АДСОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО РЕАГЕНТА КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ, ОБЛАДАЮЩЕГО СВОЙСТВАМИ ИНГИБИТОРА СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ И ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

ADSORPTION-DESORPTION STUDIES OF A COMPLEX-ACTING OILFIELD REAGENT WITH THE PROPERTIES OF A SCALE AND HYDRATE FORMATION INHIBITOR

И. В. Валекжанин
Ilya V. Valekzhanin

ООО «РН-БашНИПИнефть»,
г. Уфа, Российская Федерация
RN-BashNIPIneft LLC,
Ufa, Russian Federation

Э. Р. Ишмияров
Emil R. Ishmiyarov

ООО «РН-БашНИПИнефть»,
г. Уфа, Российская Федерация
RN-BashNIPIneft LLC,
Ufa, Russian Federation

А. Ю. Пресняков
Aleksandr Yu. Presnyakov

ООО «РН-БашНИПИнефть»,
г. Уфа, Российская Федерация
RN-BashNIPIneft LLC,
Ufa, Russian Federation

О. А. Латыпов
Oskar A. Latypov

ООО «РН-БашНИПИнефть»,
г. Уфа, Российская Федерация
RN-BashNIPIneft LLC,
Ufa, Russian Federation

А. Р. Гарифуллин
Azat R. Garifullin

ООО «РН-БашНИПИнефть»,
г. Уфа, Российская Федерация
RN-BashNIPIneft LLC,
Ufa, Russian Federation

А. И. Волошин
Aleksandr I. Voloshin

ООО «РН-БашНИПИнефть»,
г. Уфа, Российская Федерация
RN-BashNIPIneft LLC,
Ufa, Russian Federation

В настоящей работе отражены результаты лабораторных исследований адсорбционно-десорбционных свойств разработанного авторами нефтепромыслового реагента комплексного действия, обладающего свойствами ингибитора галитообразования, отложений кальцита и гипса, а также свойствами ингибитора гидратообразования. Методом динамического тестирования найдена минимальная рабочая концентрация разработанного реагента для применения по технологии задавки ингибитора в пласт. Результаты лабораторных экспериментов обработаны посредством специализированного программного обеспечения, получена изотерма адсорбции для разработанного реагента. С целью снижения рисков проявления несовместимости разработанного реагента с высокоминерализованными пластовыми водами рассматриваемого месторождения проведены дополнительные исследования совместимости растворов реагента различной концентрации с пластовыми водами разной минерализации и концентрации ионов кальция, по результатам которых разработана «матрица совместимости». На основе проделанной работы разработан программный модуль, позволяющий пользователю рассчитать для конкретной скважины необходимые объемы реагента и других технологических жидкостей для проведения операции задавки реагента в пласт с запланированным сроком защиты.

This work presents the results of laboratory studies of the adsorption-desorption properties of the developed oilfield reagent with a complex effect, which has the properties of an inhibitor of halite formation, deposits of calcite and gypsum, as well as the properties of an inhibitor of hydrate formation. By the method of dynamic testing, the minimum inhibitory concentration (MIC) of the developed reagent was found for application by the squeeze technology. The results of laboratory experiments were processed using specialized software, and the adsorption isotherm for the developed reagent was obtained. In order to reduce the risks of incompatibility of the developed reagent with highly mineralized formation waters of the field under consideration, additional studies of the compatibility of reagent solutions of different concentrations with formation waters of different salinity and concentration of calcium ions

Ключевые слова

галит; кальцит; гипс;
ингибитор солеотложений;
ингибитор гидратообразования;
высокоминерализованные среды;
лабораторное тестирование;
адсорбционно-десорбционные
исследования; фильтрация;
задка в пласт

Key words

halite; calcite; gypsum; inhibitor;
highly mineralized media; laboratory
testing; adsorption-desorption
testing; filtration; squeeze

were carried out and a «compatibility matrix» was developed. Based on the work done, a software module has been developed that allows the user to calculate the required volumes of reagent and other process fluids for a particular well to carry out the squeeze operation with the planned period of protection.

Введение

Нефтегазоконденсатные месторождения Восточной Сибири обладают, как правило, набором специфических особенностей, среди которых можно выделить высокую минерализацию пластовых вод (до 500 г/л и выше), низкие пластовые температуры (около 12 °C) и «галинизированность» породы коллектора (засолонение до 19,5 %). Эти особенности являются причиной целого ряда осложнений, возникающих в процессе добычи нефти и газа. Помимо часто встречающихся на других месторождениях отложений кальцита, гипса и газовых гидратов, на ряде месторождений Восточной Сибири большой проблемой является образование и отложение галита — хлорида натрия (NaCl).

Галит в нефтегазодобывающей промышленности Российской Федерации считается «нетрадиционной» солью ввиду практически полного его отсутствия в скважинных отложениях на месторождениях Западной Сибири. Однако с началом активной разработки месторождений Восточной Сибири и развитием шельфовых направлений проблема образования и отложения галита становится все более острой, и, следовательно, привлекает все больше внимания научного сообщества [1–3].

Самым распространенным методом управления отложением галита является обработка проблемных зон пресной водой путем постоянного дозирования в затрубное пространство скважины, либо путем периодических промывок глубинно-насосного оборудования (ГНО) и призабойной зоны пласта (ПЗП). Данная технология достаточно эффективна (удаление отложений галита до 100 %), однако ее применение не всегда возможно из-за недостатка на месторождении необходимого количества пресной воды. В таких случаях применение ингибиторов солеотложения для предотвращения образования галита является необходимой альтернативой.

Механизм образования галита, включая морфологию его кристаллов, достаточно подробно изучен и описан в научной литературе [4]. Тем не менее, проблема подбора эффективного ингибитора галитообразования для высокоминерализованных сред на текущий момент является очень актуальной.

Introduction

The oil and gas condensate fields of Eastern Siberia usually have a set of specific features, among which is high salinity of formation water (up to 500 g/l and higher), low formation temperature (about 12 °C) and «galitization» of reservoir rock (salinization up to 19,5 %). These features are the cause of a number of complications arising in the process of oil and gas production. In addition to deposits of calcite, gypsum, and gas hydrates that are often found in other fields, the formation and deposition of halite, sodium chloride (NaCl), is a big problem in a number of fields in Eastern Siberia.

Halite in the oil and gas industry of the Russian Federation is considered to be «unconventional» salt due to its almost complete absence in the well deposits in the fields of Western Siberia. However, with the beginning of active development of deposits in Eastern Siberia and the development of offshore areas, the problem of halite formation and deposition becomes more acute, and therefore attracts more attention of the scientific community [1–3].

The most common method for managing halite deposition is to treat the problem areas with fresh water by continuously dosing into the annulus of the well, or by periodically flushing the downhole pumping equipment and the bottomhole formation zone. This technology is quite effective (removal of halite deposits up to 100 %), however, its application is not always possible due to the lack of the required amount of fresh water at the field. In such cases, the use of scale inhibitors to prevent halite formation is a necessary alternative.

The mechanism of halite formation, including the morphology of its crystals, has been studied in sufficient detail and described in the scientific literature [4]. Nevertheless, the problem of selecting an effective halite inhibitor for highly mineralized media is currently very relevant.

Авторами разработан нефтепромысловый реагент комплексного действия, обладающий ингибирующими свойствами по отношению к образованию как кристаллов галита, кальцита, гипса, так и газовых гидратов. Целью настоящей работы является исследование его адсорбционно-десорбционных свойств для определения возможности и перспектив его использования по технологии задавки в пласт добывающих скважин.

Разработка рецептуры реагента комплексного действия

Главным критерием в разработке рецептуры нефтепромыслового реагента комплексного действия, является, прежде всего, его антигалитная активность. Кроме этого, разработанный реагент также должен проявлять ингибирующие свойства по отношению к отложениям кальцита, гипса и к образованию газовых гидратов.

С целью определения оптимальной рецептуры реагента было проведено значительное количество лабораторных тестов и испытаний, направленных на приведение в соответствие физико-химических и технологических свойств разработанного реагента требованиям ПАО «НК «Роснефть» [5]. Показано, что разработанный реагент удовлетворяет всем требованиям ПАО «НК «Роснефть» к физико-химическим свойствам, кроме температуры застывания товарной формы, которая составляет около минус 30 °С при требовании для Восточной Сибири — минус 50 °С. Достаточно высокая температура застывания разработанного реагента обусловлена тем, что применение низкотемпературных агентов в его рецептуре в условиях высокоминерализованных пластовых вод сильно ограничено ввиду возможного проявления эффекта «высаливания». В связи с тем, что разработанный реагент не предполагается к применению по технологии постоянного/периодического дозирования, для его использования на месторождении ведется разработка индивидуальной инструкции, которая будет учитывать его ограничения.

По известным методикам [2] была определена эффективность ингибирования отложения галита, гипса, кальцита и образования газовых гидратов разработанным реагентом. В рамках лабораторных испытаний было установлено, что максимальная эффективность ингибирования образования галита составила 61 % при дозировке 1000 мг/л, гипса — 42,3 % при дозировке 1200 мг/л, кальцита — 61,5 %

The authors have developed a complex-acting oilfield reagent with inhibitory properties with respect to the formation of halite, calcite, gypsum crystals and gas hydrates. The aim of this work is to study its adsorption-desorption properties to determine the possibilities and prospects of its use by the squeeze technology.

Development of a complex action reagent

The main goal in developing the formulation of an oilfield reagent with a complex effect is, first of all, its antigalitic activity. In addition, the developed reagent should also exhibit inhibitory properties to deposits of calcite, gypsum and the formation of gas hydrates.

In order to determine the optimal formulation of the reagent, a significant number of laboratory tests were conducted. The aim of these tests was bringing the physicochemical and technological properties of the developed reagent into line with the requirements of Rosneft Oil Company [5]. It has been shown that the developed reagent satisfies all the requirements of Rosneft Oil Company for physicochemical properties, except for the pour point of the commodity form, which is about minus 30 °C, while the demand for Eastern Siberia is minus 50 °C. The sufficiently high pour point of the developed reagent is due to the fact that the use of low-freezing agents in its formulation in highly mineralized formation waters is very limited because of the possible «salting out» effect. Due to the fact that the developed reagent is not intended for use according to the technology of constant/periodic dosing, an individual instruction is being developed for its use in the field, which will take into account its limitations.

By known methods [2], the effectiveness of inhibiting the deposition of halite, gypsum, calcite and the formation of gas hydrates by the developed reagent was determined. As part of laboratory tests it was found that the maximum efficiency of inhibiting the formation of halite was 61 % at a dosage of 1000 mg/l, gypsum — 42.3 % at a dosage of 1200 mg/l, calcite — 61.5 % at a dosage of 1200 mg/l. The developed reagent also exhibits antihydrate properties — at a dosage of 2 % vol. the onset temperature of hydrate formation decreased by 6.2 °C.

при дозировке 1200 мг/л. Разработанный реагент также проявляет антигидратные свойства — при дозировке 2 % об. температура начала гидратообразования снизилась на 6,2 °С.

В ходе лабораторного тестирования было также установлено, что разработанный реагент полностью совместим с пластовой и пресной водой, нефтью рассматриваемого месторождения, а также применяемыми на месторождении жидкостями глушения на основе KCl (плотностью до 1,16 г/см³), NaCl (плотностью до 1,18 г/см³) и CaCl₂ (плотностью до 1,30 г/см³).

Исследовано влияние разработанного реагента на процесс подготовки нефти в условиях соответствующего технологического режима. Установлено, что присутствие реагента в транспортируемой добываемой жидкости в рабочей дозировке не оказывает негативного влияния на процесс подготовки нефти.

Адсорбционно-десорбционные исследования разработанного реагента на натурных образцах керна

С целью получения количественных данных, необходимых для расчета объемов заправки ингибитора в пласт и определения объемов защищаемой воды, были проведены лабораторные фильтрационные эксперименты на естественных образцах керна и определены адсорбционно-десорбционные свойства разработанного реагента (получена изотерма адсорбции). Основные линейные и фильтрационно-емкостные характеристики рассмотренных образцов керна представлены в таблице 1.

На основе двух образцов керна была составлена модель пласта. Для насыщения образцов керна, в качестве закачиваемого агента на соответствующих этапах эксперимента готовилась модель пластовой воды, состав которой приведен в таблице 2.

Таблица 1. Основные характеристики используемых образцов керна в составной модели

№ п/п	Пористость, %	Проницаемость по гелию, мД	Длина, см	Объем пор, мл
1	11,8	219,79	6,843*	3,8*
2		213,78		

*данные приведены для составной модели

Table 1. The main characteristics of the used core samples in a composite model

№	Porosity, %	Helium Permeability, mD	Length, cm	Pore volume, ml
1	11.8	219.79	6.843*	3.8*
2		213.78		

*data are for composite model

During laboratory testing, it was also found that the developed reagent is fully compatible with formation and fresh water and oil of the field in question, as well as KCl-based killing fluids used in the field (density up to 1.16 g/cm³), NaCl (density up to 1.18 g/cm³) and CaCl₂ (density up to 1.30 g/cm³).

The influence of the developed reagent on the oil preparation process under the conditions of the corresponding technological regime was investigated. It was established that the presence of the reagent in the transported produced fluid in the working dosage does not adversely affect the process of oil preparation.

Adsorption-desorption studies of the developed reagent on full-scale core samples

In order to obtain quantitative data necessary for calculating the volumes of inhibitor injection into the reservoir and determining the volumes of protected water, laboratory filtration experiments were conducted on natural core samples and the adsorption-desorption properties of the developed reagent were determined (adsorption isotherm was obtained). The main linear and filtration-capacitive characteristics of the examined core samples are presented in Table 1.

Based on two core samples, a reservoir model was compiled. To saturate core samples at the appropriate stages of the experiment, a reservoir water model was prepared. The composition of that water is shown in Table 2.

Таблица 2. Состав попутно-добываемой воды

Катионы, мг/л				Анионы, мг/л				Общее содержание железа
Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Сумма катионов	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Сумма анионов	
27030	3436	62525	92991	230	146580	377	147187	48
Минерализация, мг/л				240226				

Table 2. Composition of produced water

Cations, mg/l				Anions, mg/l				Total iron
Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Sum of cations	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Sum of anions	
27030	3436	62525	92991	230	146580	377	147187	48
Mineralization, mg/l				240226				

Исследования проводились на современных установках для определения фильтрационно-емкостных свойств образцов, позволяющих определять исследуемые параметры с высокой точностью.

Образцы керна предварительно экстрагировали спиртобензольной смесью в аппаратах Сокслета и отмывали дистиллированной водой от солей, согласно требованиям ОСТ 39-195-86.

Методика проведения исследований заключалась в прокачивании через пористую среду раствора ингибитора с последующим его вымыванием моделью пластовой воды. Раствор ингибитора в 2 %-ом растворе KCl подавался в ячейку с породой с помощью насоса. Линейная скорость фильтрации флюида через породу составляла 200 м/год, температура — 23 °C.

Через составную модель прокачивали 5 поровых объемов модели пластовой воды. После стабилизации перепада давления определяли базовую проницаемость модели по жидкости, которая составила 512,7 мД. График фильтрации модели пластовой воды приведен на рисунке 1.

The studies were carried out on modern facilities to determine the filtration-capacitive properties of the samples, allowing determining the studied parameters with high accuracy.

Core samples were pre-extracted with an alcohol-benzene mixture in Soxhlet apparatus and washed with distilled water from salts.

The research methodology consisted in pumping an inhibitor solution through a porous medium, followed by washing it with a reservoir water model. A solution of the inhibitor in a 2 % KCl solution was supplied to the rock cell using a pump. The linear velocity of fluid filtration through the rock was 200 m/year, and the temperature was 23 °C.

5 pore volumes of the formation water model were pumped through the composite model. After stabilization of the pressure drop, the base fluid permeability of the model was determined, which amounted to 512.7 mD. The filtering graph of the produced water model is shown in Figure 1.

Рисунок 1. Фильтрация модели пластовой воды

Figure 1. Filtration of the formation water model

Насыщение пористой среды реагентом осуществляли путем прокачивания его 3 %-го раствора через керн. На выходе из ячейки отбирали по 3 мл раствора и анализировали на содержание активной основы разработанного ингибитора комплексного действия. Концентрацию ингибитора в отобранных пробах определяли по предварительно построенным калибровочным кривым. После прохождения порядка 15 поровых объемов через пористую среду и достижения концентрации реагента, соответствующей исходной, дозирование реагента прекращали, и керн с реагентом выдерживали 4 часа для адсорбции реагента на породе. Также была определена проницаемость модели по раствору ингибитора, которая составила 339,3 мД. Можно предположить, что полученное снижение проницаемости модели связано с адсорбцией ингибитора на породе. Динамика изменения перепада давления при закачке раствора ингибитора в составную модель приведена на рисунке 2.

The porous medium was saturated with a reagent by pumping its 3 % solution through a core. At the exit of the cell, every 3 ml of solution was selected and analyzed for the content of the active base of the developed inhibitor. The concentration of inhibitor in the selected samples was determined by pre-built calibration curves. After passing about 15 pore volumes through the porous medium and reaching the reagent concentration corresponding to the initial one, the dosing of the reagent was stopped, and the core with the reagent was kept for 4 h to adsorb the reagent on the rock. The permeability of the model was also determined by the inhibitor solution, which amounted to 339.3 mD. It can be assumed that the resulting decrease in permeability of the model is associated with the adsorption of the inhibitor on the rock. The dynamics of the pressure drop during the injection of the inhibitor solution into the composite model is shown in Figure 2.

Рисунок 2. Закачка раствора реагента

Figure 2. Reagent solution injection

Десорбцию реагента производили пропуском через ячейку 15 поровых объемов модели пластовой воды. Режимы прокачивания не изменялись. После стабилизации перепада давления определили проницаемость модели по жидкости, которая составила 508,3 мД. Динамика изменения перепада давления при промывке составной модели пластовой водой приведена на рисунке 3.

The reagent was desorbed by passing 15 pore volumes of the formation water model through the cell. Pumping modes did not change. After stabilization of the pressure drop, the liquid permeability of the model was determined, which amounted to 508.3 mD. The dynamics of the pressure drop during the washing of the composite model with formation water is shown in Figure 3.

Рисунок 3. Смыв реагента моделью пластовой воды

Figure 3. Flushing the reagent with a model of produced water

Коэффициент восстановления проницаемости, рассчитанный как отношение проницаемости составной модели по жидкости после закачки реагента и до нее, составил 99,1 %.

С начала дозирования раствора реагента на выходе из колонки отбиралось по 3 мл рабочего раствора, который анализировался на содержание активной основы реагента. Результаты определения остаточного содержания разработанного реагента в выходящих из колонки пробах представлены на рисунке 4.

The permeability recovery coefficient, calculated as the ratio of the permeability of the composite model to the liquid after injection of the reagent and before it, amounted to 99.1 %.

From the beginning of the dosing of the reagent solution, every 3 ml of the working solution were taken at the column exit, which was analyzed for the content of the reagent. The results of determining the residual content of the developed reagent in the samples leaving the column are presented in Figure 4.

Рисунок 4. Остаточное содержание реагента в пробах на выходе из колонки

Figure 4. The residual reagent content in the samples at the exit of the column

Полученные данные выноса реагента обрабатывались с использованием специализированного программного обеспечения. Исходными данными являются результаты выноса реагента: зависимость концентрации тестируемого реагента в выходящем из порового пространства флюиде от объема прокачанной прокачанной жидкости, выраженной как в абсолютных единицах, так и в количестве поровых объемов.

Результаты обработки полученных данных приведены в таблице 3 и на рисунке 5 в виде зависимости между равновесной текущей концентрацией реагента в растворе (по оси абсцисс) и величиной его равновесной адсорбции на породе (по оси ординат), описываемой уравнением Фрейндлиха:

$$\Gamma = K \times C^n,$$

где K , n — постоянные, полученные на основе экспериментальных данных;

C — равновесная концентрация вещества, мг/л.

Таблица 3. Параметры уравнения Фрейндлиха для разработанного реагента

Параметры	Пласт
Разработанный реагент	
k	12,89
n	0,7134

The obtained reagent removal data was processed using specialized software. The initial data are the results of the reagent removal: the dependence of the concentration of the test reagent in the fluid leaving the pore space on the volume of pumped fluid, expressed both in absolute units and in the number of pore volumes.

The results of processing the obtained data are shown in Table 3 and Figure 5 as a dependence between the equilibrium current concentration of the reagent in the solution (along the abscissa axis) and the value of its equilibrium adsorption on the rock (along the ordinate axis) described by the Freundlich equation:

$$\Gamma = K \times C^n,$$

where K , n — constants obtained on the basis of experimental data;

C is the equilibrium concentration of the substance, mg/l.

Table 3. Parameters of the Freundlich equation for the developed reagent

Parameters	Formation rock
Developed reagent	
k	12,89
n	0,7134

Рисунок 5. Изотерма адсорбции разработанного реагента на породе пласта

Figure 5. Adsorption isotherm of the developed reagent on the formation rock

По результатам, представленным в таблице 3 и на рисунке 5, можно констатировать, что адсорбция активной основы разработанного реагента на породу пласта рассматриваемого месторождения относительно слабая. Для сравнения, коэффициент k в уравнении Фрейндлиха, характеризующий величину адсорбции реагента на породу, для чистой нитрилотриметилфосфоновой кислоты (НТФ) равен 70 для ядра рассматриваемого месторождения. Слабая адсорбция разработанного реагента на рассматриваемой породе не говорит о том, что данный реагент не может быть использован по технологии задавки в пласт под давлением. Это свидетельствует лишь о том, что необходимые объемы реагента для защиты скважины на запланированный срок будут больше, чем в случае применения традиционных ингибиторов солеотложения.

Для моделирования процесса задавки разработанного реагента в пласт необходимо определить его минимальную рабочую концентрацию (МРК). Для определения МРК было проведено динамическое тестирование — общепринятый метод оценки эффективности ингибиторов солеотложения в условиях потока флюида [6].

Целью эксперимента являлось определение минимальной концентрации реагента, обеспечивающей 70 % (или более) эффективности в динамических условиях при заданной температуре (23 °C). Результаты динамического тестирования представлены на рисунке 6.

According to the results presented in Table 3 and Figure 5, it can be stated that the adsorption of the active base of the developed reagent on the formation rock of the considered field is relatively weak. For comparison, the coefficient k in the Freundlich equation, which characterizes the amount of adsorption of the reagent on the rock, for pure nitrilotrimethylphosphonic acid (NTP) is 70 for the core of the field in question. Weak adsorption of the developed reagent on the rock does not mean that this reagent cannot be used by the squeeze technology. This only indicates that the required volumes of reagent to protect the well for the planned period will be greater than in the case of the use of traditional scale inhibitors.

To simulate the squeeze process of the developed reagent into the reservoir, it is necessary to determine its minimum inhibitory concentration (MIC). For the determination of MIC, dynamic scale loop test was carried out — a generally accepted method for assessing the effectiveness of scale inhibitors in a fluid flow [6].

The purpose of the experiment was to determine the minimum concentration of the reagent, providing 70 % (or more) of efficiency in dynamic conditions at a given temperature (23 °C). The results of dynamic testing are presented in Figure 6.

Рисунок 6. Результаты определения перепада давления при прокачивании разработанного реагента при динамическом тестировании

Figure 6. The results of determining the pressure drop when pumping the developed reagent during dynamic testing

По представленным результатам видно, что минимальная концентрация реагента, обеспечивающая эффективность ингибирования образования галита не менее 70 % в динамических условиях, составляет 70 мг/л. Применение разработанного реагента в дозировке 90 мг/л, при которой наблюдается практически полное подавление образования галита в данных условиях, на практике представляется нецелесообразным ввиду того, что использование технологии задавки в пласт сопровождается безвозвратной потерей некоторого количества реагента (необратимая адсорбция, задавка реагента в нерабочие зоны пласта и т.д.). При моделировании процесса задавки зависимость необходимого объема реагента от МРК носит степенной характер, поэтому даже при незначительном увеличении МРК существенно возрастают необходимые объемы реагента, и, как следствие, увеличиваются его невозвратные потери. Учитывая вышесказанное, в качестве МРК было принято значение 70 мг/л.

Разработка «матрицы совместимости»

При оценке перспектив использования разработанного реагента по технологии задавки в пласт, для снижения рисков проявления несовместимости при контакте раствора реагента с пластовой водой в пластовых условиях при проведении задавки была дополнительно исследована совместимость растворов реагента различной концентрации с пластовыми водами различной минерализации. Для определения необходимых границ по минерализации и содержанию ионов кальция (основная причина проявления несовместимости) авторами были проанализированы результаты определения ионного состава попутно-добываемых вод из скважин осложненного солями фонда рассматриваемого месторождения за период январь-июль 2019 г. Результаты распределения скважин по минерализации и концентрации ионов кальция представлены на рисунках 7, 8.

По данным, представленным на рисунках 7 и 8, видно, что попутно-добываемые воды из подавляющего большинства скважин осложненного солями фонда имеют минерализацию до 400 000 мг/л (включительно) и содержание ионов кальция до 40 000 мг/л (включительно). В связи с этим для установления границ совместимости раствора реагента с пластовой водой при задавке ингибитора в пласт была разработана «матрица совместимости» для определения концентрации реагента в зависимости от минерализации попутно-добываемой воды (таблица 4).

According to the presented results it is seen that the minimum concentration of the reagent, ensuring the efficiency of inhibiting the formation of halite at least 70 % in dynamic conditions, is 70 mg/l. The use of the developed reagent in a dosage of 90 mg/l, at which almost complete suppression of halite formation under these conditions is observed, in practice seems impractical due to the fact that the use of squeeze technology is accompanied by the irretrievable loss of a certain amount of reagent (irreversible adsorption, injection of the reagent into non-working reservoir zones, etc.). When simulating the squeeze process, the dependence of the required volume of reagent on MIC is power-law in nature, therefore, even with a slight increase in MIC, the required volumes of reagent significantly increase, and, as a result, its irreversible losses increase. Based on the foregoing, a value of 70 mg/l was adopted as an MIC.

Development of a «compatibility matrix»

In assessing the prospects of using the developed reagent according to the squeeze technology, to reduce the risks of incompatibility when the solution of the reagent is in contact with the formation water, the compatibility of the reagent solutions of different concentrations with the formation waters of different salinity was additionally investigated. To determine the necessary boundaries for mineralization and the content of calcium ions (the main reason for the manifestation of incompatibility), the authors analyzed the results of determining the ionic composition of produced water from wells complicated by salts of the fund of the considered field for the period January-July 2019. Results of the wells distribution by mineralization and calcium ion concentration are presented in Figures 7, 8.

According to the data presented in Figures 7 and 8 it can be seen that the produced water from the vast majority of salt-complicated wells has a salinity of up to 400,000 mg/l (inclusive) and a calcium ion content of up to 40,000 mg/l (inclusive). In this regard, to establish the boundaries of the compatibility of the reagent solution with the formation water when the inhibitor was injected into the formation, a «compatibility matrix» was developed to determine the concentration of the reagent

Рисунок 7. Распределение скважин осложненного солями фонда по минерализации попутно-добываемых вод

Figure 7. Distribution of salt-complicated wells by mineralization of associated produced water

Рисунок 8. Распределение скважин осложненного солями фонда по содержанию ионов кальция в попутно-добываемых водах

Figure 8. Distribution of salt-complicated wells the content of calcium ions in produced water

Таблица 4. Матрица совместимости разработанного реагента с попутно-добываемой водой

Минерализация и концентрация ионов кальция, мг/л	Концентрация реагента, %			
	3	5	7	10
Минерализация: 200 000 и менее Концентрация Ca ²⁺ : 20 000 и менее	без осадка	без осадка	без осадка	осадок
Минерализация: 200 000–300 000 Концентрация Ca ²⁺ : 20 000–30 000	без осадка	без осадка	осадок	осадок
Минерализация: 300 000 — 400 000 Концентрация Ca ²⁺ : 30 000–40 000	без осадка	осадок	осадок	осадок
Минерализация: 500 000 и более Концентрация Ca ²⁺ : более 40 000	осадок	осадок	осадок	осадок

Table 4. Compatibility matrix of the developed reagent with associated produced water

Mineralization and concentration of calcium ions, mg/l	Reagent concentration, %			
	3	5	7	10
Mineralization: 200,000 and less Ca ²⁺ concentration: 20,000 or less	no sediment	no sediment	no sediment	sediment
Mineralization: 200,000–300,000 Ca ²⁺ concentration: 20,000–30,000	no sediment	no sediment	sediment	sediment
Mineralization: 300,000–400,000 Ca ²⁺ concentration: 30,000–40,000	no sediment	sediment	sediment	sediment
Mineralization: 500,000 and more Ca ²⁺ concentration: more than 40,000	sediment	sediment	sediment	sediment

На основании полученных экспериментальных данных, представленных в таблице 4, можно утверждать, что разработанный реагент может быть рекомендован к применению по технологии задавки в пласт с концентрацией 3 % на скважинах с минерализацией не выше 500 000 мг/л и концентрацией ионов кальция в попутно-добываемых водах не выше 40 000 мг/л. Задавка раствора реагента в пласт с попутно-добываемой водой более высокой минерализации или с большим содержанием ионов кальция несет в себе повышенные риски несовместимости и ухудшения фильтрационных свойств ПЗП данных скважин.

На основании проведенных исследований был разработан программный модуль для расчета параметров проведения задавки. В качестве исходных данных модуль использует информацию о конструкции скважины, технологические параметры ее работы, минерализацию и концентрацию ионов кальция в попутно-добываемой воде из данной скважины. Пользователь модуля вводит количество суток, на которое планирует защитить скважину от солеотложений по технологии задавки, и модуль рассчитывает необходимые объемы технологических жидкостей для проведения задавки (масса ингибитора, объем раствора ингибитора, объем предоторочки и продавки).

В качестве дальнейшего развития настоящей работы планируется проведение опытно-промышленных испытаний разработанного реагента по технологии задавки ингибитора в пласт горизонтальных добывающих скважин.

Выводы

Авторами разработан нефтепромысловый реагент комплексного комплексного действия, обладающий свойствами ингибитора отложений галита, гипса, кальцита и газовых гидратов.

Проведено адсорбционно-десорбционное тестирование разработанного реагента на натурных образцах керна рассматриваемого в рамках исследования месторождения.

Проведено динамическое тестирование разработанного реагента, по результатам которого рассчитана МРК — 70 мг/л.

Полученные по результатам адсорбционно-десорбционного и динамического тестирования данные обработаны в специализированном программном обеспечении, получена изотерма адсорбции. Установлено, что адсорбция разработанного реагента на породе рассматриваемого месторождения относительно слабая, что приводит к увеличению

depending on the salinity of the produced water (Table 4).

Based on the obtained experimental data, presented in Table 4, it can be argued that the developed reagent can be recommended for use by squeeze technology into the reservoir with a concentration of 3 % in wells with a salinity of not higher than 500,000 mg/l and a concentration of calcium ions in the produced waters not higher than 40,000 mg/l. The introduction of a reagent solution into a formation with produced water of higher mineralization or with a high content of calcium ions carries increased risks of incompatibility and degradation of the filtration properties of the bottomhole formation zone of these wells.

Based on the studies, a software module was developed for calculating the parameters of the squeeze treatment. As initial data, the module uses information about the design of the well, the technological parameters of its operation, the salinity and concentration of calcium ions in the produced water from the well. The user of the module enters the number of days by which he plans to protect the well from scaling by the squeeze technology, and the module calculates the required volumes of process fluids for treatment (the mass of the inhibitor, the volume of the inhibitor solution, the volume of the preflush and overflush).

As a further development of this work, it is planned to conduct pilot tests of the developed reagent using the squeeze technology into the reservoir of horizontal production wells.

Conclusion

The authors developed a complex oilfield reagent with the properties of halite, gypsum, calcite and gas hydrates inhibitor.

Adsorption-desorption tests of the developed reagent were conducted on full-scale core samples.

Dynamic testing of the developed reagent was carried out, according to the results of which MIC was determined — 70 mg/l.

The data obtained from the results of adsorption-desorption and dynamic testing was processed in specialized software, and the adsorption isotherm was obtained. It was found that the adsorption of the developed reagent on the rock of the considered field is relatively weak,

необходимой массы ингибитора и объемов технологических жидкостей.

Разработана «матрица совместимости» реагента комплексного действия с попутно-добываемой водой рассматриваемого месторождения. Исследована совместимость растворов реагента различной концентрации с пластовыми водами различной минерализации и с различным содержанием ионов кальция. Установлено, что оптимальная концентрация разработанного реагента в растворе для проведения задавки составляет 3 %.

На основании проведенных исследований разработан программный модуль, позволяющий пользователю рассчитать необходимые объемы ингибитора и других технологических жидкостей для проведения задавки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wylde J.J., Slayer J.L. Halite Scale Formation Mechanisms, Removal and Control: A Global Overview of Mechanical, Process, and Chemical Strategies // *Oilfield Chemistry: Materials of SPE International Symposium*. Woodlands, Texas, USA. 2013. SPE-164081-MS. DOI: 10.2118/164081-MS.
2. Spicka K., Hirst M., Hochhalter G., Stepler D., Haag J. Successful Deployment of a Green Multifunctional Scale Inhibitor, A Case Study from the Rockies // *Oilfield Scale: Materials of SPE International Conference*. Aberdeen, UK. 2012. SPE-153952-MS. DOI: 10.2118/153952-MS.
3. Djamali E., Lu H., Kan A.T., Tomson M.B. Effects of Hydrate Inhibitors on the Solubility of Barite and Halite in Produced Water // *Oilfield Scale: Materials of SPE International Conference*. Aberdeen, UK. 2012. SPE-155042-MS. DOI: 10.2118/155042-MS.
4. Guan H., Keatch R., Grainger N., Morris L. Mechanistic Study of Chemicals Providing Improved Halite Inhibition // *Oilfield Scale: Materials of SPE International Conference*. Aberdeen, UK. 2008. SPE-114058-MS. DOI: 10.2118/114058-MS.
5. Валежанин И.В., Ишмиyarov Э.Р., Пресняков А.Ю., Гарифуллин А.Р., Волошин А.И. Разработка и лабораторные испытания нефтепромыслового реагента комплексного действия, обладающего свойствами ингибитора солеотложений и гидратообразования // *Нефтегазовое дело*. 2020. Т. 18. № 1. С. 70–83. DOI: 10.17122/ngdelo-2020-1-70-83.
6. Chen T., Montgomerie H., Chen P., Vikane O., Jackson T. Understanding the Mechanisms of Halite Inhibition and Evaluation of Halite Scale Inhibitor by Static and Dynamic Tests // *Oilfield Chemistry: Materials of SPE International Symposium*. Woodlands, Texas, USA. 2009. SPE-121458-MS. DOI: 10.2118/121458-MS.

which leads to an increase in the required mass of the inhibitor and the volume of process fluids.

A «compatibility matrix» was developed for a complex reagent with produced water of the field in question. The compatibility of reagent solutions of various concentrations with formation waters of different salinity and with different contents of calcium ions was studied. It was found that the optimal concentration of the developed reagent in the solution for carrying out the crushing is 3 %.

Based on the studies, a software module has been developed that allows the user to calculate the required volumes of inhibitor and other process fluids for squeeze treatment.

REFERENCES

1. Wylde J.J., Slayer J.L. Halite Scale Formation Mechanisms, Removal and Control: A Global Overview of Mechanical, Process, and Chemical Strategies. *Materials of SPE International Symposium «Oilfield Chemistry»*. Woodlands, Texas, USA, 2013, SPE-164081-MS. DOI: 10.2118/164081-MS.
2. Spicka K., Hirst M., Hochhalter G., Stepler D., Haag J. Successful Deployment of a Green Multifunctional Scale Inhibitor, A Case Study from the Rockies. *Materials of SPE International Conference «Oilfield Scale»*. Aberdeen, UK, 2012, SPE-153952-MS. DOI: 10.2118/153952-MS.
3. Djamali E., Lu H., Kan A.T., Tomson M.B. Effects of Hydrate Inhibitors on the Solubility of Barite and Halite in Produced Water. *Materials of SPE International Conference «Oilfield Scale»*. Aberdeen, UK, 2012, SPE-155042-MS. DOI: 10.2118/155042-MS.
4. Guan H., Keatch R., Grainger N., Morris L. Mechanistic Study of Chemicals Providing Improved Halite Inhibition. *Materials of SPE International Conference «Oilfield Scale»*. Aberdeen, UK, 2008, SPE-114058-MS. DOI: 10.2118/114058-MS.
5. Valekzhanin I.V., Ishmiyarov E.R., Presnyakov A.Yu., Garifullin A.R., Voloshin A.I. Razrabotka i laboratornye ispytaniya neftepromyslovogo reagenta kompleksnogo deistviya, obladayushchego svoistvami ingibitora soleotlozhenii i gidratoobrazovaniya [Development and Laboratory Testing of a Complex-Acting Oilfield Reagent with the Properties of a Scale and Hydrate Formation Inhibitor]. *Neftegazovoe delo — Petroleum Engineering*, 2020, Vol. 18, No. 1, pp. 70–83. DOI: 10.17122/ngdelo-2020-1-70-83.
6. Chen T., Montgomerie H., Chen P., Vikane O., Jackson T. Understanding the Mechanisms of Halite Inhibition and Evaluation of Halite Scale Inhibitor by Static and Dynamic Tests. *Materials of SPE International Symposium «Oilfield Chemistry»*. Woodlands, Texas, USA, 2009, SPE-121458-MS. DOI: 10.2118/121458-MS.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ABOUT THE AUTHORS

Валекжанин Илья Владимирович, главный специалист отдела борьбы с осложнениями, ООО «РН-БашНИПИнефть», г. Уфа, Российская Федерация

Ilya V. Valekzhanin, Chief Specialist of the Department of Complications Control, RN-BashNIPIneft LLC, Ufa, Russian Federation

e-mail: ValekzhaninIV@bnipi.rosneft.ru

Ишмиyarов Эмиль Робертович, канд. хим. наук, ведущий специалист лаборатории физико-химических исследований, ООО «РН-БашНИПИнефть», г. Уфа, Российская Федерация

Emil R. Ishmiyarov, PhD in Chemistry, Leading Specialist of the Laboratory of Physical and Chemical Research, RN-BashNIPIneft LLC, Ufa, Russian Federation

e-mail: IshmiyarovER@bnipi.rosneft.ru

Пресняков Александр Юрьевич, канд. техн. наук, начальник отдела борьбы с осложнениями, ООО «РН-БашНИПИнефть», г. Уфа, Российская Федерация

Aleksandr Yu. Presnyakov, PhD in Technical Sciences, Head of the Department of Complications Control, RN-BashNIPIneft LLC, Ufa, Russian Federation

e-mail: PresnyakovAU@bnipi.rosneft.ru

Латыпов Оскар Азатович, ведущий специалист отдела борьбы с осложнениями, ООО «РН-БашНИПИнефть», г. Уфа, Российская Федерация

Oskar A. Latypov, Leading Specialists of the Department of Complications Control, RN-BashNIPIneft LLC, Ufa, Russian Federation

e-mail: Oscar@bnipi.rosneft.ru

Гарифуллин Азат Рифович, заместитель генерального директора по инжинирингу добычи, ООО «РН-БашНИПИнефть», г. Уфа, Российская Федерация

Azat R. Garifullin, Deputy General Director for Production Engineering, RN-BashNIPIneft LLC, Ufa, Russian Federation

e-mail: ARGarifullin@bnipi.rosneft.ru

Волошин Александр Иосифович, д-р хим. наук, старший эксперт, ООО «РН-БашНИПИнефть», г. Уфа, Российская Федерация

Aleksandr I. Voloshin, Doctor of Chemical Sciences, Senior Expert, RN-BashNIPIneft LLC, Ufa, Russian Federation

e-mail: VoloshinAI@bnipi.rosneft.ru