эффективности применения внутренних защитных покрытий к образованию АСПО на испытательном циркуляционном стенде.

Данная методика описывает последовательность работ для проведения испытаний стойкости внутренних защитных покрытий к образованию АСПО, определения эффективности применения защитного покрытия. Методика позволяет экспериментально определить эффективность защитного покрытия (по сравнению с трубой без покрытия) при различных температурных, гидродинамических режимах эксплуатации.

Суть метода заключается в определении количества осаждающегося АСПО на охлажденной внутренней поверхности образца трубы, сравнение результатов испытаний для труб с покрытием и без покрытия.

2. НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей Методике использованы ссылки на следующие нормативные документы:

- ГОСТ 17025-2000 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий
- ГОСТ 11851-2018 Нефть. Методы измерения парафинов

3. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ИСПЫТАНИЙ

3.1 Работы должны проводиться в испытательной лаборатории, аккредитованной по ГОСТ 17025-2000.

4. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ

4.1 Испытательный циркуляционный стенд АСПО.

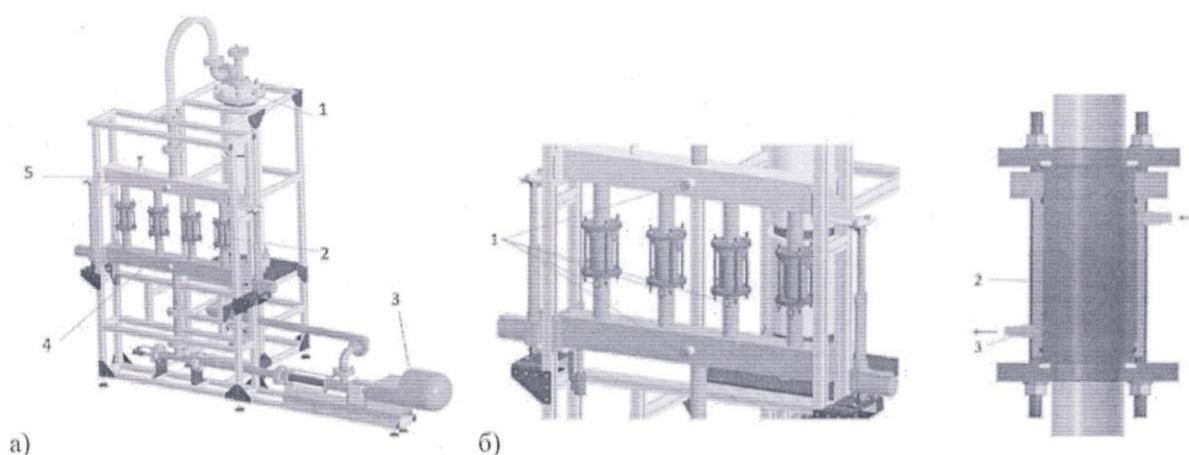


Рис.1 Принципиальная схема лабораторного циркуляционного стенда АСПО

а) 1- емкость для подогрева и перекачки нефти; 2 – расположение испытуемых образцов; 3 – агрегат винтовой насосный BN031L01FYV; 4 – турель подачи нефти (снизу); 5 – приемная турель

б) 1 – расположение датчиков температуры; 2 – внешняя поверхность образца; 3 – контур охлаждения.

В данный испытательный циркуляционный стенд встроены следующие средства измерения:

- На различных участках контура циркуляционного стенда осуществляется измерение температуры с помощью датчиков температуры «Термопреобразователь сопротивления ДТС»
- Сигнал с датчиков температуры преобразовывается с помощью «Измерителей-регуляторов микропроцессорных ТРМ1»
- Скорость нефтяного потока устанавливается за счёт измерения режимов работы агрегата винтового насосного BN031L01FYV
- Измеряется заданная скорость потока при помощи ультразвукового расходомера, встроенного в циркуляционный контур испытательного стенда.
- Давление в циркуляционном контуре измеряется встроенным датчиком давления
- Охлаждение стенок испытуемых образцов труб осуществляется с помощью циркуляционного жидкостного низкотемпературного криостата «КРИО-ВТ-11» за счет подачи хладагента в терморубашку (рис.1б)

4.2 Масса образцов труб до и после образования АСПО осуществляется с помощью Весов лабораторных электронных

5. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

5.1 Образец представляет собой фрагмент серийной трубы НКТ 73 длиной $(150 \pm 300) \pm 0,1$ мм.

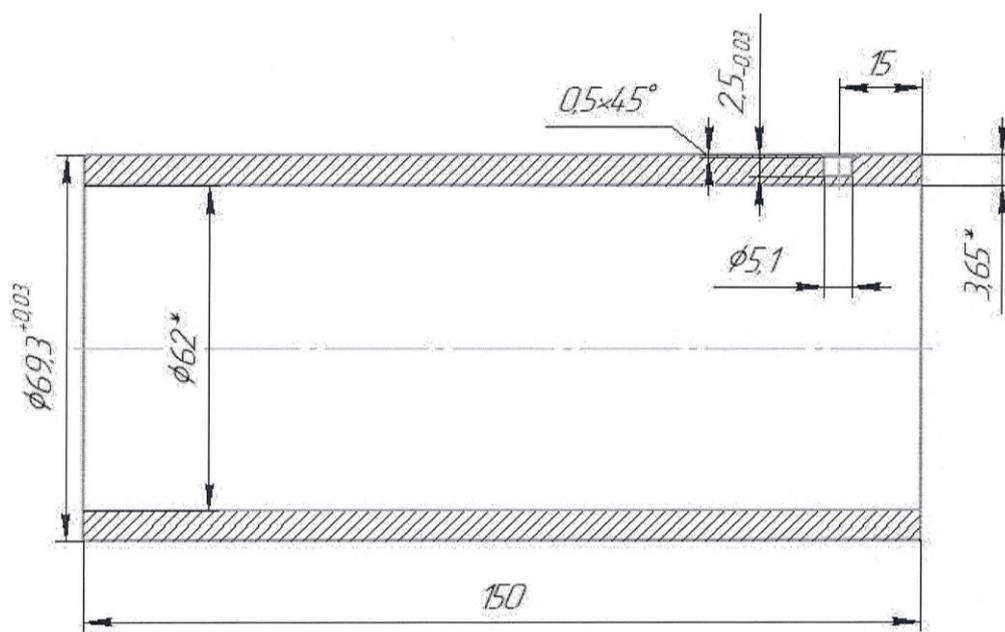


Рис.2 Образец трубы для испытаний

5.2 Заготовки для образцов вырезаются механическим способом. Внешняя поверхность трубы протачивается на станке до диаметров от 69,3 мм

5.3 В стенке трубы высверливается отверстие под датчик температуры

5.3 Не допускается испытывать образцы с заметными дефектами поверхности или случайными повреждениями.

5.4 Каждый образец должен быть замаркирован на наружной поверхности. Маркировка не должна смываться за время испытаний

6. УСЛОВИЯ ИСПЫТАНИЙ

6.1 Выбор условий испытаний проводят в соответствии с предполагаемыми условиями эксплуатации (температура нефтяной среды, температура стенок труб, скорость потока, продолжительность испытания). Данные условия испытаний задаются при помощи блока управления на испытательном циркуляционном стенде АСПО.

6.2 Испытательная среда

6.2.1 Испытательной средой служит нефтяная смесь, приготовленная из нефти и отложений АСПО

6.2.2 Предпочтительно проводить испытания на нефтяных средах, отобранных с объектов, на которых предполагается использование труб НКТ с внутренними защитными покрытиями.

6.2.3 Перед использованием испытательной среды, необходимо получить данные о содержании АСПО в нефти, ее плотности, динамической вязкости и температуре насыщения парафинами (температуре начала кристаллизации парафинов). Определение содержания АСПО проводится в соответствии с ГОСТ 11851-2018 «Нефть. Методы измерения парафинов»

7. ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЙ

7.1 Испытуемые образцы помещают в терморубашку. Далее исследуемые образцы необходимо встроить в контур испытательного циркуляционного стенда АСПО.

7.2 Емкость испытательного циркуляционного стенда заполняется испытательной нефтяной средой.

7.3 Нефтяная среда нагревается до необходимого значения. Температура нефтяной среды устанавливается с требуемыми условиями испытаний

7.4 Стенки испытательных образцов труб охлаждаются потоком хладагента, циркулирующего через ёмкость терморубашки

7.5 Необходимо осуществить пуск насосного агрегата, при этом подобрать такой режим работы, чтобы скорость потока соответствовала требованиям к условиям испытаний.

7.6 Осуществлять работу стенда в соответствии с требуемыми показателями продолжительности испытаний.

7.7 По завершении испытания осуществляется частичный слив нефтяной среды из испытательного циркуляционного стенда (для возможности извлечения испытуемых образцов)

7.8 Осуществляется определение массы слоя АСПО на внутренней поверхности испытуемого образца трубы НКТ.

7.9 Испытания согласно п. 7.1 – 7.8 проводятся для образца трубы без защитного покрытия и для образца трубы с защитным покрытием. Эффективность защитного

покрытия определяется по разности массы АСПО, образовавшихся на трубе без защитного покрытия и на трубе с защитным покрытием.

7.10 Эффективность защитного покрытия определяется по снижению массы АСПО на защитном покрытии по сравнению с трубой без покрытия.

$$\text{Эф. (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%$$

Где:

m_1 - масса АСПО, на внутренней поверхности испытуемого сегмента трубы без защитного покрытия

m_2 - масса АСПО, на внутренней поверхности испытуемого сегмента трубы с защитным покрытием.

Варьируя различные температурные и гидродинамические режимы работы установки, подбирается режим, при котором защитное покрытие будет максимально эффективно.

8. ОТЧЕТ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИСПЫТАНИЙ

Результаты испытаний оформляют отчетом, который должен содержать:

- наименование марки защитных покрытий, подвергнутых испытаниям;
- условия проведения испытаний (температура стенок труб, температура нефтяной среды, скорость потока, состав нефтяной среды, физические свойства нефтяной среды, продолжительность испытаний);
- визуальный осмотр и фотофиксация образующегося слоя АСПО на испытуемых сегментах труб;
- Значения масс образовавшихся АСПО, оценка эффективности защитных покрытий;
- Заключение о применимости защитного покрытия при заданных гидродинамических режимах потока и температурных условиях.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б



ООО «Научно-производственный центр «Самара»
 Юридический адрес: Россия, 443001, г. Самара, ул. Ульяновская/Ярмарочная, д. 52/55
 Фактический/почтовый адрес: Россия, 443022, г. Самара, Гаражный проезд, д. 3, лит. Б
 +7 (846) 952-03-23
 office@npiisamara.ru



АКТ

об использовании результатов диссертационной работы
М. В. БОГАТОВА
«ВЛИЯНИЕ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВНУТРЕННИХ
МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НАСОСНО-КОМПРЕССОРНЫХ
НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ ТРУБ НА ОБРАЗОВАНИЕ
АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ»

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы М.В. БОГАТОВА «Влияние состава, структуры и свойств внутренних многофункциональных покрытий насосно-компрессорных нефтепромысловых труб на образование асфальтосмолопарафиновых отложений» использованы в компании ООО «Научно-производственный центр «Самара» в период с 2019 по 2023 годы следующим образом:

- для разработки лабораторных циркуляционных стендов защищенными патентами РФ на полезную модель № 202556 (опубликован 24.02.2021) и положительным решением Роспатента от 12.07.2023 о выдаче патента на изобретение по заявке №2022134462/28(074924), зарегистрированной 26.12.2022;

- для создания методики «Оценка эффективности применения защитных покрытий против отложений АСПО на испытательном циркуляционном стенде», утвержденной 13.10.2022 г.;

- для сопоставления вместе с ООО «РН-БашНИПИнефть» результатов проведенных испытаний на лабораторных циркуляционных стендах внутренних многофункциональных покрытий (MPLAG 17, ГИОТЭК 110М, МК 5) насосно-компрессорных труб с результатами опытно-промысловых испытаний труб с исследуемыми покрытиями;

- для определения взаимосвязи состава, структуры и свойств внутренних многофункциональных покрытий насосно-компрессорных труб со способностью предотвращать образование асфальтосмолопарафиновых отложений;

- для рекомендаций эксплуатирующей компании НГДУ «Галаканнефть» в подборе внутренних многофункциональных покрытий насосно-компрессорных труб, противодействующих образованию асфальтосмолопарафиновых отложений.

Директор по науке, к.т.н.

П.Е. Юдин

Директор по развитию, к.х.н.

А.Г. Верёвкин

Начальник аналитического отдела, к.ф.-м.н.

С.С. Петров

ПРИЛОЖЕНИЕ В



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «РН-БАШНИПИНЕФТЬ»
(ООО «РН-БашНИПИнефть»)

Общество с ограниченной ответственностью «РН-БашНИПИнефть»
(ООО «РН-БашНИПИнефть»)
ул. Ленина, 89/1, г. Уфа, Республика Башкортостан, 450006
тел. + 7 347 262-43-40, факс + 7 347 262-41-75, E-mail: mail@bnpinpi.com.ru
ИНН 0278127289 КПП 027801001 ОГРН 1060278107780

«РН-БашНИПИнефть» «Уфимский филиал» общества
(«РН-БашНИПИнефть» УФ) (ООО «РН-БашНИПИнефть»)
Почта ул. 8 6/1 346 г. Башкортостан Республикасы, 450006
тел. + 7 347 262-43-40, факс + 7 347 262-41-75, E-mail: mail@bnpinpi.com.ru
ИНН 0278127289 КПП 027801001 ОГРН 1060278107780

УТВЕРЖДАЮ
Начальник управления
сопровождения эксплуатации
трубопроводов
«РН-БашНИПИнефть»
Валиахметов Р.И.
2023 г.



СПРАВКА

**об использовании результатов диссертационной работы М.В. Богатова
«ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВНУТРЕННИХ
МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НАСОСНО-КОМПРЕССОРНЫХ
НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ ТРУБ НА ОБРАЗОВАНИЕ
АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ»**

На протяжении 2021-2022 годов ООО «РН-БашНИПИнефть» выполнялись работы по формированию «Схемы испытаний НКТ с покрытиями для применения на кластерах месторождений Компании», целью которых была оценка целесообразности перехода от опытно-промышленных испытаний (ОПИ) на лабораторные (стендовые) исследования для сокращения времени принятия решения о возможности эффективного применения предлагаемых покрытий. В рамках НИОКР проводились испытания различных типов внутренних покрытий НКТ, по результатам которых в январе 2023 года в Компании было принято решение о переходе на лабораторные испытания (без проведения ОПИ). Методологически проведенные стендовые испытания базировались на выводах, сделанных в диссертации Богатова М.В., а испытания в рамках договора № В707422/1063Д от 03.10.2022г. между ООО «РН-БашНИПИнефть» и ООО «НПЦ Самара» непосредственно проводились на лабораторном циркуляционном стенде (Патент РФ на полезную модель №202556).

Начальник отдела
моделирования и
оптимизации трубопроводов

 Виноградов П.В.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Форма № 01 ИЗ-2014

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(РОСПАТЕНТ)**

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993. Телефон (8-499) 240-60-15. Факс (8-495) 531-63-18

На № - от -

Наш № 2022134462/28(074924)

*При перетиске просим ссылаться на номер заявки***Исходящая корреспонденция от****12.07.2023**

управляющему ООО "Научно-производственный
центр "Самара" А.В. Максимуку
Гаражный пр-д, 3, литера Е
г. Самара
Самарская обл.
443022

РЕШЕНИЕ**о выдаче патента на изобретение**

(21) Заявка № 2022134462/28(074924)

(22) Дата подачи заявки 26.12.2022

В результате экспертизы заявки на изобретение по существу установлено, что заявленное изобретение относится к объектам патентных прав, соответствует условиям патентоспособности, сущность заявленного изобретения (изобретений) в документах заявки раскрыта с полнотой, достаточной для осуществления изобретения (изобретений)*, в связи с чем принято решение о выдаче патента на изобретение.

Заключение по результатам экспертизы прилагается.

Приложение: на 7 л. в 1 экз.

Начальник Управления
организации
предоставления
государственных услуг

Документ подписан электронной подписью
Сведения о сертификате ЭП
Сертификат
039AA693000AAF80874ECSA83C664A50CA7
Владелец Травников
Дмитрий Владимирович
Срок действия с 08.09.2022 по 08.09.2023

Д. В. Травников



*Проверка достаточности раскрытия сущности заявленного изобретения проводится по заявкам на изобретения, поданным после 01.10.2014.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРТИЗЫ

(21) Заявка № 2022134462/28(074924) (22) Дата подачи заявки 26.12.2022
(24) Дата начала отсчета срока действия патента 26.12.2022

ПРИОРИТЕТ УСТАНОВЛЕН ПО ДАТЕ

(22) подачи заявки 26.12.2022

(72) Автор(ы) Максимук Андрей Викторович, Юдин Павел Евгеньевич, Веревкин Александр Григорьевич, Желдак Максим Владимирович, Богатов Максим Валерьевич, Берков Денис Валентинович, Крысина Дарья Александровна, Вязгин Денис Сергеевич, Иванов Алексей Валерьевич, RU

(73) Патентообладатель(и) Общество с ограниченной ответственностью "Научно-производственный центр "Самара", RU

(54) Название изобретения ЛАБОРАТОРНЫЙ ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ СТЕНД ДЛЯ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ УСЛОВИЙ ВНУТРИ ПОГРУЖЕННОЙ В НЕФТЯНУЮ СКВАЖИНУ КОЛОННЫ НАСОСНО-КОМПРЕССОРНЫХ ТРУБ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ПРОТИВОДЕЙСТВИЯ КОРРОЗИИ И СЕДИМЕНТАЦИИ

(см. на обороте)

01	1	282807
----	---	--------

ВНИМАНИЕ! С целью исключения ошибок просьба проверить сведения, приведенные в заключении, т.к. они без изменения будут внесены в Государственный реестр изобретений Российской Федерации, и незамедлительно сообщить об обнаруженных ошибках.

Адрес для переписки с патентообладателем или его представителем, который будет опубликован в официальном бюллетене

указан на лицевой стороне бланка решения

Адрес для направления патента

указан на лицевой стороне бланка решения

В результате экспертизы заявки по существу, проведенной в соответствии со статьей 1386 и пунктом 1 статьи 1387 Гражданского кодекса Российской Федерации, введенного в действие Федеральным законом от 12 марта 2014 г. № 35-ФЗ (далее - Кодекс), в отношении первоначальной формулы изобретения установлено соответствие заявленного изобретения требованиям статьи 1349 Кодекса, условиям патентоспособности, установленным статьей 1350 Кодекса, и соответствие документов заявки требованию достаточности раскрытия сущности изобретения, установленному пунктом 2 статьи 1375 Кодекса.

Формула изобретения приведена на странице(ах) 3-4.

Примечание.

В формуле изобретения расшифрована аббревиатура в соответствии с описанием.

(21) 2022134462/28

(51) МПК

G01N 13/00 (2006.01)

G01N 17/00 (2006.01)

(57)

Лабораторный испытательный стенд для воспроизведения эксплуатационных условий внутри погруженной в нефтяную скважину колонны насосно-компрессорных труб (НКТ) при испытаниях различных методов противодействия коррозии и седиментации содержащая в своей основе замкнутый гидравлический контур для нагрева и циркуляции идентичной добываемым из нефтяных пластов водонефтяным смесям испытательной среды, в который включена испытательная секция, состоящая из четырех съемных вертикальных параллельных коаксиальных конструкций типа «труба в трубе», в которых внутренняя труба является испытательным образцом в виде сегмента НКТ, омываемого изнутри циркулирующей средой, а внешняя труба является охлаждающей рубашкой и образует межтрубный зазор, по которому циркулирует хладагент, охлаждая внутренние стенки сегментов НКТ и провоцируя выпадение асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО) из испытательной среды с возможностью контроля температурных условий выпадения отложений в реальном времени за счет наличия в каждой рубашке охлаждения сквозного отверстия, соосно располагаемого при сборке образца и рубашки с высверленным в образце глухом отверстием и монтажом внутрь получившегося посадочного места термодатчиков, отличающийся тем, что съемные коаксиальные конструкции взаиморасположены относительно друг друга в испытательной секции так, что потоки испытательной среды, протекающие через каждый сегмент

НКТ, преодолевают одинаковое расстояние от общей точки входа в испытательную секцию до общей точки выхода из нее, обеспечивая единообразие гидродинамических условий в каждом испытательном патрубке, кроме того в систему подвода хладагента от емкости с хладагентом и криостатом к охлаждающим рубашкам испытательных секций включен электромагнитный распределительный коллектор, регулирующий подачу хладагента в охлаждающую рубашку каждого отдельного патрубка для обеспечения равенства температурных условий охлаждения стенок вне зависимости от того как происходит осаждение АСПО в каждом патрубке; управление коллектором осуществляется дистанционно и автоматически посредством обратной связи от сигналов с термодатчиков в стенке каждого образца, поступающих на терминал управления стендом и оттуда по проводной связи управляющими каждым электромагнитным клапаном коллектора.

(56) RU 202556 U1, 24.02.2021;

RU 90567 U1, 10.01.2010;

RU 136187 U1, 27.12.2013;

RU 2013153449 A, 10.06.2015.

При публикации будут использованы описание и чертежи в первоначальной редакции заявителя.

Приложения:

1. Разъяснения о порядке уплаты патентных пошлин на 2 л. в 1 экз.
2. Отчёт об информационном поиске на 1 л. в 1 экз.
3. Реферат, скорректированный экспертизой, на 1 л. в 1 экз.

Электронный охраняемый документ (патент или свидетельство) будет доступен по нижеуказанной ссылке после регистрации объекта интеллектуальной собственности в соответствующем государственном реестре:

<https://fips.ru/EGD/59f2ebc2-2969-4f7f-b1f8-280b1a5d87b9>

Для доступа следует:

° если ссылка получена на бумажном носителе, ввести ссылку вручную с использованием клавиатуры в адресную строку интернет-браузера и инициировать клавишу «Ввод»;

° если ссылка получена в электронной форме, инициировать ссылку указателем мыши либо скопировать ее, вставить в адресную строку интернет-браузера и инициировать клавишу «Ввод».

Государственный
эксперт по
интеллектуальной
собственности I
категории отдела
измерительной техники
и информационных
технологий ФИПС

Документ подписан электронной подписью
Сведения о сертификате ЭП
Сертификат
03C16B7D00A9AF3B964B09C465D615C35A
Владелец Плеханова
Наталья Александровна
Срок действия с 14.02.2023 по 14.02.2024

Н. А. Плеханова
8(499)240-61-58