использования, оперативность, достоверность, функциональность и экономичность. Достоверность связана с тем, что подсчет запасов опирается на фактические данные по накопленной добыче скважин и учитывает текущие свойства коллекторов и флюидов, что позволяет более точно прогнозировать добычу существующих на месторождении скважин. При этом объемы сложных и дорогостоящих геолого-геофизических технологий и затраты на их проведение могут значительно уменьшиться. Функциональность метода заключается в возможности его применения на разных стадиях разработки месторождения, в том числе при активном применении технологий повышения коэффициентов нефтеизвлечения пластов. Необходимость большого количества статистических данных по накопленной добыче скважин и лабораторных исследований проб и их корреляции, а так же влияние лабораторных методик и условий на успешность применения метода можно отнести к его недостаткам. Эти недостатки можно преодолеть при отбраковке ошибочных данных, условии создания систем автоматизированной регистрации и обработке в промысловых условиях Ксп добываемой нефти.

Список литературы

- 1. Чоловский И.П., Иванова М.М., Гутман И.С. и др. Нефтегазопромысловая геология и гидрогеология залежей углеводородов. М.: ГУП издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2002 С 312
- 2. Девликамов В.В., Мархасин И.Л., Бабалян Г.А. Оптические методы контроля за разработкой нефтяных месторождений. М.: Недра, 1970. С.21.
 - 3. Шмойлова Р.А. Теория статистики. М.: Финансы и статистика, 2002. С.513.

Сведения об авторах

Бурханов Р.Н., к.г.-м.н., доцент, заведующий кафедрой «Геология», Альметьевский государственный нефтяной институт, тел.: (8553) 31-00-68

Хазипов Ф.Р., студент, Альметьевский государственный нефтяной институт, тел.: (8553) 31-00-68

Ханнанов М.Т., к.г.-м.н., доцент, Альметьевский государственный нефтяной институт, тел.: (8553) 31-00-68, главный геолог НГДУ «Ямашнефть»

Burkhanov R.N., Candidate of Sciences, associate professor, Head of Department "Geology", Almetievsk State Petroleum Institute, phone: (8553) 31-00-68

Khazipov F.R., student, Almetievsk State Petroleum Institute, phone: (8553) 31-00-68
Khannanov M.T., Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, associate professor, Almetievsk State Petroleum Institute, phone: (8553) 31-00-68, Chief geologist of NGDU "Yamashneft"

УДК 622.276.72/665.7.038

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ИНГИБИТОРОВ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ С ДЕПРЕССОРНЫМИ ПРИСАДКАМИ

Т.В. Юрецкая, И.Г. Волынец (Тюменский государственный нефтегазовый университет)

Смеси ингибиторов парафиноотложения, синергический эффект

Asphalt-resin-wax inhibitor compositions, phenomenon of synergism

UDC 622.276.72/665.7.038

Assessment of efficiency of two-component asphalt-resin-wax inhibitor compositions with pour-point depressants. Yuretskaya T. V., Volynets I.G.

Two-component asphalt-resin-wax inhibitor compositions FLEK-IP-101, FLEK-IP-102, HPP-004 and pour-point depressants DP-65, TyumII-77 have been analyzed. The blend compositions and their effective concentrations demonstrating a maximum inhibiting efficiency in the model medium, aircraft kerosene, have been determined. A comparative assessment of the results received during the study of blends behavior in aircraft kerosene and in oil from Yuzno-Kharamurskoye field has been made. A method for a quantitative estimation of the synergism effect has been suggested. It is shown that the synergistic blends ensure a reduction of inhibitors consumption with the given efficiency of equipment protection. Fig. 5, tables 3, ref. 5.

настоящее время развитие нефтяной промышленности обусловлено значительными осложнениями при разработке нефтяных месторождений. Процессы добычи, сбора и подготовки нефти осложняются комплексом проблем, связанных с асфальтосмолопарафиновыми отложениями (АСПО). Одним из перспективных методов борьбы АСПО является применение ингибиторной обработки продукции скважин.

При разработке технологии ингибиторной защиты наиболее важным этапом является подбор эффективного ингибитора АСПО применительно к конкретным параметрам эксплуатации нефтепромыслового оборудования и физикохимическим свойствам нефти. Этот метод технологичен. Однако эффективность ингибиторов АСПО недостаточно высокая. Заводы России производят ограниченный ассортимент ингибиторов АСПО. Зарубежные ингибиторы имеют высокую стоимость и не всегда доступны. В то же время существует более экономичный, но эффективный способ расширения ассортимента ингибиторов парафиноотложения и повышения их качества. Это создание многокомпонентных смесей различных ингибиторов АСПО с синергическим ингибирующим эффектом [1]. Один из важных факторов, влияющих на проявление эффекта синергизма в многокомпонентных композициях, – различие химической природы исходных реагентов.

В статье представлены результаты исследования эффективности двухком-понентных смесей ингибиторов АСПО ФЛЭК-ИП-101, ФЛЭК-ИП-102, ХПП-004 и депрессорных присадок ДП-65, ТюмИИ-77.

Исследование эффективности реагентов и их смесей проводились методом «холодного стержня» на лабораторной установке [2], разработанной в ООО «ФЛЭК» согласно РД 39-3-1273-85 «Руководство по тестированию химических реагентов для обработки призабойной зоны пласта добывающих и нагнетательных скважин» п.2.8 в модельной среде – авиакеросине с добавлением 10% АСПО Харампурского месторождения. Для подтверждения явления синергизма и оценки эффективности разработанных составов полученные смеси повторно исследованы в нефти Южно-Харампурского месторождения с добавлением АСПО Харампурского месторождения в количестве 3% мас.

Эффективность ингибиторов парафиноотложения рассчитывалась по формуле

$$\Im = \frac{m_0 - m_p}{m_0} 100\%,\tag{1}$$

где m_0 – масса АСПО, отложившихся на стержне в контрольном опыте без добавления ингибитора, г; m_p – масса АСПО, отложившихся на стержне в опытах с добавлением ингибиторов и их смесей, г.

При исследовании ингибиторов АСПО, депрессорных присадок и их смесей обнаружено, что при одном и том же расходе композиции ингибиторов и присадок обладают большей эффективностью, чем исходные компоненты. Это связано с проявлением эффекта синергизма.

Нами предложена методика количественной оценки синергического эффекта. Согласно общему определению «аддитивности» масса смеси компонентов

(аддитивная масса m_a) равна сумме масс компонентов, составляющих эту смесь, умноженных на соответствующие им массовые доли в смеси:

$$m_a = \frac{(m_1 n_1 + m_2 n_2)}{(n_1 + n_2)},\tag{2}$$

где m_1 – масса АСПО, отложившихся на стержне в опыте с добавлением первого ингибитора, г; m_2 – масса АСПО, отложившихся на стержне в опыте с добавлением второго ингибитора, г; n_1 – массовая доля первого ингибитора в смеси; n_2 – массовая доля второго ингибитора в смеси.

Аддитивная эффективность смеси рассчитывается по формуле

$$\mathfrak{Z}_a = \frac{m_0 - m_a}{m_a},\tag{3}$$

где m_a – аддитивная масса АСПО, рассчитанная по формуле (2), г. Для количественной оценки используется соотношение

$$S = \frac{\mathcal{I}_{CM}}{\mathcal{I}_{a}}.\tag{4}$$

Если $\Im_{\text{см}}/\Im_a>1$, то проявляется синергический эффект, а если $\Im_{\text{см}}/\Im_a<1$, то эффект антагонистический.

Приведены физико-химические показатели исследуемых реагентов (табл. 1).

 Характеристика ингибиторов АСПО и депрессорных присадок

Наименование реагента	Химическое строение	Физико-химические свой- ства		
Присадка ТюмИИ-77	H[-OCH2C(CH2OR)2- CH2OCO C6H4CO-]nOH, где R=C ₂₁₋₂₅ диацетилпентаэритритфталат	Твердый продукт светло- коричневого цвета, низко- летуч, малотоксичен. Ки- слотное число 16 мг КОН/г, температура плавления 60 – 90 °C; кинематическая вязкость 20%-ного раство- ра присадки в масле при 50 °C 93мм²/с		
Присадка ДП-65	RCONH{C₂H₂N[C(O)R]}₀H, где R=C₂1-₂5 Амиды СЖК	Твердый продукт темно- коричневого цвета, мало- токсичен. Кислотное число 9,4 мг КОН/г, температура плавления 58 °C; молекулярная масса - 920		
ФЛЭК-ИП-101, ФЛЭК-ИП-102	В состав ингибиторов входят: толуол, этил- бензол технический, ксилол нефтяной, сольвент нефтяной	Жидкость светло-желтого цвета. Температура застывания плюс 15°С; мас. доля активного вещества 5-20%		
ХПП-004	Смесь фосфорорганического соединения, моноэтаноламина и оксиалкилированных спиртов и уретановых производных в смеси растворителей: метанола, сольвента нефтяного (нефрас A-130/150)	Жидкость светло-желтого цвета. Плотность при 20°С 0,820-0,870 г/смі; температура застывания минус50°С; кинематическая вязкость при 20°С ≤50 сСт; мас. доля активного вещества ≤8%		

Результаты определения эффективности и синергического эффекта различных композиций депрессоров с ингибиторами позволяют выбрать составы смесей и их рабочую концентрацию для наиболее эффективного применения (см. табл.2). Все двухкомпонентные смеси, исследованные в авиакеросине при соотношении компонентов 50:50 по массе, обладают максимальным синергизмом и максимальным значением эффективности при соответствующих концентрациях, по сравнению со смесями, применяемыми при других соотношениях реагентов (см. табл.2).

Построены некоторые графические зависимости на основании указанных данных (см. табл.2).

Таблица 2
Результаты определения синергического эффекта для различных двухкомпонентных смесей ингибиторов и депрессорных присадок

)UCUIIIUDIY	смесеи ингиоип	Opus	u veni	Jooopin	BIX IIPUC	u o o n
Смесь депрессор- ной присадки с ингибитором АСПО	Общая концентра- ция смеси, г/т	Соотношение ком- понентов в смеси присадка : ингиби- тор АСПО	Эприсадки	Э ингибитора АСПО	Эсмеси (экспериментальная)	Эадипивная	Эсм/Эа
	100	30:70 50:50	54,4	31,5	22,5 58,9	38,4 42,9	0,59 1,37
		70:30			41,9	47,6	0,88
		30:70	57,0	40,1	43,3	45,1	0,96
ДП-65 : ХПП-	250	50:50			75,5	48,5	1,56
004, исследо-		70:30			68,6	51,9	1,32
ванная в авиа-		30:70			49,6	48,5	1,02
керосине	500	50:50	57,2	44,7	59,6	51,0	1,19
		70:30			44,2	53,5	0,83
		30:70			73,2	51,6	1,42
	1000	50:50	67,5	44,8	85,9	56,1	1,53
		70:30			52,9	60,6	0,87
	50	30:70		27,3	13,8	26,2	0,53
		50:50	23,7		60,3	25,5	2,36
		70:30			30,2	24,8	1,22
		30:70	30,6		24,2	30,2	0,80
ТюмИИ-77:	100	50:50		30,1	59,4	30,3	1,96
ХПП-004, ис-		70:30			17,2	30,4	0,57
следованная в		30:70		59,4	43,0	1,38	
авиакеросине	250	50:50	47,2	41,2	66,6	44,2	1,51
		70:30	69,1 49,		24,2	45,4	0,53
	500	30:70		49,5	64,2	55,4	1,16
	500	50:50			78,8	59,3	1,33
		70:30			82,6	63,3	1,30
	50	30:70 50:50	25.4	27.7	11,9 69,4	27,0 26,5	0,44 2,62
		70:30	25,4	27,7	10,2	26,1	0,39
	100	30:70			50,2	29,4	1,71
ТюмИИ-		50:50	31,2	28,6	71,6	29,9	2,39
77:ФЛЭК-ИП-	100	70:30	01,2	20,0	36,8	30.4	1,21
101, исследо-		30:70			44,7	37,2	1,20
ванная в авиа-	250	50:50	46,3	33,3	32,1	39,8	0,81
керосине		70:30	1	,-	81,3	42,4	1,92
		30:70			18,7	59,6	0,31
	500	50:50	69,0	55,5	62,6	62,3	1,00
		70:30	1		65,6	65,0	1,01
ДП-65 : ФЛЭК-	50	30:70			19,0	25,5	0,75
ИП-102, иссле-		50:50	27,7	24,5	73,5	26,1	2,82
дованная в		70:30			60,7	26,8	2,26
авиакеросине	1	30:70			53,0	34,7	1,53
	100	50:50	51,4	27,5	60,4	39,4	1,53
		70:30			53,4	44,2	1,21
	250	30:70	70,6	41,4	69,5	50,2	1,38
		50:50			63,5	56,0	1,13

Смесь депрессор- ной присадки с ингибитором АСПО	Общая концентра- ция смеси, г/т	Соотношение ком- понентов в смеси присадка : ингиби- тор АСПО	Эприсадки	Э ингибитора АСПО	Эсмеси (экспериментальная)	Эадитивная	Эсмэа
		70:30			76,2	61,8	1,23
		30:70			40,0	62,5	0,64
	500	50:50	71,1	58,8	63,8	65,0	0,98
		70:30			64,6	67,4	0,96
ДП-65 : ХПП-	50	30:70	19,5	21,3	42,7	20,7	2,06
004, исследо-		50:50			52,3	20,4	2,56
ванная в нефти		70:30			53,0	20,0	2,65
Южно-	100	30:70	51,7	38,7	53,6	42,6	1,26
Харампурского		50:50			52,1	45,2	1,15
месторождения		70:30			64,3	47,8	1,35
	250	30:70	56,0	49,7	44,6	51,6	0,86
		50:50			60,9	52,8	1,15
		70:30			55,2	54,1	1,02

Приведены зависимости эффективности ингибиторов АСПО, депрессорных присадок и некоторых наиболее эффективных смесей в зависимости от концентрации реагентов, исследованных в авиакеросине (рис.1), откуда видно, что присадка ДП-65 обладает наибольшим ингибирующим эффектом среди однокомпонентных реагентов при исследованных концентрациях. Эффективность же двухкомпонентных смесей присадок ДП-65 и ТюмИИ-77 с другими ингибиторами АСПО превышает эффективность ДП-65 в определенных интервалах концентраций. Это однозначно свидетельствует о том, что исследованные смеси проявляют синергический ингибирующий эффект.

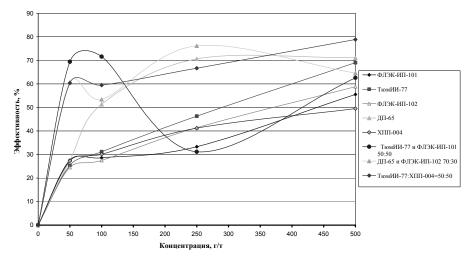


Рис. 1. Зависимость эффективности исходных ингибиторов и наиболее активных их смесей от концентрации в авиакеросине

Целесообразно рассмотреть полученные закономерности и построить графические зависимости на примере одной из наиболее эффективных композиций, смеси ДП-65 и ХПП-004, исследованной в различных соотношениях первоначально в авиакеросине, а затем в нефти для оценки эффективности и подтверждения синергического эффекта [3].

Представлены зависимости эффективности ингибирования от содержания наиболее эффективного компонента в смеси, исследованной в авиакеросине и

нефти (рис.2,3). Повышение эффективности ингибирования в смесях по сравнению с исходными ингибиторами имеет место в модельной среде — авиакеросине и нефти. Это однозначно свидетельствует о проявлении эффекта синергизма. Практический интерес представляют области минимальных значений концентраций, где эффективность ингибирования достаточно высока. Наиболее предпочтительна смесь при расходе 100 г/т нефти. Ее эффективность при всех соотношениях превышает эффективность исходных ингибиторов. При концентрации 250 г/т эффективна смесь в соотношении компонентов 50:50, что подтверждают полученные результаты исследования этой смеси в авиакеросине.

При исследовании эффективности смесей депрессоров с ингибиторами АСПО необходимо изучать все составы и концентрации для выбора наиболее эффективных [4].

Представлены зависимости отношения экспериментальной эффективности к эффективности аддитивной для смеси ингибиторов АСПО ХПП-004 и ДП-65, исследованной при оценке синергического эффекта в авиакеросине и в нефти соответственно (рис.4,5).

Для концентраций 50, 100 г/т при любых соотношениях ингибиторов в смеси проявляется синергический эффект (см. рис.5). Таким образом, смесь ДП-65 и ХПП-004 при дозировке 50, 100 г/т можно применять для ингибирования АСПО в любом соотношении ингибитора и присадки.

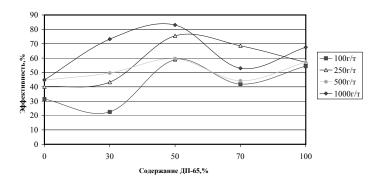


Рис. 2. Зависимость эффективности действия смеси ингибитора XПП-004 и депрессатора ДП-65 от содержания ДП-65 и расхода смеси реагентов в авиакеросине

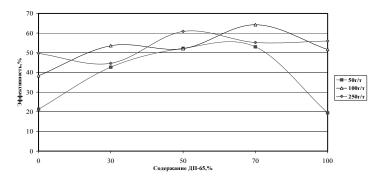


Рис. 3. Зависимость эффективности действия ингибиторов А СПО ХПП-004, ДП-65 и их смеси от содержания ДП-65 и расхода смеси реагентов в нефти

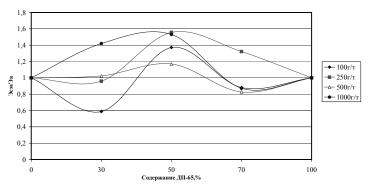


Рис. 4. Зависимость Θ_{cm}/Θ_a от содержания ДП-65 для смеси ДП-65 и ХПП-004, исследованной в авиакеросине

Одним из критериев при выборе ингибитора по величине его расхода является обеспечение необходимого уровня эффективности ингибирования. Зависимости Эсм/Эа от содержания активного компонента наиболее четко отражают, какую смесь и с каким расходом необходимо выбрать, а также позволяют численно оценить эффект синергизма.

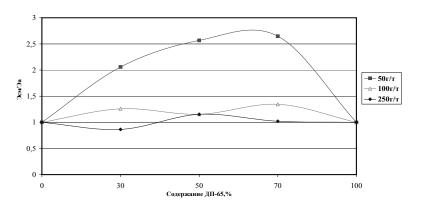


Рис. 5. Зависимость Θ_{cm}/Θ_a от содержания ДП-65 для смеси ДП-65 и ХПП-004, исследованной в нефти

Следует отметить, что эффект синергизма зависит от общей концентрации смеси. С повышением концентрации он уменьшается, тогда как эффект антагонизма увеличивается.

Для выбора наиболее эффективного ингибитора по эффекту ингибирования, без учета стоимости ингибиторов, необходимо принимать во внимание два параметра: величину эффективности и концентрацию. Предпочтителен тот ингибитор, который, к примеру, при равной эффективности показывает этот эффект при более низкой концентрации.

Приведены значения концентрации и эффективности ингибиторов, депрессаторов, их составы. Эффективность смесей, которые проявляют наибольший синергизм, заметно выше эффективности исходных компонентов. Минимальную удельную стоимость имеют составы с максимальным синергическим эффектом.

Таблица 3

Оценка экономии ингибиторов и присадок, проявляющих синергический эффект в двухкомпонентных композициях, исследованных в авиакеросине без учета стоимости реагентов

Пор.	Ингибиторы, депрессаторы и их	Эффективность ингибиторов, присадок и их смесей при разном расходе, %				
номер смеси		50 г/т	100 г/т	250 г/т	500 г/т	
1	ХПП-004	27,3	31,5	40,1	44,7	
2	ДП-65	27,7	54,4	57	57,2	
3	ТюмИИ-77	23,7	30,6	47,2	69,1	
4	ФЛЭК-ИП-102	24,5	27,5	41,4	58,8	
5	ФЛЭК-ИП-101	27,7	28,6	33,3	55,5	
6	ДП-65:ХПП-004 50:50	-	58,9	75,5	59,6	
7	ДП-65:ХПП-004 70:30	-	41,9	68,6	44,2	
8	ТюмИИ-77:ХПП-004 50:50	60,3	59,4	66,6	78,8	
9	ДП-65:ФЛЭК-ИП-102 70:30	60,7	53,4	76,2	64,6	
10	ДП-65:ФЛЭК-ИП-102 50:50	73,5	60,4	63,5	63,8	
11	ТюмИИ-77:ФЛЭК-ИП-101 50:50	69,4	71,6	31,2	62,6	

Выводы

- Разработанные составы двухкомпонентных смесей ингибиторов АСПО с депрессорными присадками показывают высокое ингибирующее действие по сравнению с самым эффективным исходным компонентом, обладая высоким синергическим эффектом.
- Эффективность и величина синергизма смесей зависят от состава смесей и концентрации. Поэтому при разработке смесей, обладающих высокой ингибирующей защитой от АСПО, необходимо точное соблюдение составов и рабочих областей концентраций смесей.
- Применение разработанных высокоэффективных смесей ингибиторов для защиты нефтепромысловых объектов от АСПО позволит в 3-4 раза снизить их расход по сравнению с расходом исходных ингибиторов при одной и той же заданной величине эффективности защиты.

Список литературы

- 1. Синергетические эффекты при деэмульсации высокопарафинистых нефтей/ Оринбасаров К.А., Климова Л.З., Дарищева Н.В. и др. // Нефтепромысловое дело. 2006. № 10. С. 38 42.
- 2. Глущенко В.Н., Шипигузов Л.М., Юрпалов И.А. Оценка эффективности ингибиторов асфальтеносмолопарафиновых отложений // Нефтяное хозяйство, 2007. №.5. С. 84 87.
- 3. МПК C09К 3/00 E21B 37/06. Состав для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений / Пензева Т.В., Перекупка А.Г., (ОАО «Гипротюменнефтегаз»).- № RU 2 316 642 C1; Заявл. 31.05.06 // Патент. 2006.
- 4. Юрецкая Т.В., Перекупка А.Г. Эффективность многокомпонентных смесей ингибиторов АСПО. Москва: Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции. Нефтепромысловая химия, 26-27.06.2008.- С. 144.
- 5. Зараева Ю.С., Юрецкая Т.В., Перекупка А.Г. Разработка синергетических смесей реагентов для добычи нефти.- Тюмень: 32-я научно-практическая конференция, посвященная 45-й годовщине ОАО «Гипротюменнефтегаз», 2009.- С. 54.

Сведения об авторах

Юрецкая Т. В., младший научный сотрудник, ОАО «Гипротюменнефтегаз», тел.: (3452)46-53-92, <u>Yuretskaya_NIO@mail.ru</u>

Волынец И.Г., к.т.н., доцент кафедры «Сооружение и ремонт нефтегазовых объектов», Тюменский государственный нефтегазовый университет, Институт транспорта, тел.: (3452)417-025

Yuretskaya T. V., Junior scientific worker of OJSC «Giprotuymenneftegas», phone +7 (3452) 46-53-92, Yuretskaya NIO@mail.ru