

УДК 622.276

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ФАКТОРЫ ИНТЕНСИВНОСТИ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

Коробов Григорий Юрьевич¹,
korobovgrigory@yandex.ru

Парфенов Дмитрий Викторович¹,
parfenovd.r@mail.ru

Нгуен Ван Тханг¹,
thangluongsp92@gmail.com

¹ Санкт-Петербургский горный университет,
Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия Васильевского острова, 2.

Актуальность работы обусловлена недостаточной изученностью процесса образования отложений парафина на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования. Исследовательский опыт показал противоречивые результаты, что указывает на отсутствие общепринятой теории, описывающей процесс образования парафиновых отложений и влияние различных факторов на интенсивность их формирования. При этом свойства отложений парафина существенно зависят от условий протекания процесса их образования. Соответственно, более точное понимание принципов формирования отложений позволяет прогнозировать их рост и подбирать эффективные способы борьбы с данным осложнением.

Цель: рассмотреть основные механизмы образования отложений парафина, а также провести анализ результатов предшествующих работ, посвященных исследованию факторов интенсивности их формирования.

Объекты: процесс образования парафиновых отложений на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования и факторы интенсивности их формирования.

Методы: выполнение литературного обзора и проработка публикаций в рецензируемых изданиях; анализ, сопоставление результатов предшествующих исследований.

Результаты. Описаны основные механизмы образования отложений парафина на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования, такие как: молекулярная диффузия, сдвиговое воздействие, гравитационное осаждение, броуновское движение и термодиффузия. Представлен обзор предшествующих исследований, посвященных оценке вклада указанных механизмов в процесс образования отложений парафина и изучению влияния факторов интенсивности их формирования, таких как: обводненность продукции, режим и скорость потока, газосодержание, компонентный состав нефти и свойства материалов, из которых изготовлено оборудование. Проведенный анализ позволил выявить противоречивые результаты и зависимости, что подтверждает необходимость дальнейшего изучения принципов образования парафиновых отложений на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования.

Ключевые слова:

Асфальтосмолопарафиновые отложения, механизмы образования отложений парафина, молекулярная диффузия, факторы интенсивности образования асфальтосмолопарафиновых отложений.

Введение

Асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) встречаются на всех этапах добычи и транспортировки нефти: в продуктивном пласте, в добывающих скважинах, в выкидных линиях, в трубопроводах и в резервуарах. Формирование твердых органических отложений в призабойной зоне пласта ухудшает фильтрационно-емкостные свойства. Образование на внутренней поверхности лифтовых труб и трубопроводов приводит к уменьшению живого сечения, соответственно, к снижению продуктивности скважины и пропускной способности трубопровода. Осаждение твердых частиц парафина в резервуарах хранения продукции способствует потере полезного объема. Таким образом, АСПО может негативно сказываться на потоке нефти вплоть до нефтеперерабатывающих заводов.

С целью предупреждения нежелательных последствий образования АСПО на сегодняшний день применяются механические, тепловые, микробиологические, химические, физические и технологические методы предотвращения и удаления твердых органиче-

ских отложений [1, 2]. При этом знание состава АСПО имеет практическое значение при выборе оптимального способа борьбы с отложениями.

В зависимости от содержания органических составляющих (С, А, П – доля содержания смол, асфальтенов, парафинов, соответственно) выделяют три типа АСПО:

- парафиновые отложения (при $P/(C+A) > 1,1$);
- асфальтеновые отложения (при $P/(C+A) < 0,9$);
- смешанные отложения (при $P/(C+A) \approx 1$) [3].

Наиболее частой и серьезной является проблема образования отложений парафинового типа, когда твердые частицы парафина играют ключевую роль при формировании АСПО. Исходя из этого, особое внимание уделяется изучению процесса образования именно парафиновых АСПО, которые в настоящей работе также обозначаются как парафиновые отложения.

Формирование парафиновых отложений представляет собой сложное явление, включающее в себя протекание различных процессов. При этом принципы образования отложений в пласте и на внутренней по-

верхности трубопроводов и насосно-компрессорных труб существенно различаются в силу различия гидродинамических и термобарических условий.

В настоящей работе рассматривается процесс формирования отложений парафина на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования. Для исследования данного явления применяются различные методики, наиболее распространенными из которых являются метод «холодного стержня» и метод циркуляции. Принципиальная схема циркуляционной установки включает в себя два замкнутых контура потока. В первом циркулирует исследуемая нефть, которая нагревается в резервуаре до требуемой температуры. Второй контур предназначен для охлаждающей жидкости, которая имитирует охлаждение внутренних стенок нефтепромыслового оборудования. Подробнее указанные методики рассмотрены в работе [4].

Процесс образования отложений парафина

Двумя основными условиями возникновения парафиновых АСПО можно назвать:

- присутствие в добываемой продукции асфальтосмолопарафиновых веществ, способных к осаждению;
- снижение температуры потока ниже температуры насыщения нефти парафином, при которой появляются первые кристаллы парафина (образование твердых частиц приводит к помутнению жидкости, поэтому также применяется термин «температура помутнения») [5].

При этом образование парафиновых АСПО на поверхности нефтепромыслового оборудования представляет собой сложное явление, протекание которого связано с различными физическими процессами. В зависимости от принципа формирования отложений выделяют:

- осадочно-объемную теорию, согласно которой кристаллы парафина образуются в объеме потока и постепенно оседают на внутренней поверхности оборудования;
- кристаллизационно-поверхностную теорию, согласно которой кристаллизация парафина происходит непосредственно на поверхности оборудования;
- смешанный принцип возникновения парафиновых АСПО [6, 7].

В рамках существующих теорий образования парафиновых отложений процесс их формирования можно разделить на несколько этапов:

- 1) кристаллизация парафина;
- 2) гелеобразование;
- 3) рост и старение отложений [8–12].

Кристаллизация парафина

Процесс кристаллизации парафина протекает согласно общей теории кристаллизации и включает в себя следующие стадии: зародышеобразование, рост кристаллов парафина и их агломерация. При снижении температуры нефти ниже значения температуры помутнения начинается процесс образования ядер – зародышеобразование. В процессе охлаждения пото-

ка движение молекул парафина все больше ограничивается межмолекулярными силами, и кинетической энергии молекул становится недостаточно для их свободного перемещения [13]. Молекулы парафина, сцепляясь и отделяясь, постепенно образуют кластеры, которые со временем становятся стабильными и достигают критических размеров [9]. Зародышами кристаллов парафина также могут служить механические примеси, присутствующие в потоке: мельчайшие частицы породы коллектора [14] и продуктов коррозии оборудования. Наличие стабильного ядра является главным условием начала стадии роста – присоединения новых молекул парафина и увеличения размера кристалла [12].

Парафиновые компоненты нефти принято делить на два типа: макрокристаллические и микрокристаллические. Молекулы первых в основном имеют прямую цепь, обладают низкой молекулярной массой и кристаллизуются в форме игл и пластинок [15]. Ко вторым относятся молекулы парафина разветвленного или циклического строения, с более высоким углеродным числом, и они кристаллизуются при более высокой температуре в виде мелких компактных кристаллов [10, 16]. Различие характеристик и морфологии кристаллов приводит к различию в поведении частиц парафина в потоке жидкости и в процессе образования отложений.

Кристаллы парафина обладают сильным взаимодействием, и дальнейшая агломерация приводит к возникновению трехмерной структурной сетки [8].

Гелеобразование

Образовавшиеся объемные структуры парафина способны захватывать некоторое количество нефти, воды, механических примесей [17], что приводит к образованию поровой среды. Значительная часть исследований [8, 12, 18, 19] указывает, что из-за большого содержания в ней нефти первоначально образовавшийся слой отложений представляет собой гелеобразную массу.

На сегодняшний день большая часть научного сообщества придерживается смешанного принципа возникновения парафиновых отложений, поскольку накопление твердых частиц парафина на поверхности нефтепромыслового оборудования обуславливается совокупностью различных физических процессов. Данные процессы принято называть механизмом образования отложений. К общепринятым механизмам, влияющим на образование парафиновых отложений на поверхности нефтепромыслового оборудования, относятся: молекулярная диффузия, термодиффузия, гравитационное осаждение, броуновское движение, сдвиговые воздействия и механизм гелеобразования.

Молекулярная диффузия

При течении нефти по трубопроводу или в скважине по колонне подъемных труб происходит теплообмен между нефтью и окружающей средой, что приводит к возникновению радиального температурного градиента в потоке нефти – температура жидкости в центре выше по сравнению с температурой около

стенок труб [9, 20]. При этом в зонах потока нефти, где температура снижается до температуры помутнения, начинается кристаллизация парафина. Снижение растворимости парафина около стенок труб приводит к возникновению радиального градиента концентрации растворенного парафина [21, 22]. Возникающее нарушение равновесия системы способствует переносу еще растворенного парафина к внутренней поверхности труб. На рис. 1 схематично представлен принцип молекулярной диффузии при образовании отложений парафина. Авторы работ [23–26] указы-

вают на то, что радиальный температурный градиент возникает только в вязком ламинарном подслое, который существует вблизи поверхности труб независимо от режима потока жидкости. Таким образом, молекулярная диффузия происходит только в пристеночном подслое. Стоит отметить, что не все молекулы растворенного парафина в дальнейшем участвуют в увеличении размера отложений. Некоторая их часть продолжает диффундировать в существующие уже отложения, что соответствует процессу старения, описанному ниже в настоящей работе.

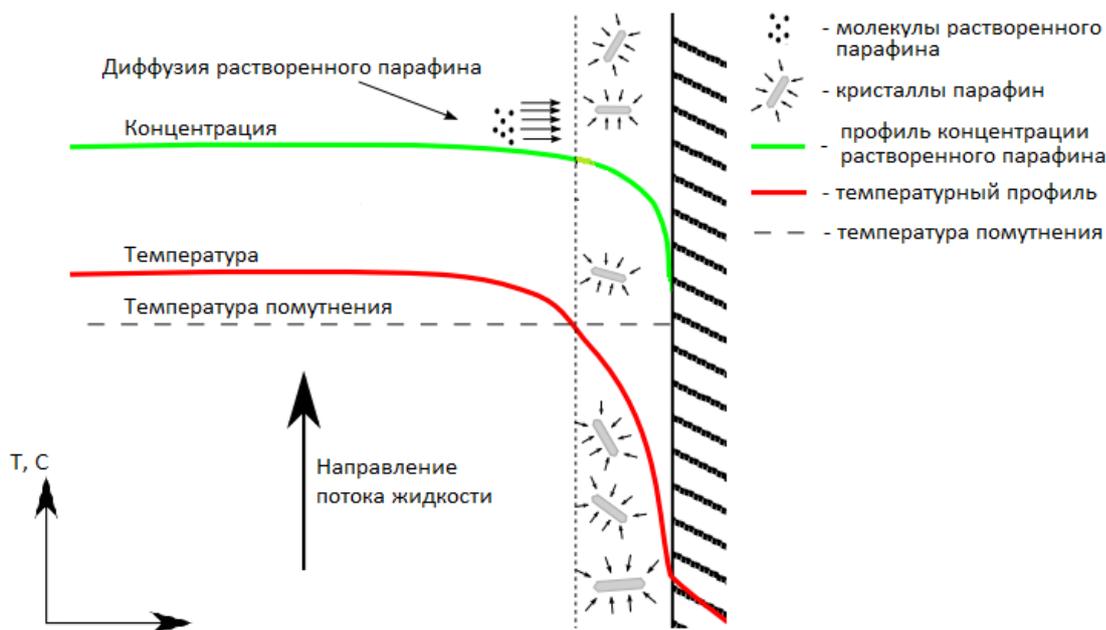


Рис. 1. Принцип переноса растворенного парафина при наличии радиального температурного градиента [13]
Fig. 1. Principle of transport of dissolved paraffin in the presence of a radial temperature gradient [13]

Исследованию влияния температурного градиента на процесс образования отложений парафина посвящено большое количество научных трудов. При этом основными параметрами, позволяющими оценить зависимость интенсивности формирования отложений, являются значения температуры потока нефти и охлаждающей жидкости, имитирующей охлаждение внутренних стенок нефтепромыслового оборудования.

В работах [27–34] представлены исследования влияния температуры охлаждающей жидкости на интенсивность образования отложений парафина, проведенных на циркуляционных установках. Результаты показали, что снижение температуры стенок при неизменной температуре потока приводит к увеличению интенсивности формирования отложений. При этом в работе [29] указывается, что конечная толщина отложений увеличивается при уменьшении температуры охлаждающей жидкости независимо от соотношения температуры нефти в потоке и точки помутнения. Аналогичные исследования были проведены в работе [8]. Однако, согласно полученным данным, толщина парафиновых отложений была больше в случае более высокой температуры стенки, что противоречит выводам, сделанным в работах, указанных выше. Авторы связывают данное несоответствие с

тем, что при более низкой температуре охлаждающей жидкости значительное повышение вязкости нефти вблизи стенки может привести к следующему: увеличение напряжения сдвига на границе раздела жидкость–отложение и, соответственно, усиление эффекта сдвигового удаления, который будет рассмотрен далее в настоящей работе; снижение коэффициента молекулярной диффузии. Сочетание данных факторов в итоге может привести к уменьшению толщины отложений, несмотря на увеличение тепловой движущей силы.

Таким образом, результаты большинства исследований влияния температуры охлаждающей жидкости подтвердили тот факт, что при увеличении тепловой движущей силы усиливается эффект молекулярной диффузии, способствующий переносу молекул растворенного парафина в область потока с температурой ниже точки помутнения.

В большинстве научных работ именно тепловая движущая сила, определяемая разницей температур потока продукции и охлаждающей жидкости, считается ключевым параметром для прогнозирования изменения толщины отложений [35]. Однако исследования, в которых температурный градиент регулировался температурой нефти при постоянной темпера-

туре стенок, показали противоречивые результаты. Согласно экспериментальным данным [31, 35–39] количество отложений парафина было меньше при более высокой тепловой движущей силе, в то время как авторы работ [27, 34, 40] указывают на прямую зависимость толщины отложений от температуры нефти в потоке. Стоит отметить, что результаты аналогичных исследований [8] указывают на необходимость учитывать значение температуры насыщения нефти парафином. Авторы утверждают, что толщина парафиновых отложений растет с увеличением температуры нефти в потоке в случае, когда ее значения ниже температуры помутнения. Причиной этому обозначается увеличение тепловой движущей силы, которая повышает потенциал образования большего количества парафиновых отложений. При этом количество отложений парафина уменьшается с увеличением температуры нефти в случае, когда ее значение выше температуры помутнения. Данное наблюдение объясняется тем, что при температуре нефти выше точки помутнения в потоке отсутствуют твердые частицы парафина, которые могли бы участвовать в процессе образования отложений.

Встречающиеся в литературе расхождения результатов исследований привели к необходимости поиска других параметров и зависимостей, которые лучше описывают влияние температурных условий на процесс образования парафиновых отложений.

Авторы работы [31] предлагают аналитический подход, согласно которому ключевую роль при прогнозировании интенсивности образования отложений парафина играет не тепловая, а массовая движущая сила. С данной целью вводится характеристический массовый поток, учитывающий соотношение температуры нефти в потоке и соответствующее значение концентрации растворенного парафина. Другими словами, предложенный метод позволяет учитывать форму кривой растворимости парафина. Исходя из этого, различие в поведении кривых растворимости разных нефтей может быть использовано для обоснования противоречащих друг другу результатов исследования процесса образования парафиновых отложений в зависимости от температурных условий [33, 35, 36]. Стоит также отметить, что результаты исследований модельных нефтей и сырой нефти могут существенно различаться вследствие отличий в форме кривых растворимости парафина [31].

С другой стороны, авторы работы [41] указывают на то, что в исследовании [31] при обосновании выбора массовой движущей силы не были разграничены ситуации «холодного потока», когда температура нефти в потоке меньше точки помутнения, и «горячего потока», когда температура продукции выше температуры насыщения парафином. Также в работе [41] обозначается необходимость учитывать теплоизоляционный эффект образовавшихся отложений и рассматривать температурные условия по пяти точкам значения температуры: температура охлаждающей жидкости, значения температуры стенки с внешней и внутренней стороны, температура на границе раздела нефть–отложения, температура нефти в потоке.

В работе [34] была исследована интенсивность образования отложений парафина в случае равенства температурного градиента при различных значениях температуры охлаждающей жидкости. Результаты показали, что при равных тепловых движущих силах значения толщины отложений практически совпадают. Исходя из этого авторы сделали вывод, что при исследовании процесса формирования отложений парафина особое внимание стоит обращать именно на тепловую движущую силу, а не на температуру нефти или окружающей среды отдельно. Однако авторы работы [38], наоборот, указывают, что количество отложений парафина зависит не только от общей тепловой движущей силы, но и непосредственно от самих значений температуры продукции и окружающей среды.

Согласно экспериментальным данным [42] процесс отложений парафина не происходит при нулевом температурном градиенте, что подтверждает ключевую роль молекулярной диффузии как механизма образования отложений парафина. Однако результаты экспериментов, проведенных в работе [21] на циркуляционной установке при нулевой и отрицательной разнице между температурой нефти в потоке и охлаждающей жидкости, подтвердили возможность образования отложений в условиях отсутствия положительного температурного градиента. Авторы работы [26] не исключают вклад молекулярной диффузии в процесс образования отложений, а только указывают на необходимость учитывать в расчетных моделях и другие механизмы образования отложений. Также в работе [19] указывается, что молекулярная диффузия является одним из механизмов образования отложений парафина, преобладающих при более высокой разнице между температурой нефти в потоке и холодной поверхностью оборудования.

Анализ научной литературы показал отсутствие общепринятой теории, описывающей влияние температурного градиента на процесс образования парафиновых отложений. Обобщая результаты всех рассмотренных работ, можно заключить, что при исследовании данного фактора необходимо учитывать:

- значения температуры нефти в потоке и окружающей среде относительно температуры помутнения;
- тепловую движущую силу;
- форму кривой растворимости парафина;
- теплоизоляционный эффект отложений (температура на границе раздела нефть–отложения).

Тем не менее, несмотря на противоречивые друг другу выводы исследований о влиянии температурных условий на процесс формирования отложений парафина, можно уверенно констатировать, что молекулярная диффузия является одним из важнейших механизмов образования АСПО.

Сдвиговые воздействия

При рассмотрении механизмов образования отложений принято учитывать два основных эффекта, связанных с переносом кристаллов парафина: сдвиговое удаление и сдвиговая дисперсия.

Сдвиговое удаление подразумевает отрыв кристаллов парафина или отслаивание части от уже образовавшихся отложений при условии, когда напряжение сдвига поверхности превышает структурную прочность отложений [25]. Данный эффект учитывается во многих расчетных моделях [43, 44], а также оказывает существенное влияние на процесс образования отложений парафина [45–47].

В зонах прямолинейного ламинарного течения основной силой, действующей на твердые частицы, является сила сопротивления, направленная вдоль линий тока. Данная сила способствует переносу частиц в направлении движения жидкости со скоростью, стремящейся к скорости потока [48]. При этом взвешенные частицы могут подвергаться и боковому перемещению за счет совокупности подъемных сил, эффект которых при изучении механизмов образования отложений парафина обозначается сдвиговой дисперсией.

На сегодняшний день боковой перенос твердых частиц в прямолинейном потоке жидкости объясняется подъемной силой инерции, эффектом Магнуса, силой Саффмана, эффектом наличия стенки и др. Проблема описания латерального смещения частиц состоит в том, чтобы из числа существующих сил учесть те, влияние которых в конкретных условиях существенно – по сравнению с инерционной подъемной силой и силой, создаваемой наличием стенки, вклад подъемных сил Магнуса и Саффмана обычно незначителен и может не учитываться [48, 49].

В потоке жидкости с параболическим профилем скорости величина сдвига на каждой из сторон взвешенной сферической частицы различна. Соответственно, из-за возникающих инерционных эффектов жидкости появляется подъемная сила, способствующая смещению частицы в зону пониженного давления – по направлению к стенке трубы [49]. Однако в исследованиях поперечного перемещения сферических частиц в пристеночных слоях потока [50] указывается тот факт, что направление действия данной подъемной силы зависит от соотношения скорости частицы и жидкости. Исходя из этого, инерционная подъемная сила, вызванная градиентом сдвига, может заставить частицу двигаться в любом направлении, как к стенке, так и к центральной оси потока. Движение частицы вблизи стенки способствует сужению проточного пространства между ней и поверхностью канала, что приводит к ускорению потока жидкости в области между частицей и центральной осью потока. Соответственно, возникает подъемная сила, направленная к центру потока [49].

Таким образом, при движении частиц в потоке действие описанных сил меняется: когда частица смещается близко к центральной оси потока, преобладает подъемная сила, вызванная градиентом сдвига. Однако, когда частица мигрирует ближе к стенке, доминирующей является подъемная сила, вызванная эффектом стенки. На рис. 2 схематично представлены поперечные силы, действующие на кристалл парафина в пристеночном слое потока.



Рис. 2. Силы, действующие на кристалл парафина в потоке и способствующие его боковому перемещению

Fig. 2. Forces acting on a paraffin crystal in the flow and contributing to its lateral movement

Исследование [19] является одной из первых работ, посвященных изучению сдвиговой дисперсии как механизма образования отложений парафина. Автор считает, что боковое смещение частиц происходит вследствие взаимного влияния кристаллов парафина, вращающихся из-за градиента сдвига. Вращающаяся частица придает круговое движение слою жидкости, прилегающему к ней, в связи с силами вязкости. Данная область жидкости может оказывать влияние на соседние частицы и, при условии их высокой концентрации, способствовать многочисленным взаимодействиям и переносу частиц. При этом авторы работы [13] отмечают, что описанные возмущения способствуют радиальному переносу твердых частиц в направлении уменьшения концентрации. Соответственно, согласно общему представлению о процессе образования отложений парафина, данная самопроизвольная диффузия приводит к миграции частиц от стенки. Однако авторы считают, что со временем концентрация взвешенных частиц в потоке может стать достаточно большой, и градиент сдвига приведет к переносу в направлении стенки.

Стоит отметить, что указанные выше принципы движения частиц в потоке жидкости применимы только для объектов сферической формы. Поскольку кристаллы парафина обладают сложной структурой, перенос частиц потоком жидкости в данном случае не может быть точно определен гидродинамическими расчетами. В связи с этим вклад сдвигового воздействия оценивается путем вычета влияния на процесс образования отложений парафина механизма молекулярной диффузии, эффект которого может быть расчитан при проведении экспериментов [8, 13, 51].

В работах [28, 52] указывается, что вклад сдвиговой дисперсии может увеличиваться и оказывать ощутимое влияние на процесс образования отложений при уменьшении тепловой движущей силы, когда скорость молекулярной диффузии снижается. Экспериментальные данные, полученные в исследованиях [8, 53], также показали необходимость учитывать сдвиговые воздействия при рассмотрении процесса образования отложений парафина. С другой стороны, авторы работы [54] придерживаются мнения, что

сдвиговая дисперсия, наоборот, приводит к переносу кристаллов парафина в направлении центра потока, но при этом обозначают турбофорез и турбулентную диффузию как потенциальные механизмы при турбулентном режиме течения. Экспериментальные же данные, полученные авторами работы [42], показывают отсутствие влияния сдвиговой дисперсии на процесс формирования отложений парафина.

Сдвиговое воздействие является одним из основных механизмов формирования отложений парафина, который может внести существенный вклад в процесс их образования, помимо молекулярной диффузии. Однако несферическая форма кристаллов парафина и сложность в описании их движения в потоке затрудняют оценку влияния данного механизма.

Гравитационное осаждение

Различие в плотностях кристаллизованного парафина и нефти способствует склонности кристаллов парафина к осаждению под действием силы тяжести. Осаждение является потенциально возможным механизмом образования отложений парафина на нижней части трубопровода или на дне резервуара, но не в вертикальных добывающих скважинах [24, 55].

Результаты лабораторных испытаний, представленные в работе [19], показали, что ориентация потока нефти (горизонтальная и вертикальная) не влияет на интенсивность образования отложений парафина. Авторы считают, что эффект осаждения может присутствовать только из-за повторного диспергирования вследствие сдвиговых воздействий. При этом в исследовании [28] было отмечено, что эффект осаждения под действием силы тяжести ощущался, когда тестовая секция циркуляционной установки переключалась с горизонтального потока на наклонный. В работе [21] также косвенно подтверждается вклад гравитационного осаждения частиц парафина – отложения располагались в основном в нижней части трубы.

Таким образом, гравитационное осаждение частиц парафина в значительно меньшей степени может влиять на процесс образования парафиновых отложений, чем молекулярная диффузия и сдвиговое воздействие.

Броуновское движение

Мелкие кристаллы парафина, взвешенные в объеме потока, могут сталкиваться с термически взволнованными молекулами нефти. В результате этих столкновений возникает случайное броуновское движение твердых частиц парафина, которое суммарно может способствовать их переносу в направлении холодной поверхности оборудования [26]. Однако вклад броуновской диффузии в процесс образования отложений на сегодняшний день остается плохо изученным ввиду отсутствия достаточного количества результатов экспериментальных исследований.

Основным фактором, влияющим на эффект броуновского движения при образовании отложений, является радиальный градиент концентрации кристаллов парафина, при этом перенос частиц происходит в направлении уменьшения концентрации [9]. Авторы работы [56], основываясь на том, что процесс образо-

вания отложений подразумевает повышенную концентрацию твердых частиц парафина у холодной поверхности, указывают на обратный эффект броуновского движения – перенос кристаллов парафина к центру потока. Однако в работе [55] указывается тот факт, что в случае прилипания кристаллов парафина к слою отложений концентрация твердых частиц, взвешенных в жидкости, в максимальной близости к поверхности будет стремиться к нулю. В случае ламинарного потока данное явление будет способствовать увеличению интенсивности образования отложений. При турбулентном режиме профиль концентрации будет иметь изгиб с максимальным значением в зоне ламинарного подслоя. Соответственно, перенос кристаллов парафина будет происходить как в направлении стенки, так и в направлении центра потока.

Термодиффузия

Механизмом образования отложений парафина, связанным с температурным градиентом, является термодиффузия, или эффект Соре. Однако стоит отметить, что молекулярная диффузия в большей степени является концентрационной диффузией, а термодиффузия основана на массовом разделении, вызванном радиальным градиентом температуры внутри трубопровода или колонны подъемных труб. При термодиффузии более крупные молекулы перемещаются в области с пониженной температурой, а мелкие – в более теплые зоны [9, 21, 26]. Некоторые авторы [57] учитывают эффект термодиффузии, в то время как значительная часть пренебрегает данным механизмом.

Авторы работы [54] также отмечают возможность влияния на перенос кристаллов парафина термофореза. Данный термодинамический эффект заключается в переносе твердых частиц в температурном градиенте от горячей области к холодной и в основном наблюдается в системе «газ – твердые частицы», но и в некоторых системах «жидкость – твердые частицы».

Механизм гелеобразования

Механизм гелеобразования как таковой упоминается только в работах [22, 58, 59] и в большей степени описывает общий принцип образования отложений парафина. В пристеночных слоях, где температура ниже точки помутнения, образовавшиеся трехмерные сетки парафина могут обладать высокой структурной прочностью. В случае, когда напряжение сдвига поверхности будет ниже объемной прочности граничного слоя потока нефти, он может прилипнуть к поверхности трубы и образовать первоначальный гелеобразный слой.

Процессы, лежащие в основе рассмотренных механизмов образования отложений парафина, позволяют поделить их на две группы. Сдвиговые воздействия, броуновское движение и гравитационное осаждение затрагивают кристаллы парафина или уже образовавшиеся отложения, а молекулярная диффузия и термодиффузия способствуют перераспределению растворенных молекул парафина.

На сегодняшний день большая часть научных работ указывает на то, что молекулярная диффузия вносит основной вклад в процесс образования отложений парафина. При этом многие модели не учитывают термодиффузию, эффект гравитационного осаждения, броуновское движение, поскольку их влияние считается несущественным. Однако в последнее время все больше внимания уделяется изучению всех потенциальных механизмов и вопросу пересмотра их вклада в процесс образования отложений парафина.

Старение отложений парафина

Исследования, представленные в работе [60], показали, что содержание парафина в отложениях и их плотность увеличиваются со временем. Авторы описали первоначально возникнувший гелеобразный слой как поровую среду, содержащую в себе большое количество нефти. За счет образования твердой фазы

захваченная нефть освобождается от некоторых более тяжелых углеводородов по сравнению с основным объемом нефти. Минимальное углеродное число этих углеводородов называется критическим углеродным числом [12]. Таким образом, в гелеобразном слое доля растворенных молекул с числом атомов углерода выше критического числа уменьшается, что приводит к диффузии молекул растворенного парафина в гелеобразное отложение и встречной диффузии депарафинизированной нефти (рис. 3). Данное явление, приводящее к затвердеванию отложений и изменению их состава, называется старением [8, 12, 18, 19]. Экспериментальные данные, полученные методом «холодного стержня» в работе [61] и на циркуляционной установке в исследовании [60], подтвердили зависимость процесса старения от температурного градиента и скорости потока.

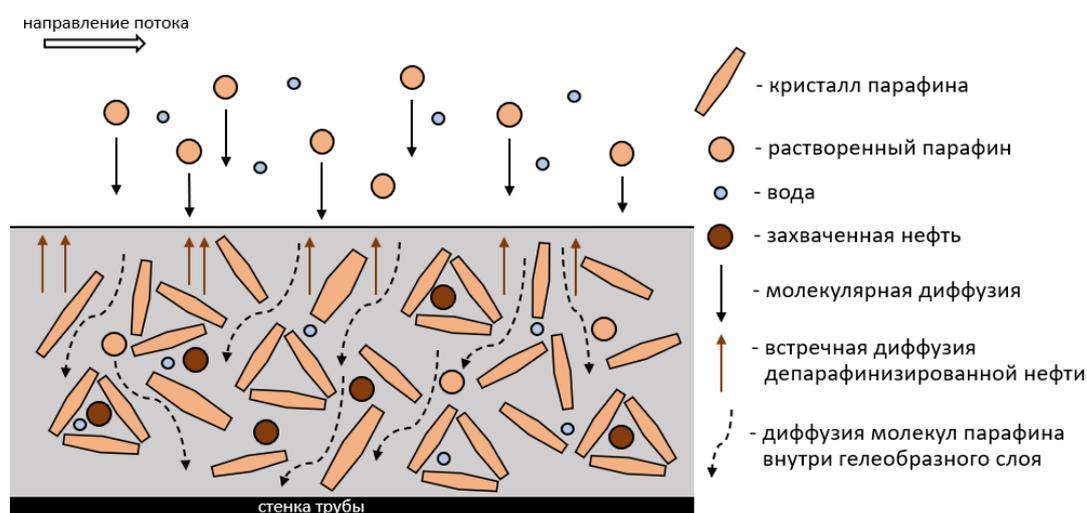


Рис. 3. Процесс старения парафиновых отложений

Fig. 3. Aging of paraffin deposits

Стоит отметить, что диффузия в объеме гелеобразного слоя не является единственным механизмом старения отложений парафина. Авторы работы [62] отмечают, что процесс изменения свойств и старения отложений может происходить при отсутствии температурного градиента, основного условия протекания молекулярной диффузии. На основании результатов исследований кристаллов методом кросс-поляризованной микроскопии и кривых ДСК были сделаны выводы, что в образовавшихся отложениях парафина происходит перекристаллизация, эффект Оствальда.

Поскольку основная часть исследований объясняет старение отложений парафина молекулярной диффузией, данное явление считается важным этапом формирования отложений, признанным в научной среде, в течение которого происходят существенные изменения свойств образований.

Факторы интенсивности образования отложений парафина

При добыче нефти на протекание физических процессов, способствующих образованию парафино-

вых отложений, влияют различные факторы, связанные со свойствами горной породы, составом продукции, характеристиками оборудования, а также с параметрами разработки месторождения и эксплуатации конкретных скважин.

Обводненность

Однозначное решение вопроса влияния обводненности продукции на интенсивность образования АСПО на сегодняшний день не определено. Экспериментальные данные, полученные на циркуляционной установке в работе [63], показали, что толщина отложений снижается, а доля воды увеличивается с ростом обводненности. Аналогичная зависимость толщины отложений от содержания водной фазы была получена в работах [64, 65], однако в исследованиях [64] доля содержания парафина росла до определенного значения, а затем оставалась постоянной при увеличении обводненности.

Интенсивность образования отложений характеризуется тенденцией увеличения при росте обводненно-

сти до некоторого значения, а затем начинает снижаться согласно результатам экспериментов, проведенных на установке «Холодный стержень» [66]. Исследования влияния обводненности значением до 35 % на отложения парафина [67] показали незначительное содержание воды в образовавшихся отложениях. Авторы работы считают, что эмульгированная вода влияет на характеристики сдвига и теплопередачи, и, вместе с авторами работ [68, 69], указывают на необходимость учитывать влияние воды на температуру застывания и реологию гелеобразного слоя.

Режим и скорость потока

Исходя из рассмотренных механизмов образования отложений парафина следует, что при учете параметров потока необходимо отдельно рассматривать его скорость и режим течения. Авторы работы [27] утверждают, что эффект сдвигового удаления усиливается при изменении режима течения с ламинарного на турбулентный, а, согласно [9], при турбулентном потоке образовавшиеся отложения более плотные и содержат больше парафина. Данная зависимость объясняется тем, что более мягкие отложения с низким содержанием парафина легче срываются потоком жидкости. Исследования [70] показали, что интенсивность образования отложений зависит от скорости потока, достигая максимума непосредственно перед переходом от ламинарного к турбулентному потоку и уменьшаясь при увеличении турбулентности. Аналогичный результат относительно турбулентного режима был получен в работе [71]. В работах [8, 53] отмечается, что доминирующим фактором, влияющим на толщину парафиновых отложений, является расход нефти, а не режим потока. При этом увеличение расхода усиливает напряжение сдвига до значения, превышающего прочность парафиновых отложений, и, соответственно, снижает их толщину [72, 73]. Однако, с другой стороны, ускорение потока, как уже было отмечено, снижает перепад температуры по стволу скважины, что приводит к изменению профиля радиального температурного градиента. При определенных температурных условиях это может увеличить интенсивность образования отложений.

Газосодержание

Основную растворяющую функцию по отношению к кристаллизирующимся парафиновым углеводородам выполняют легкие фракции нефти, в том числе растворенные газы. Соответственно при давлении выше точки насыщения нефти газом растворенные легкие фракции способствуют нахождению парафина также в растворенном состоянии [12, 74].

В процесс подъема продукции на поверхность происходит снижение давления, вследствие чего выделяется газовая фаза и начинают образовываться кристаллы парафина. Выделившийся газ в свою очередь влияет на интенсивность образования АСПО, способствуя и одновременно препятствуя процессу формирования отложений, за счет нескольких факторов. Во-первых, происходит охлаждение потока продукции [75], что приводит к изменению радиального

температурного градиента. С другой стороны, увеличение скорости движения газожидкостной смеси, что приводит к изменению профиля температуры по стволу скважины и повышению разницы между потоком и холодной поверхностью подъемной трубы. Также выделение газа способствует возникновению турбулентного потока [9, 76].

Компонентный состав нефти

Существенное влияние на образование отложений парафина оказывает компонентный состав нефти [77]. С увеличением содержания парафиновых углеводородов в нефти возрастает толщина отложений и возрастает температура застывания сырой нефти [8, 9]. По характеру влияния на кристаллизацию парафина смолы действуют как присадки-депрессаторы объемного действия, а асфальтены – как присадки поверхностного действия. Смолоасфальтеновые вещества, адсорбируясь на кристаллах парафина, снижают его поверхностное натяжение, что приводит к десольватации кристаллов и изменению характера кристаллизации. Между кристаллами значительно ослабляются силы коагуляционного сцепления, что препятствует образованию объемной структурной сетки, и кристаллы парафина остаются в подвижном состоянии. Мицеллы и микрочастицы асфальтенов служат центрами кристаллизации парафина, который в этом случае кристаллизуется в виде компактных агрегатов, выпадающих из раствора, вследствие чего объемная структурная решетка парафина не образуется [78, 79]. Таким образом, наличие смолоасфальтеновых веществ в нефти способствует снижению интенсивности образования парафиновых АСПО.

Поверхность оборудования

Интенсивность образования отложений парафина зависит от свойств материалов, из которых изготовлено нефтепромысловое оборудование: чем больше полярность материала, тем меньше интенсивность образования АСПО, вследствие низкой адгезии кристаллов [80]. Качество обработки внутренней поверхности труб также влияет на процесс формирования отложений. В работах [80, 81] отмечается, что с увеличением шероховатости интенсивность образования отложений парафина возрастает. Микронеровности являются очагами вихреобразования и замедления скорости потока у стенки труб, что способствует прилипанию кристаллов парафина к поверхности. В случае, когда значение шероховатости поверхности труб соизмеримо с размером кристаллов парафина либо меньше, процесс образования отложений затруднен [82].

Прочие факторы интенсивности образования парафиновых отложений

При рассмотрении указанных выше факторов интенсивности и механизмов образования отложений кратко упоминалось влияние механических примесей и давления. Давление является ключевым фактором, влияющим на растворимость легких компонентов нефти, соответственно, данный параметр косвенно способствует изменению интенсивности образования

отложений парафина [12]. Механические примеси, взвешенные в потоке нефти, могут выступать в роли ядер кристаллов, соответственно, повышать интенсивность образования парафиновых отложений [13].

Заключение

1. Формирование отложений парафина на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования происходит за счет протекания различных физических процессов. На сегодняшний день молекулярная диффузия считается основным механизмом образования парафиновых АСПО, однако исследовательский опыт показывает, что при определенных условиях вклад других механизмов

формирования может быть существенным и должен учитываться.

2. Существенное влияние на формирование парафиновых АСПО оказывают технологические, технические и геологические факторы. Взаимозависимость различных параметров осложняет понимание и моделирование процесса образования отложений парафина при конкретных условиях.

3. Важным процессом при формировании отложений парафина является их старение. В зависимости от условий его протекания изменяются основные свойства парафиновых АСПО, которые, в свою очередь, влияют на подбор наиболее эффективных методов борьбы с данным осложнением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sousa L.A., Matos H.A., Guerreiro L.P. Preventing and removing wax deposition inside vertical wells: a review // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. – 2019. – V. 9. – P. 2091–2107.
2. Podoprigora D., Byazrov R., Sytnik J. The comprehensive overview of large-volume surfactant slugs injection for enhancing oil recovery: status and the outlook // *Energies*. – 2022. – V. 15. – № 21:8300. – P. 1–21.
3. Глушенко В.Н., Силин М.А., Герин Ю.Г. Предупреждение и устранение асфальтосмолопарафиновых отложений. Нефтепромысловая химия: в 5-ти т. – М.: Интерконтакт Наука, 2009. – Т. 5. – 475 с.
4. Коробов Г.Ю., Парфенов Д.В. Механизмы образования асфальтосмолопарафиновых отложений. Методики исследования // *Деловой журнал Neftegaz.ru*. – 2022. – № 8 (128). – С. 22–28.
5. Khaibullina K.S., Sagirova L.R., Sandyga M.S. Substantiation and selection of an inhibitor for preventing the formation of asphalt-resin-paraffin deposits // *Periodico Tche Quimica*. – 2020. – V. 17. – № 34. – P. 541–551.
6. Литвинец И.В. Влияние ингибирующих присадок на процесс образования асфальтосмолопарафиновых отложений нефтяных дисперсных систем: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2015. – 181 с.
7. Ле Вьет Зунг. Совершенствование технологии предотвращения и удаления асфальтосмолопарафиновых отложений при эксплуатации газлифтных скважин (на примере месторождения «Белый тигр»): дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2015. – 121 с.
8. Adeyanju O.A., Oyekunle L.O. Experimental study of wax deposition in single-phase subcooled oil pipelines // *ASPES*. – 2013. – V. 5. – № 2. – P. 1–17.
9. Ragunathan T., Husin H., Wood C.D. Wax formation mechanisms, wax chemical inhibitors and factors affecting chemical inhibition // *Applied Sciences (Switzerland)*. – 2020. – V. 10. – № 2:479. – P. 1–18.
10. Ruwoldt J. et al. Influence of wax inhibitor molecular weight: Fractionation and effect on crystallization of polydisperse waxes // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2020. – V. 41. – № 8. – P. 1201–1216.
11. Nguyen Q.K. et al. Design of metal-organic polymers MIL-53(M³⁺): preparation and characterization of MIL-53(Fe) and graphene oxide composite // *Crystals*. – 2021. – V. 11. – № 11:1281. – P. 1–18.
12. Thota S.T., Onyeanuna C.C. Mitigation of wax in oil pipelines // *International Journal of Engineering Research and Reviews*. – 2016. – V. 4. – № 4. – P. 39–47.
13. Siljberg M.K. Modelling of paraffin wax in oil pipelines. – Trondheim: NTNU, 2012. – 68 p.
14. Tananykhin D. et al. An investigation into current sand control methodologies taking into account geomechanical, field and laboratory data analysis // *Resources*. – 2021. – V. 10. – № 12:125. – P. 1–15.
15. Lim B. et al. A review of the mechanism and role of wax inhibitors in the wax deposition and precipitation // *Science and Technology*. – 2019. – V. 27. – № 1. – P. 499–526.
16. Разработка кислотного состава для обработки призабойной зоны скважин в условиях высоких пластовых температур / Д.Г. Подопригора, Л.А. Шангараева, А.В. Усенков, П.Ю. Илюшин // *Нефтяное хозяйство*. – 2016. – Т. 2016. – № 4. – С. 122–124.
17. Tananykhin D. et al. Experimental evaluation of the multiphase flow effect on sand production process: prepack sand retention testing results // *Energies*. – 2022. – V. 15. – № 13:4657. – P. 1–17.
18. Bai J., Jin X., Wu J.T. Multifunctional anti-wax coatings for paraffin control in oil pipelines // *Petroleum Science*. – 2019. – V. 16. – P. 619–631.
19. Burger E.D., Perkins T.K., Striegler J.H. Studies of wax deposition in the Trans Alaska pipeline // *Journal of Petroleum Technology*. – 1981. – V. 33. – № 6. – P. 1075–1086.
20. Semenov A. Wax deposition forecast // *North Africa Technical Conference and Exhibition SPE 149793*. – Cairo, 2012. – P. 371–375.
21. Yang J. et al. Wax deposition mechanisms: is the current description sufficient? // *Fuel*. – 2020. – V. 275. – P. 117937.
22. Yang F. et al. Investigation on the mechanism of wax deposition inhibition induced by asphaltenes and wax inhibitors // *J Pet Sci Eng*. – 2021. – V. 204. – P. 109723.
23. Оценка эффективности метода «Холодный поток» в борьбе с асфальтосмолопарафиновыми отложениями / П.Ю. Илюшин, А.В. Лекомцев, Т.С. Ладейщикова, Р.М. Рахимзянов // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело*. – 2018. – Т. 18. – № 1. – С. 53–62.
24. Liu Y. et al. Wax deposition rate model for heat and mass coupling of piped waxy crude oil based on non-equilibrium thermodynamics // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2018. – V. 39. – № 2. – P. 259–269.
25. Sousa A.M., Matos H.A., Guerreiro L. Wax deposition mechanisms and the effect of emulsions and carbon dioxide injection on wax deposition: Critical review // *Petroleum*. – 2020. – V. 6. – № 3. – P. 215–225.
26. Azvan Harun et al. An overview of wax crystallization, deposition mechanism and effect of temperature & shear // *International Conference on Industrial Engineering, Management Science and Application (ICIMSA)*. – Jeju, 2016. – P. 1–5.
27. Wang W. et al. Effect of operating conditions on wax deposition in a laboratory flow loop characterized with DSC technique // *J Therm Anal Calorim*. – 2015. – V. 119. – № 1. – P. 471–485.
28. Makwashi N. et al. Investigation of the severity of wax deposition in bend pipes under subcooled pipelines conditions // *The 81st EAGE Conference and Exhibition SPE 195559*. – London, 2019. – P. 1–23.
29. Theyab M.A., Diaz P. Experimental study of wax deposition in pipeline – effect of inhibitor and spiral flow // *International Journal of Smart Grid and Clean Energy*. – 2016. – V. 5. – № 3. – P. 174–181.
30. Theyab M.A. Study of fluid flow assurance in hydrocarbon production – Investigation wax mechanisms: PhD Thesis. – London, 2017. – 151 p.
31. Huang Z. et al. The effect of operating temperatures on wax deposition // *Energy and Fuels*. – 2011. – V. 25. – № 11. – P. 5180–5188.
32. Sarica C. Paraffin deposition research and model development // *The University of Tulsa. Department of Petroleum Engineering*. – Tulsa: The University of Tulsa, 2004. – 114 p.

33. Dubey A., Chi Y., Daraboina N. Investigating the performance of paraffin inhibitors under different operating conditions // SPE Annual Technical Conference and Exhibition SPE 187252. – San Antonio, 2017. – P. 1–20.
34. Lashkarbolooki M. et al. Experimental investigation of wax deposition in Kermanshah crude oil through a monitored flow loop apparatus // Energy and Fuels. – 2010. – V. 24. – № 2. – P. 1234–1241.
35. Janamatti A. et al. Influence of operating temperatures on long-duration wax deposition in flow lines // J Pet Sci Eng. – 2019. – V. 183. – P. 106373.
36. Quan Q. et al. Effect of oil temperature on the wax deposition of crude oil with composition analysis // Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2016. – V. 33. – № 4. – P. 1055–1061.
37. Kelechukwu E.M. et al. Influencing factors governing paraffin wax deposition during crude production // International Journal of the Physical Sciences. – 2010. – V. 5. – № 15. – P. 2351–2362.
38. Bidmus H.O., Mehrotra A.K. Heat-transfer analogy for wax deposition from paraffinic mixtures // Ind Eng Chem Res. – 2004. – V. 43. – № 3. – P. 791–803.
39. Vikas Mahto, Ajay Kumar. Effect of several parameters on wax deposition in the flow line due to Indian waxy crude oil // IJAERD. – 2013. – V. 3. – № 4. – P. 1–10.
40. Nazar A.R.S. et al. Measurement and modeling of wax deposition in crude oil pipelines // SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference SPE 69425. – Buenos Aires, 2001. – P. 1–7.
41. Bidmus H.O., Mehrotra A.K. Comments on «the effect of operating temperatures on wax deposition» by Huang et al. // Energy and Fuels. – 2012. – V. 26. – № 6. – P. 3963–3966.
42. Brown T.S., Niesen V.G., Erickson D.D. Measurement and prediction of the kinetics of paraffin deposition // The 68th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers SPE 26548. – Houston, 1993. – P. 353–368.
43. Nazar A.R.S., Dabir B., Islam M.R. Experimental and mathematical modeling of wax deposition and propagation in pipes transporting crude oil // Energy Sources. – 2005. – V. 27. – № 1–2. – P. 185–207.
44. Corraera S. et al. Calculating deposit formation in the pipelining of waxy crude oils // Meccanica. – 2007. – V. 42. – № 2. – P. 149–165.
45. Santos G., Daraboina N., Sarica C. Dynamic microscopic study of wax deposition: particulate deposition // Energy and Fuels. – 2021. – V. 35. – № 15. – P. 12065–12074.
46. Hsu J.J.C., Santamaria M.M., Brubaker J.P. Wax deposition of waxy live crudes under turbulent flow conditions // The 69th Annual Technical Conference and Exhibition SPE 28480. – New Orleans, 1994. – P. 179–192.
47. Lu Y. et al. Counterintuitive effects of the oil flow rate on wax deposition // Energy and Fuels. – 2012. – V. 26. – № 7. – P. 4091–4097.
48. Gou Y. et al. Progress of inertial microfluidics in principle and application // Sensors (Switzerland). – 2018. – V. 18. – № 6:1762. – P. 1–26.
49. Liu N. et al. Spiral inertial microfluidics for cell separation and biomedical applications // Applications of Microfluidic Systems in Biology and Medicine. – 2019. – V. 7. – P. 99–150.
50. Shi P., Rzehak R. Lift forces on solid spherical particles in wall-bounded flows // Chem Eng Sci. – 2020. – V. 211. – P. 115264.
51. Мардашов Д.В., Лиманов М.Н. Повышение эффективности глушения нефтяных скважин на месторождениях Волго-Уральской нефтегазоносной провинции с аномально низкими пластовыми давлениями // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 7. – С. 185–194.
52. Hamouda A.A., Davidsen S. An approach for simulation of paraffin deposition in pipelines as a function of flow characteristics with a reference to Teesside oil pipeline // SPE International Symposium on Oilfield Chemistry SPE 28966. – San Antonio, 1995. – P. 213–224.
53. Weingarten J.S., Co Euchner G.J. Methods for predicting wax precipitation and deposition // Annual Technical Conference and Exhibition SPE 15654. – New Orleans, 1988. – P. 121–126.
54. Merino-Garcia D., Margarone M., Corraera S. Kinetics of waxy gel formation from batch experiments // Energy and Fuels. – 2007. – V. 21. – № 3. – P. 1287–1295.
55. Azevedo L.F.A., Teixeira A.M. A critical review of the modeling of wax deposition mechanisms // Pet Sci Technol. – 2003. – V. 21. – № 3–4. – P. 393–408.
56. Majeed A., Bringedal B., Overa S. Model calculates wax deposition for N. Sea oils // Oil and Gas Journal. – 1990. – V. 88. – № 1. – P. 63–69.
57. Banki R., Firoozabadi A. Modeling of wax deposition in pipelines from irreversible thermodynamics // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2007. – V. 51. – P. 1–12.
58. Zhu H. et al. Effect of ethylene-vinyl acetate copolymer/amino-functionalized polymethylsilsesquioxane composite wax inhibitor on the rheological and wax depositing characteristics of waxy crude oil // Energy and Fuels. – 2020. – V. 34. – № 7. – P. 8120–8128.
59. Zheng S. et al. Wax deposition modeling with considerations of non-newtonian characteristics: application on Field-Scale Pipeline // Energy and Fuels. – 2017. – V. 31. – № 5. – P. 5011–5023.
60. Singh P. et al. Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels // AIChE Journal. – 2000. – V. 46. – № 5. – P. 1059–1074.
61. Quan Q. et al. Study on the aging and critical carbon number of wax deposition with temperature for crude oils // J Pet Sci Eng. – 2015. – V. 130. – P. 1–5.
62. Coutinho J.A.P. et al. Evidence for the aging of wax deposits in crude oils by Ostwald ripening // Pet Sci Technol. – 2003. – V. 21. – № 3–4. – P. 381–391.
63. Bruno A. Paraffin deposition of crude oil and water dispersions under flowing conditions: M.S. Thesis. – Tulsa, 2006. – 114 p.
64. Couto G.H. et al. An investigation of two-phase oil/water paraffin deposition // Offshore Technology Conference SPE 114735. – Houston, 2008. – P. 49–55.
65. Zhang Y. et al. Effect of emulsion characteristics on wax deposition from water-in-waxy crude oil emulsions under static cooling conditions // Energy and Fuels. – 2010. – V. 24. – № 2. – P. 1146–1155.
66. Zhang Y., Gong J., Wu H. An experimental study on wax deposition of water in waxy crude oil emulsions // Pet Sci Technol. – 2010. – V. 28. – № 16. – P. 1653–1664.
67. Panacharoensawad E., Sarica C. Experimental study of single-phase and two-phase water-in-crude-oil dispersed flow wax deposition in a mini pilot-scale flow loop // Energy and Fuels. – 2013. – V. 27. – № 9. – P. 5036–5053.
68. Visintin R.F.G. et al. Structure of waxy crude oil emulsion gels // J Nonnewton Fluid Mech. – 2008. – V. 149. – № 1–3. – P. 34–39.
69. Palyanitsina A. et al. Environmentally safe technology to increase efficiency of high-viscosity oil production for the objects with advanced water cut // Energies. – 2022. – V. 15. – № 3:753. – P. 1–20.
70. Jessen F.W., Howell J.N. Effect of flow rate on paraffin accumulation in plastic, steel, and coated pipe // The Shell Oil Conference SPE 968-G. – New Orleans, 1958. – P. 80–84.
71. Tiwary R., Mehrotra A.K. Deposition from wax-solvent mixtures under turbulent flow: effects of shear rate and time on deposit properties // Energy and Fuels. – 2009. – V. 23. – № 3. – P. 1299–1310.
72. Islamov S.R., Bondarenko A.V., Mardashov D.V. Substantiation of a well killing technology for fractured carbonate reservoirs // Youth Technical Sessions Proceedings: VI Youth Forum of the World Petroleum Council Future Leaders Forum. – London: Taylor & Francis, 2019. – P. 256–264.
73. Ulyasheva N.M., Leusheva E.L., Galishin R.N. Development of the drilling mud composition for directional wellbore drilling considering rheological parameters of the fluid // Journal of Mining Institute. – 2020. – V. 244. – P. 454–461.
74. Nikolaev N.I., Leusheva E.L. Low-density cement compositions for well cementing under abnormally low reservoir pressure // Journal of Mining Institute. – 2019. – V. 236. – P. 194–200.
75. Намиот А.Ю. Изменение температуры по стволу эксплуатирующихся скважин // Техника и технология добычи нефти. – 1955. – Т. 55. – № 5. – С. 45–48.
76. Mardashov D.V. Development of blocking compositions with a bridging agent for oil well killing in conditions of abnormally low formation pressure and carbonate reservoir rocks // Journal of Mining Institute. – 2021. – V. 251. – P. 667–677.
77. Разработка технологии и устройства для ремонта магистральных трубопроводов с вырезанием их дефектных участков / Э.Р. Джемилев, И.А. Шаммазов, Д.И. Сидоркин, Б.Н. Мастобаев, А.К. Гумеров // Нефтяное хозяйство. – 2022. – № 10. – С. 78–82.

78. Коробов Г.Ю., Рогачев М.К. Исследование влияния асфальтосмолистых компонентов в нефти на процесс образования асфальтосмолопарафиновых отложений // Нефтегазовое дело. – 2015. – № 3. – С. 162–173.
79. Li C. et al. Effect of asphaltene polarity on wax precipitation and deposition characteristics of waxy oils // Energy and Fuels. – 2019. – V. 33. – № 8. – P. 7225–7233.
80. Jorda R.M. Paraffin deposition and prevention in oil wells // Journal of Petroleum Technology. – 1966. – V. 18. – P. 1605–1612.
81. Rashidi M.A. Study of a novel inter pipe coating material for paraffin wax deposition control and comparison of the results with current mitigation technique in oil and gas industry // Offshore Technology Conference Asia OTC 26695. – Kuala, 2016. – P. 1–7.
82. Кучумов Р.Я., Пустовалов М.Ф., Кучумов Р.Р. Анализ и моделирование эффективности эксплуатации скважин, осложненных парафиноотложениями. – М.: ВНИИОНГ, 2005. – 186 с.

Поступила: 16.11.2022 г.

Прошла рецензирование: 27.11.2022 г.

Информация об авторах

Коробов Г.Ю., кандидат технических наук, доцент кафедры разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений Санкт-Петербургского горного университета.

Парфенов Д.В., аспирант кафедры разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений Санкт-Петербургского горного университета.

Нгуен Ван Тханг, кандидат технических наук, ассистент кафедры разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений Санкт-Петербургского горного университета.

UDC 622.276

MECHANISMS OF THE FORMATION OF ASPHALT-RESIN AND PARAFFIN DEPOSITS AND FACTORS INFLUENCING THEIR INTENSITY

Grigory Yu. Korobov¹,
korobovgrigory@yandex.ru

Dmitry V. Parfenov¹,
parfenovd.r@mail.ru

Thang Nguyen Van¹,
thangluongsp92@gmail.com

¹ Saint-Petersburg Mining University,
2, 21st line of Vasilievsky Island, Saint Petersburg, 199106, Russia.

The relevance of the paper is caused by the need for more knowledge of the paraffin deposit formation on the inner surface of oilfield equipment. Research experience has shown inconsistent results, which indicates the absence of a generally accepted theory illustrating the process of wax deposit formation and the influence of different factors on the intensity of its formation. In addition, the properties of paraffin deposits significantly depend on the conditions of their formation. In this way, more accurate understanding of the principles of deposit formation makes it possible to predict growth of deposits and select effective ways to deal with this complication.

The main aim of the research is to consider the primary mechanisms of asphalt-resin-paraffin deposits formation and analyze the results of previous work devoted to studying the intensity factors of their formation.

Objects: wax deposit formation on the inner surface of oilfield equipment and the factors of the intensity of its formation.

Methods: literature review and study of publications in peer-reviewed journals; analysis and comparison of the results of previous studies.

Results. The main mechanisms of asphalt-resin-paraffin deposits formation on the inner surface of oilfield equipment are described as the following: molecular diffusion, shear effect, gravity settling, Brownian motion, and thermal diffusion. A review of previous studies on assessing the contribution of these mechanisms and intensity factors (water cut, flow rate, gas/oil ratio, crude oil composition and equipment surface properties) to the formation of paraffin deposits was presented. The analysis made it possible to identify contradicting results and dependencies, confirming the need for further study of the principles of paraffin deposit formation.

Key words:

Asphalt-resin-paraffin deposits, wax deposit formation mechanisms, molecular diffusion, factors of asphalt-resin-paraffin deposits formation intensity.

REFERENCES

- Sousa A.L., Matos H.A., Guerreiro L.P. Preventing and removing wax deposition inside vertical wells: a review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2019, vol. 9, no. 3, pp. 2091–2107.
- Podoprigrora D., Byazrov R., Sytnik J. The comprehensive overview of large-volume surfactant slugs injection for enhancing oil recovery: Status and the outlook. *Energies*, 2022, vol. 15, no. 21:8300, pp. 1–21.
- Glushchenko V.N., Silin M.A., Gerin Yu.G. *Preduprezhdenie i ustranenie asfaltosmoloparafinoovykh otlozheniy* [Prevention and elimination of asphalt-resin-paraffin deposits]. Moscow, Intercontact Nauka Publ., 2009. 475 p.
- Korobov G.Yu., Parfenov D.V. Mekhanizmy obrazovaniya asfaltosmoloparafinoovykh otlozheniy. Metodiki issledovaniya [Mechanisms of the formation of asphalt-resin-paraffin deposits. Research methods]. *Neftegaz.ru*, 2022, no. 8(128), pp. 22–28.
- Khaibullina K.S., Sagirova L.R., Sandya M.S. Substantiation and selection of an inhibitor for preventing the formation of asphalt-resin-paraffin deposits. *Periodico Tche Quimica*, 2020, vol. 17, no. 34, pp. 541–551.
- Litvinets I.V. *Vliyaniye ingibiruyushchikh prisadok na protsess obrazovaniya asfaltosmoloparafinoovykh otlozheniy neftyanykh dispersnykh sistem*. Dis. Kand. nauk [Influence of inhibiting additives on the formation of asphalt-resin-paraffin deposits in oil dispersed systems. Cand. Diss.]. Tomsk, 2015. 181 p.
- Le Vet Zung. *Sovershenstvovanie tekhnologii predotvrashcheniya i udaleniya asfaltosmoloparafinoovykh otlozheniy pri ekspluatatsii gazliftnykh skvazhin (na primere mestorozhdeniya «Belyj tigr»)*. Dis. Kand. nauk [Improving the technology for preventing and removing asphalt, resin and paraffin deposits during the operation of gas lift wells (on the example of the White Tiger field). Cand. Diss.]. Ufa, 2015. 121 p.
- Adeyanju O.A., Oyekunle L.O. Experimental study of wax deposition in single-phase subcooled oil pipelines. *ASPES*, 2013, vol. 5, no. 2, pp. 1–17.
- Ragunathan T., Husin H., Wood C.D. Wax formation mechanisms, wax chemical inhibitors and factors affecting chemical inhibition. *Applied Sciences (Switzerland)*, 2020, vol. 10, no. 2:479, pp. 1–18.
- Ruwoldt J. Influence of wax inhibitor molecular weight: Fractionation and effect on crystallization of polydisperse waxes. *J Dispers Sci Technol*, 2020, vol. 41, no 8, pp. 1201–1216.
- Nguyen Q.K. Design of metal-organic polymers MIL-53(M³⁺): Preparation and characterization of MIL-53(Fe) and graphene oxide composite. *Crystals*, 2021, vol. 11, no. 11:1281, pp. 1–18.
- Thota S.T., Onyeanuna C.C. Mitigation of wax in oil pipelines. *International Journal of Engineering Research and Reviews*, 2016, vol. 4, no. 4. pp. 39–47.
- Siljubergh M.K. *Modelling of paraffin wax in oil pipelines*. Trondheim, NTNU Publ., 2012. 68 p.
- Tananykhin D. An investigation into current sand control methodologies taking into account geomechanical, field and laboratory data analysis. *Resources*, 2021, vol. 10, no. 12:125, pp. 1–15.
- Lim B. A review of the mechanism and role of wax inhibitors in the wax deposition and precipitation. *Science and Technology*, 2019, vol. 27, no. 1, pp. 499–526.
- Podoprigrora D., Shangaraeva L., Usenkov A., Ilyushin P. Development of acid composition for bottom-hole formation zone treatment at high reservoir temperatures. *Oil Industry*, 2016, vol. 2016, no. 4, pp. 122–124. In Rus.
- Tananykhin D. Experimental evaluation of the multiphase flow effect on sand production process: Prepack sand retention testing results. *Energies*, 2022, vol. 15, no. 13:4657, pp. 1–17.
- Bai J., Jin X., Wu J.T. Multifunctional anti-wax coatings for paraffin control in oil pipelines. *Pet Sci*, 2019, vol. 16, pp. 619–631.

19. Burger E.D., Perkins T.K., Striegler J.H. Studies of wax deposition in the Trans Alaska pipeline. *Journal of Petroleum Technology*, 1981, vol. 33, no. 6, pp. 1075–1086.
20. Semenov A. Wax deposition forecast. *North Africa Technical Conference and Exhibition SPE 149793*. Cairo, Society of Petroleum Engineers Publ., 2012. pp. 371–375.
21. Yang J. Wax deposition mechanisms: Is the current description sufficient? *Fuel*, 2020, vol. 275, pp. 117937.
22. Yang F. Investigation on the mechanism of wax deposition inhibition induced by asphaltenes and wax inhibitors. *J Pet Sci Eng*, 2021, vol. 204, pp. 109723.
23. Ilyushin P. The efficiency assessment of the «Cold Flow» method against the deposition of asphaltenes, resins and paraffins. *PNRPU*, 2018, vol. 18, no. 1, pp. 53–62.
24. Liu Y. Wax deposition rate model for heat and mass coupling of piped waxy crude oil based on non-equilibrium thermodynamics. *J Dispers Sci Technol*, 2018, vol. 39, no. 2, pp. 259–269.
25. Sousa A.M., Matos H.A., Guerreiro L. Wax deposition mechanisms and the effect of emulsions and carbon dioxide injection on wax deposition: critical review. *Petroleum*, 2020, vol. 6, no. 3, pp. 215–225.
26. Azvan Harun. An overview of wax crystallization, deposition mechanism and effect of temperature & shear. *International Conference on Industrial Engineering, Management Science and Application (ICIMSA)*. Jeju, IEEE Publ., 2016. pp. 1–5.
27. Wang W. Effect of operating conditions on wax deposition in a laboratory flow loop characterized with DSC technique. *J Therm Anal Calorim*, 2015, vol. 119, no. 1, pp. 471–485.
28. Makwashi N. Investigation of the severity of wax deposition in bend pipes under subcooled pipelines conditions. *The 81st EAGE Conference and Exhibition SPE 195559*. London, Society of Petroleum Engineers Publ., 2019. pp. 1–23.
29. Theyab M.A., Diaz P. Experimental study of wax deposition in pipeline – effect of inhibitor and spiral flow. *International Journal of Smart Grid and Clean Energy*, 2016, vol. 5, no. 3, pp. 174–181.
30. Theyab M.A. *Study of fluid flow assurance in hydrocarbon production – investigation wax mechanisms*. PhD Thesis. London, 2017. 151 p.
31. Huang Z. The effect of operating temperatures on wax deposition. *Energy and Fuels*, 2011, vol. 25, no. 11, pp. 5180–5188.
32. Sarica C. *Paraffin deposition research and model development*. Tulsa, The University of Tulsa Publ., 2004. 114 p.
33. Dubey A., Chi Y., Daraboina N. Investigating the performance of paraffin inhibitors under different operating conditions. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition SPE 187252*. San Antonio, Society of Petroleum Engineers Publ., 2017. pp. 1–20.
34. Lashkarbolooki M. Experimental investigation of wax deposition in Kermanshah crude oil through a monitored flow loop apparatus. *Energy and Fuels*, 2010, vol. 24, no. 2, pp. 1234–1241.
35. Janamatti A. Influence of operating temperatures on long-duration wax deposition in flow lines. *J Pet Sci Eng*, 2019, vol. 183, pp. 106373.
36. Quan Q. Effect of oil temperature on the wax deposition of crude oil with composition analysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2016, vol. 33, no. 4, pp. 1055–1061.
37. Kelechukwu E.M. Influencing factors governing paraffin wax deposition during crude production. *International Journal of the Physical Sciences*, 2010, vol. 5, no. 15, pp. 2351–2362.
38. Bidmus H.O., Mehrotra A.K. Heat-transfer analogy for wax deposition from paraffinic mixtures. *Ind Eng Chem Res*, 2004, vol. 43, no. 3, pp. 791–803.
39. Vikas Mahto, Ajay Kumar. Effect of several parameters on wax deposition in the flow line due to Indian waxy crude oil. *IJAERD*, 2013, vol. 3, no. 4, pp. 1–10.
40. Nazar A.R.S. Measurement and modeling of wax deposition in crude oil pipelines. *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference SPE 69425*. Buenos Aires, Society of Petroleum Engineers Publ., 2001. pp. 1–7.
41. Bidmus H.O., Mehrotra A.K. Comments on «the effect of operating temperatures on wax deposition» by Huang et al. *Energy and Fuels*, 2012, vol. 26, no. 6, pp. 3963–3966.
42. Brown T.S., Nielsen V.G., Erickson D.D. Measurement and prediction of the kinetics of paraffin deposition. *The 68th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers SPE 26548*. Houston, Society of Petroleum Engineers Publ., 1993. pp. 353–368.
43. Nazar A.R.S., Dabir B., Islam M.R. Experimental and mathematical modeling of wax deposition and propagation in pipes transporting crude oil. *Energy Sources*, 2005, vol. 27, no. 1–2, pp. 185–207.
44. Corraera S. Calculating deposit formation in the pipelining of waxy crude oils. *Meccanica*, 2007, vol. 42, no. 2, pp. 149–165.
45. Santos G., Daraboina N., Sarica C. Dynamic microscopic study of wax deposition: Particulate deposition. *Energy and Fuels*, 2021, vol. 35, no. 15, pp. 12065–12074.
46. Hsu J.J.C., Santamaria M.M., Brubaker J.P. Wax deposition of waxy live crudes under turbulent flow conditions. *The 69th Annual Technical Conference and Exhibition SPE 28480*. New Orleans, Society of Petroleum Engineers Publ., 1994. pp. 179–192.
47. Lu Y. Counterintuitive effects of the oil flow rate on wax deposition. *Energy and Fuels*, 2012, vol. 26, no. 7, pp. 4091–4097.
48. Gou Y. Progress of inertial microfluidics in principle and application. *Sensors (Switzerland)*, 2018, vol. 18, no. 6:1762, pp. 1–26.
49. Liu N. Spiral inertial microfluidics for cell separation and biomedical applications. *Applications of Microfluidic Systems in Biology and Medicine*, 2019, vol. 7, pp. 99–150.
50. Shi P., Rzehak R. Lift forces on solid spherical particles in wall-bounded flows. *Chem Eng Sci*, 2020, vol. 221, pp. 115264.
51. Mardashov D.V., Limanov M.N. Improving the efficiency of oil well killing at the fields of the Volga-Ural oil and gas province with abnormally low reservoir pressure. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 7, pp. 185–194. In Rus.
52. Hamouda A.A., Davidsen S. An approach for simulation of paraffin deposition in pipelines as a function of flow characteristics with a reference to Teesside oil pipeline. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry SPE 28966*. San Antonio, Society of Petroleum Engineers Publ., 1995. pp. 213–224.
53. Weingarten J.S., Co Euchner G.J. Methods for predicting wax precipitation and deposition. *Annual Technical Conference and Exhibition SPE 15654*. New Orleans, Society of Petroleum Engineers Publ., 1988. pp. 121–126.
54. Merino-Garcia D., Margarone M., Corraera S. Kinetics of waxy gel formation from batch experiments. *Energy and Fuels*, 2007, vol. 21, no. 3, pp. 1287–1295.
55. Azevedo L.F.A., Teixeira A.M. A Critical review of the modeling of wax deposition mechanisms. *Pet Sci Technol*, 2003, vol. 21, no. 3–4, pp. 393–408.
56. Majeed A., Bringedal B., Overa S. Model calculates wax deposition for N. Sea oils. *Oil and Gas Journal*, 1990, vol. 88, no. 1, pp. 63–69.
57. Banki R., Firoozabadi A. Modeling of wax deposition in pipelines from irreversible thermodynamics. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2007, vol. 51, pp. 1–12.
58. Zhu H. Effect of ethylene-vinyl acetate copolymer/amino-functionalized polymethylsiloxane composite wax inhibitor on the rheological and wax depositing characteristics of waxy crude oil. *Energy and Fuels*, 2020, vol. 34, no. 7, pp. 8120–8128.
59. Zheng S. Wax deposition modeling with considerations of non-newtonian characteristics: Application on field-scale pipeline. *Energy and Fuels*, 2017, vol. 31, no. 5, pp. 5011–5023.
60. Singh P. Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels. *AIChE Journal*, 2000, vol. 46, no. 5, pp. 1059–1074.
61. Quan Q. Study on the aging and critical carbon number of wax deposition with temperature for crude oils. *J Pet Sci Eng*, 2015, vol. 130, pp. 1–5.
62. Coutinho J.A.P. Evidence for the aging of wax deposits in crude oils by Ostwald ripening. *Pet Sci Technol*, 2003, vol. 21, no. 3–4, pp. 381–391.
63. Bruno A. *Paraffin deposition of crude oil and water dispersions under flowing conditions*. M.S. Thesis. Tulsa, 2006. 114 p.
64. Couto G.H. An investigation of two-phase oil/water paraffin deposition. *Offshore Technology Conference SPE 114735*. Houston, Society of Petroleum Engineers Publ., 2008. pp. 49–55.
65. Zhang Y. Effect of emulsion characteristics on wax deposition from water-in-waxy crude oil emulsions under static cooling conditions. *Energy and Fuels*, 2010, vol. 24, no. 2, pp. 1146–1155.
66. Zhang Y., Gong J., Wu H. An experimental study on wax deposition of water in waxy crude oil emulsions. *Pet Sci Technol*, 2010, vol. 28, no. 16, pp. 1653–1664.
67. Panacharoensawad E., Sarica C. Experimental study of single-phase and two-phase water-in-crude-oil dispersed flow wax depo-

- sition in a mini pilot-scale flow loop. *Energy and Fuels*, 2013, vol. 27, no. 9, pp. 5036–5053.
68. Visintin R.F.G. Structure of waxy crude oil emulsion gels. *J Nonnewton Fluid Mech*, 2008, vol. 149, no. 1–3, pp. 34–39.
 69. Palyanitsina A. Environmentally safe technology to increase efficiency of high-viscosity oil production for the objects with advanced water cut. *Energies*, 2022, vol. 15, no. 3:753, pp. 1–20.
 70. Jessen F.W., Howell J.N. Effect of flow rate on paraffin accumulation in plastic, steel, and coated pipe. *The Shell Oil Conference SPE 968-G*. New Orleans, Society of Petroleum Engineers Publ., 1958. pp. 80–84.
 71. Tiwary R., Mehrotra A.K. Deposition from wax-solvent mixtures under turbulent flow: Effects of shear rate and time on deposit properties. *Energy and Fuels*, 2009, vol. 23, no. 3, pp. 1299–1310.
 72. Islamov S.R., Bondarenko A.V., Mardashov D.V. Substantiation of a well killing technology for fractured carbonate reservoirs. *Youth Technical Sessions Proceedings: VI Youth Forum of the World Petroleum Council Future Leaders Forum*. London, Taylor & Francis Publ., 2019. pp. 256–264.
 73. Ulyasheva N.M., Leusheva E.L., Galishin R.N. Development of the drilling mud composition for directional wellbore drilling considering rheological parameters of the fluid. *Journal of Mining Institute*, 2020, vol. 244, pp. 454–461.
 74. Nikolaev N.I., Leusheva E.L. Low-density cement compositions for well cementing under abnormally low reservoir pressure. *Journal of Mining Institute*, 2019, vol. 236, pp. 194–200.
 75. Namiot A.Y. Izmenenie temperatury po stvolu ekspluatiruyushchikhsya skvazhin [Change in temperature along the wellbore of operating wells]. *Tekhnika i tekhnologiya dobychi nefii*, 1955, vol. 55, no. 5, pp. 45–48.
 76. Mardashov D.V. Development of blocking compositions with a bridging agent for oil well killing in conditions of abnormally low formation pressure and carbonate reservoir rocks. *Journal of Mining Institute*, 2021, vol. 251, pp. 667–677.
 77. Dzhemilev E., Shammazov I., Sidorkin D., Mastobaev B., Gumerov A. Developing technology and device for the main pipelines repair with cutting out their defective sections. *Oil Industry*, 2022, no. 10, pp. 78–82. In Rus.
 78. Korobov G.Yu., Rogachev M.K. Research of influence of asphaltene-resin substances into oil on the formation of asphaltene-paraffin-resin deposition. *NGD*, 2015, no. 3, pp. 162–173.
 79. Li C. Effect of asphaltene polarity on wax precipitation and deposition characteristics of waxy oils. *Energy and Fuels*, 2019, vol. 33, no. 8, pp. 7225–7233.
 80. Jorda R.M. Paraffin deposition and prevention in oil wells. *Journal of Petroleum Technology*, 1966, vol. 18, pp. 1605–1612.
 81. Rashidi M.A. Study of a novel inter pipe coating material for paraffin wax deposition control and comparison of the results with current mitigation technique in oil and gas industry. *Offshore Technology Conference Asia OTC 26695*. Kuala, Offshore Technology Conference Publ., 2016. pp. 1–7.
 82. Kuchumov R.Ya., Pustovalov M.F., Kuchumov R.R. *Analiz i modelirovanie effektivnosti ekspluatatsii skvazhin, oslozhnennykh parafinootlozheniyami* [Analysis and modeling of well operation efficiency, complicated by paraffin-containing deposits]. Moscow, VNIIONG Publ., 2005. 186 p.

Received: 16 November 2022.

Reviewed: 27 November 2022.

Information about the authors

Grigory Y. Korobov, Cand. Sc., associate professor, Saint-Petersburg Mining University.

Dmitry V. Parfenov, postgraduate student, Saint-Petersburg Mining University.

Thang Nguyen Van, Cand. Sc., assistant, Saint-Petersburg Mining University.