



NOVÉ POZNATKY V OBLASTI VŔTANIA, ŤAŽBY, DOPRAVY A USKLADŇOVANIA UHLIČOVÍKOV
OCTOBER 2018

EKOLOGICKÝ A EKONOMICKÝ VPLYV TVORBY PARAFÍNU NA ŤAŽOBNÝCH ZARIADENIACH PRI ŤAŽBE ROPY A ZEMNÉHO PLYNU

Ján Pinka¹

Ecological and economic impact of wax paraffin formation on the production equipment for oil and gas wells

Abstract: The problem of the formation and deposition of paraffin at oil extraction facilities is a long-term unfavorable phenomenon in the petroleum industry. Crude oil often contains paraffins, which are precipitated and adhered to risers, connectors, hoses, pins, and surface structures as the production oil flow (in tubing) drops in the normal course of oil extraction from the bearing to the surface. Heavy paraffin deposits on mining plants are undesirable because they reduce the effective size of flow pipelines and limit oil production from the oil pipeline. If this paraffin is deposited at mining installations, it is necessary to remove this paraffin by various mechanical, thermal or other means, resulting in a costly disruption of oil extraction itself and an increase in operating costs.

Keywords: wax paraffin, exploitation, wax scratcher tubing.

Úvod

Problémy s parafínom upchávajúcím podzemné vystrojenie, potrubné rozvody a zariadenia slúžiace k úprave vytiaženého média je možné riešiť mnohými spôsobmi. Všeobecne je možné všetky postupy rozdeliť na preventívne, zabraňujúce tvorbe usadením a na postupy odstraňujúce už usadený parafín. Zabránenie tvorby parafínových usadení je možné dosiahnuť udržaním parafínu rozpusteného v rope alebo znížením prínavosti častíc parafínu, prípadne zamedzeniu ich hromadeniu na povrchu vystrojenia.

Ropa a ropné parafíny

Ropa je olejovitá kvapalina s hustotou zväčša medzi 800 – 990 kg m⁻³ zložená z plyných, kvapalných a tuhých látok. Rozhodujúcu časť ropy tvoria uhľovodíky, zvyšok môžu tvoriť sírne, kyslíkaté a dusíkaté zlúčeniny, a v malom množstve aj organické a anorganické soli obsahujúce kovy.

Kvapalné látky, medzi ktoré patria rôzne uhľovodíky (n-alkány, izoalkány, cykloalkány a aromáty), tvoria podstatnú časť ropy. V rope môžu byť prítomné aj rôznorodé zlúčeniny obsahujúce heteroatómy (síra, dusík, kyslík).

Z plyných látok sa v rope nachádzajú najmä metán, etán, propán a bután, oxid uhličitý a sulfán. V určitých prípadoch sa môže v rope vyskytovať aj dusík, prípadne aj vzácne plyny.

Medzi pevné látky, ktoré sa môžu vyskytovať v rope, sa zaraďujú pevné uhľovodíky (parafíny a cerezíny) a taktiež asfaltické látky. Avšak tieto pevné látky sú rozpustené v kvapalných zlúčeninách.

Uvedené typy zlúčenín majú rôznu štruktúru, veľkosť molekúl, rôzny počet kruhov a počet alkylsubstituentov. Vzájomný pomer jednotlivých zlúčenín sa mení podľa veku ropy a podľa náleziska. Všeobecne je možné povedať, že s rastúcim bodom varu ropnej frakcie sa zvyšuje zložitnosť zmesi, rastie počet prítomných izomérov a zvyšuje sa koncentrácia heterozlúčenín.

¹ prof. Ing. Ján Pinka, CSc., Ústav zemských zdrojov, Fakulta BERG, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika, jan.pinka@tuke.sk, tel.: 055/6023150

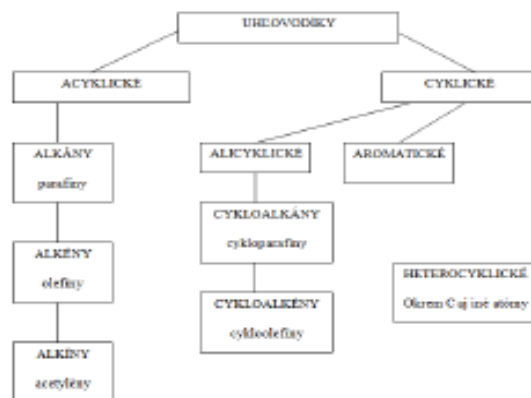
Pri elementárnom rozložení ropa zvyčajne obsahuje uhlík (84 - 87 % hmotnosti), vodík (11 -14 % hmotnosti), síru (0,1 - 4 % hmotnosti), dusík (0,01 - 1 % hmotnosti) a kyslík (0,05 - 1 % hmotnosti). Okrem týchto prvkov môže ropa obsahovať aj organicky viazané kovy (najmä vanád a nikel). Je možné povedať, že väčšinou je ropa ťažšia, t.j. ropa má väčšiu hustotu, čím je väčší obsah heteroatómov. Uhlíkovodíky sú binárne molekulové zlúčeniny, ktoré vo svojej molekule obsahujú iba atómy uhlíka a vodíka. Tieto atómy sa spájajú do otvorených reťazcov (nerozvetvených alebo rozvetvených) alebo kruhov. V uhlíkovodíkoch je atóm uhlíka štvorväzbový, t.j. obsahuje štyri kovalentné väzby. Väčšina uhlíkovodíkov je bezfarebná a je tvorená nepolárnymi molekulami, a preto sú nerozpustné vo vode. Uhlíkovodíky sa obvykle rozdeľujú podľa štruktúry na acyklické (alifatické) a cyklické. Acyklické uhlíkovodíky sú tvorené reťazcami rôznej dĺžky, ktoré môžu byť nerozvetvené alebo rozvetvené. Rozdeľujú sa na alkány (obsahujúce len jednoduché väzby medzi atómami uhlíka), alkeny (obsahujúce dvojité väzby) a alkyíny (obsahujúce trojitú väzbu). Cyklické uhlíkovodíky rozdeľujeme na alicyklické, aromatické a heterocyklické (obr. 1).

Charakteristika parafínu

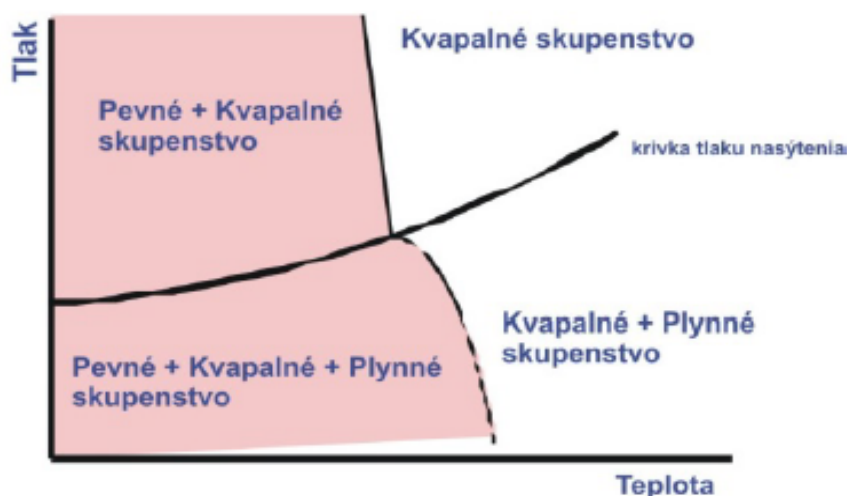
Parafín je voskovitá, tuhá látka, prirodzene sa vyskytujúca v rope. Parafín sa môže vyskytovať v mnohých formách, od číreho bieleho tuhého parafínu až po usadeniny pozostávajúce kompletne z asfalténov. Molekuly tuhého parafínu sú klasifikované ako skupina alkánov s nerozvetveným (n-alkány) alebo rozvetveným (izoalkány) reťazcom, kde uhlíkový reťazec sa môže zvyčajne pohybovať od C_{16} do C_{70} (rôzni autori uvádzajú začiatok uhlíkového reťazca pevných parafínov od C_{18}). Parafín má sklon kryštalizovať pri ťažbe ropy za určitých podmienok daného ložiska, ktoré značne závisia na lokálnych pomeroch. Objem ťažby, teplota a podmienky prúdenia ropy, prítomnosť iných uhlíkovodíkov, asfalténov a obsah vody pri ťažbe sú taktiež faktory vplyvajúce na kryštalizáciu parafínu v rope. Obrázok č. 2 zobrazuje typický diagram podmienok, za ktorých nastáva kryštalizácia parafínu. „Vyzrážanie“ (kryštalizácia) parafínu je proces, pri ktorom sa molekuly parafínu s nízkou molekulovou hmotnosťou stávajú nerozpustnými v surovej rope pri špecifickej teplote a tlaku a vypadávajú z ropy vo forme kryštálov tuhého parafínu. Tieto molekuly parafínu s nízkou molekulovou hmotnosťou pôsobia ako formovacie činitele pre molekuly parafínu s vyššou molekulovou hmotnosťou. Molekuly sa buď zachytávajú na stenách stúpačkovej kolóny a prípojky ťažobnej sondy alebo ostávajú v rope vo forme rozptýlených kryštálov parafínu. Ak dochádza k poklesu teploty a tlaku, vtedy sa ďalšie molekuly parafínu s vyššou molekulovou hmotnosťou vydeľujú z ropy, začnú sa zhromažďovať a formovať vrstvu na už vyzrážaných molekulách parafínu, ktoré sú usadené napríklad na stenách stúpačkovej kolóny a ťažobnej prípojky alebo na molekulách rozptýlených v rope. Molekulová hmotnosť parafínov sa zvyčajne pohybuje v rozmedzí od 250 do 550 $g \cdot mol^{-1}$.

Usadzovanie parafínu v ropných sondách

Usadzovanie parafínu v podzemnom vystrojení pri ťažbe ropy a pri jej preprave je spôsobené najmä stratou rozpustnosti parafínu v rope. Pokles teploty alebo tlaku, prípadne obidvoch faktorov prispieva k vyzrážaniu parafínu z ropy. V prípade porušenia rovnováhy medzi ropou a molekulami parafínu, dochádza k vydeľovaniu parafínu. Porušenie rovnováhy nastáva znížením teploty a/alebo tlaku toku média. Kryštalizácia parafínu závisí najmä na zmene (poklese) teploty, zatiaľ čo zmena tlaku má na samotnú kryštalizáciu menší účinok.



Obr. 1. Rozdelenie uhlíkovodíkov



Obr. 2. Diagram zmien teploty a tlaku so zobrazením vzniku jednotlivých fáz uhľovodíkov (v obrázku farebne označené aj pevné skupenstvo, ktoré predstavuje parafín)

Vydeľovanie parafínu môže nastať v ktoromkoľvek mieste systému ťažby ropy - od perforácie, cez vystrojenie sondy až po nádrže slúžiace k uskladňovaniu ropy. Bod zákalu („cloud point“) a bod tuhnutia („pour point“) sú typické kritéria charakterizujúce parafín. Bod zákalu je teplota, pri ktorej sa začínajú formovať prvé kryštály parafínu v rope. Ako klesá teplota, tieto parafinické častice sa navzájom priťahujú a vytvárajú parafínové reťazce. V zahraničnej odbornej literatúre je možné bod zákalu nájsť aj pod skratkou WAT (od anglického wax appearance temperature – teplota „objavovania sa“ parafínu) alebo WPT (od anglického wax precipitation temperature - teplota vyzrážania parafínu). V určitom bode sa kvapalina (ropa) stáva tak hustou, že už nedokáže ďalej tečť. Najnižšia teplota, pri ktorej ešte kvapalina tečie za daných podmienok sa nazýva bod tuhnutia.

Zníženie teploty, buď v sonde alebo v ťažobnej prípojke, môže byť spôsobené expanziou plynu, tepelnými stratami pri prúdení kvapaliny chladnejším prostredím (v sonde, prípadne na povrchu). Parafín sa vydeľuje v priebehu procesu vo forme monokryštálov. Tieto kryštály sú rozptýlené v rope a majú tendenciu zhľukovať sa okolo jadra, hlavne okolo asfalténov, a tvoria relatívne veľké parafínové častice.

Používané metódy na odstránenie parafínu

Metódy, ktoré slúžia k riešeniu problémov s usádzaním parafínu je možné podľa spôsobu použitia rozdeliť do troch hlavných kategórií:

- mechanické,
- termické,
- chemické.

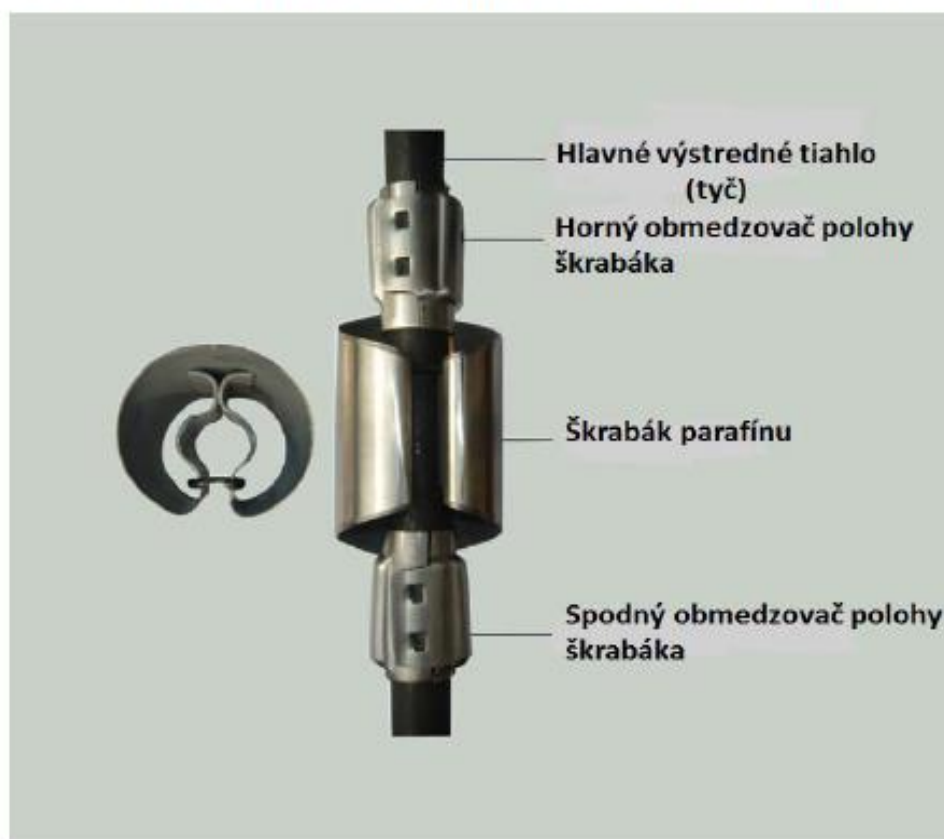
Mechanické metódy

V praxi sa využíva niekoľko metód mechanického odstraňovania usadeného parafínu na stenách stúpačkovej kolóny a potrubných prípojok slúžiacich k preprave ropy zo sondy k ďalšiemu spracovaniu. Medzi najviac používané nástroje slúžiace k čisteniu a odstráneniu usadenín parafínu patria centrátory (mechanické škrabáky) ako súčasť ťahlicovej kolóny, škrabáky zavesené na lane (wire-line), škrabáky v potrubných prípojkách (pri väčších priemeroch potrubí sa používajú „mechanický ježkovia“), rôzne rozpustné a nerozpustné zátky [4] [5] [6].

Centrátory (mechanické škrabáky), ktoré sú súčasťou ťahlicovej kolóny, sú inštalované na ťažobných sondách vystrojených hlbinným piestovým čerpadlom poháňaným na povrchu ťažobným kozlíkom cez zostavu ťahlic. Škrabáky odstraňujú usadeniny parafínu z vnútorných stien stúpačkovej kolóny vratným pohybom ťahlicovej kolóny spôsobené ťažobným kozlíkom na povrchu. Odstránený parafín je zachytávaný ropou prúdiacou v stúpačkovej kolóne, ktorou je vynášaný na povrch (obr. 3).

Mechanické škrabáky zavesené na lane sú ďalším nástrojom k mechanickému odstraňovaniu parafínu. Používajú sa najmä pri samotkových sondách alebo pri sondách ťažených metódou „gas lift“. Pri tejto metóde

je škrabák zavesený na lane a zapúšťaný do sondy na odstránenie usadenín parafínu na stenách stúpačkovej kolóny. Zapúšťanie je buď automatické, riadené časovým spínačom alebo manuálne v pravidelných intervaloch.



Obr. 3. *Mechanický škrabák parafínu*

Rozpustné a nerozpustné zátky sú prevažne používané na čistenie usadenín v ťažobných prípojkách. Rozpustné zátky sú tuhé, krátke valce vyrobené z mikrokryštalických parafínov alebo naftalénov. Nerozpustné zátky sú zvyčajne plastové zátky guľovitého tvaru. Jednou z výhod rozpustných zátek je ich tendencia rozpustiť sa v rope po pôsobení ako odstraňovač parafínu [7]. Proces začína vložением rozpustnej, prípadnej nerozpustnej zátky na jednom konci prípojky, nasleduje zatlačenie kvapaliny a následne tlakom dochádza k posunu zátky v potrubí a tým aj k odstráneniu parafínu zo stien prípojky.

Termické metódy

Odstraňovanie parafínu pomocou termických metód znamená pridanie externého tepla do systému minimalizovaním teplotných strát do okolia. Inštalácia hlbinného elektrického ohrevu v blízkosti otvoreného ložiskového intervalu spadá do kategórie termických metód, avšak tento spôsob je limitovaný vysokými nákladmi a dostupnosťou elektrickej energie. V potrubných prípojkách slúžiacich k preprave ropy je možné teplotné straty prúdiaceho média zmenšiť vhodnou izoláciou potrubia alebo udržiavaním vysokého tlaku v potrubí na zabránenie vypadávania ľahkých uhľovodíkov z ťaženého média (ropy).

Cirkulácia (preplachovanie) horúcej ropy alebo vody v sonde stále patrí medzi najpopulárnejšie metódy termického odstraňovania parafínu. Horúca ropa alebo horúca voda je zatlačaná do sondy, a tým rozpúšťa, prípadne zvyšuje rozpustnosť usadenín parafínu v rope, nahromadených v sonde. Použitie pary bolo vyskúšané v niektorých oblastiach ťažby ropy na odstránenie parafínu v stúpačkovej kolóne, pažniciach a potrubných prípojkách.

Avšak po použití ktorejkoľvek termickej metódy je nevyhnuté udržať teplotu ropy nad teplotou bodu zákalu za účelom zabránenia ďalšieho usadzovania.

Chemické metódy

Chemikálie sa používajú na obmedzenie usadenín parafínu rozpustením už existujúcich akumulácií, na zabránenie tvorby kryštálov parafínu a taktiež na zamedzenie prínavosti kryštálov parafínu k stenám stúpačkovej kolóny a potrubných prípojk. Chemické metódy k riešeniu problémov s parafínom zahŕňajú použitie štyroch kategórií chemikálií [1] [2] [3]:

- solventy (rozpušťačlá),
- dispergátory,
- detergenty,
- modifikátory kryštálov parafínu.

Solventy, ktoré sa používajú na rozpustenie existujúcich usadenín parafínu, spravidla obsahujú vysoký objem aromatických uhľovodíkov. Používa sa vyťažný kondenzát, kerozín, nafta, bután, pentán, xylen, toluén, benzén, kyslíčnik siričitý. Spôsob, akým solventy odstraňujú usadený parafín je, že prenikajú do usadenín a zmovu ich rozpúšťajú.



Obr. 4. *Tiahlice vytiahnuté zo sondy obalené parafínom (hore) a čisté tiahlice (dole na obrázku).*

Dispergátory sú chemické zlúčeniny, ktoré majú schopnosť „obaliť“ malé čiastočky parafínu a udržať ich rozptýlené v rope, tak ako dochádza k ich formovaniu pri ťažbe. Dispergátory neutralizujú príťažlivé sily medzi jednotlivými kryštálmi parafínu a príťažlivé sily medzi kryštálmi parafínu a stenami stúpačkovej kolóny, ťažobných prípojk a povrchových zariadení. Týmto nedochádza k hromadeniu kryštálov a formovaniu vrstvy parafínu na povrchu potrubia. Dispergátory sa aplikujú zatlačením určitého objemu zmesi dispergátorov a nejakého solventu do medzikružia až na dno sondy. Dispergátory sú pri ťažbe postupne vyčerpávané.

Detergenty sú povrchovo-aktívne látky, ktoré znižujú povrchové napätie kvapalín. Ich vlastnosťou je bipolárna štruktúra ich molekúl, kde jedna časť je hydrofóbná (odpuďuje vodu) a druhá je hydrofilná (príťažujúca vodu). Pri aplikácii detergentu pri ťažbe ropy obsahujúcej parafín dochádza k neutralizovaniu kohéznych síl medzi kryštálmi parafínu a príťažlivých síl medzi kryštálmi parafínu a povrchom stúpačkovej kolóny, prípadne potrubia. Detergenty pomáhajú rozbíjať usadeniny parafínu a zabráňujú hromadeniu rozptýlených čiastočiek parafínu pozdĺž stien stúpačkovej kolóny a potrubných prípojk.



Obr. 5. Usadený parafín v stúpačkovej kolóne (vľavo), vpravo po aplikácii termickej metódy.

Modifikátory kryštálov sú zvyčajne polymericke látky ako napr. polyetylén alebo akýkoľvek iný polymér s rozvetveným chemickým reťazcom. Vlastnosťou týchto látok je reakcia s vznikajúcimi kryštálmi parafínu, kde dochádza k zlúčeniu s molekulami parafínu a tým zmene rastu kryštálov parafínu.

Záver

Zastavenie ťažby uhľovodíkov z dôvodu vytvorenia parafinickej zátky v podzemnom vystrojení, v prepravnom potrubí alebo v technológii na spracovanie a úpravu uhľovodíkov znamená okrem veľkých finančných strát z dôvodu prerušenia ťažby, aj značné navýšenie nákladov nutných na odstránenie daného problému a uvedenie sondy/technológie do pôvodného stavu (pozri obr. 4 a obr. 5). Z tohto dôvodu je preto jednoznačne lepšie predchádzať problému a zabrániť tvorbe „prekážok“ pri ťažbe ropy. Nie je možné jednoznačne stanoviť jednu metódu, ktorá by sa dala používať na všetky sondy a na všetky problémy spojené s parafínom. Zároveň sa podmienky tvorby parafínov môžu meniť v priebehu životnosti ložiska a sondy, ako postupne dochádza k zmene pomerov jednotlivých fáz (ropa/voda/zemný plyn), ale zároveň aj k zmene vlastností ťaženého média. Pre stanovenie najefektívnejšieho spôsobu prevencie tvorby parafínu v podzemnom vystrojení pre danú sondu (prípadne ložisko) z pohľadu účinnosti je dôležité poznať samotné ložisko, ložiskové kvapaliny, teploty charakterizujúce parafín (teplota zákalu a teplota tuhnutia ropy), ako samozrejme aj prispôbiť podzemné vystrojenie spôsobu aplikácie. Kontrolným mechanizmom pre sledovanie možného vzniku parafinických usadenín v sondách vystrojených piestovým hlbinným čerpadlom s ťažobným kozlíkom na povrchu je sledovanie maximálneho dynamického zaťaženia ťahlicovej kolóny, kde postupné zvyšovanie váhy môže signalizovať začínajúce sa ukladanie parafínu v podzemnom vystrojení (stúpačková alebo ťahlicová kolóna).

Nemenej dôležitým aspektom je nákladovosť jednotlivých spôsobov prevencie. Dôkladná ekonomická rozvaha, či má konkrétna metóda ešte ekonomicky zmysel, je nevyhnutnou podmienkou pre posúdenie vhodnosti danej metódy deparafinácie.

Literatúra

- [1] Santos, P. C.: Removal of Nearbore Formation Damage From paraffin Is Better Achieved Using Solvents. SPE 38965, SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference and Exhibition, 30. August – 3. September, 1997
- [2] Brock, R.: An Experimental Paraffin Control Treatment Technique. SWPSC. Lubbock, Texas, 1989
- [3] Garbis, J. S., Olsen, H. R., Cushner, M. C., Woo, G. T.: A Novel Technique for Avoiding Paraffin Problems - A Field Study in the Ackerly Dean Unit, Dawson County, Texas. SWPSC, Lubbock, Texas, 1984
- [4] Pinka, J.: Glossary of Oil and Gas Terms: Monograph, Ostrava, 2014, ISBN: 978-80- 248-3387-3, s.1-190
- [5] Pinka, J.: Methods of coiled tubing drilling, benefits and limitations of CTD, TU Košice, Košice.
- [6] Pinka, J.: Fundamentals of Petroleum Engineering, Monograph, Ostrava, 2014, ISBN: 978-80-248-3242-5, s. 1-189
- [7] Mitrík, D.: Ťažba ropy so zvýšeným obsahom parafínu. In: Uhlí - Rudy - Geologický průzkum. Vol. 59, no. 2 (2011), p. 9-11. ISSN 1210-7697