

РАЗРАБОТКА И ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО РЕАГЕНТА КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ, ОБЛАДАЮЩЕГО СВОЙСТВАМИ ИНГИБИТОРА СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ И ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

DEVELOPMENT AND LABORATORY TESTING 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

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 рассмотрены основные аспекты разработки нефтепромыслового реагента комплексного действия, обладающего свойствами ингибитора галитообразования, отложений кальцита и гипса, а также свойствами ингибитора гидратообразования. Перед началом разработки собственной рецептуры реагента комплексного действия был проведен мониторинг рынка нефтепромысловой химии Российской Федерации с целью поиска реагента, способного эффективно ингибировать образование галита. Протестирован ряд коммерческих ингибиторов солеотложений на предмет их способности предотвращать образование и выпадение кристаллов галита. Показано, что протестированные коммерческие реагенты в диапазоне дозировок 0–2000 мг/л имеют крайне низкую эффективность против галита. В ходе данной работы была разработана рецептура реагента комплексного действия. Определены основные физико-химические свойства разработанного реагента. В ходе лабораторных исследований по методике статического тестирования установлено, что разработанный реагент обладает удовлетворительной способностью ингибировать выпадение кристаллов галита, кальцита и гипса. С помощью установки для определения реологических свойств было показано, что разработанный реагент обладает способностью снижать температуру начала образования газовых гидратов, совместим с пресной и высокоминерализованной пластовой водой рассматриваемого месторождения, а также с жидкостями глушения на основе хлорида калия (плотностью до 1,16 г/см³), хлорида натрия (плотностью до 1,18 г/см³) и хлорида кальция (плотностью до 1,30 г/см³). Показаны основные направления развития исследований разработанного реагента — определение влияния реагента на морфологию кристаллов солей и проведение адсорбционно-десорбционного тестирования с целью оценки возможности использования реагента по технологии задавки в пласт под давлением.

Ключевые слова

галит; кальцит; гипс;
газовые гидраты;
феррицианид калия; ингибитор;
высокоминерализованные среды;
лабораторное тестирование

In this paper, the main aspects of the development of a complex-acting oilfield reagent with the properties of a halite, calcite and gypsum inhibitor, as well as the properties of a hydrate inhibitor have been considered. Before starting the development of our own complex-action reagent, we conducted a survey of the oilfield chemistry market of the Russian Federation in order to find a reagent that can effectively inhibit halite formation. A number of commercial scale inhibitors have been tested for their ability to prevent the formation and precipitation of halite crystals. It has been shown that tested commercial reagents in a dosage range of 0–2000 mg/l have extremely low efficacy against halite. In the course of this work, a complex reagent formulation was developed. The main physicochemical properties of the developed reagent are determined. During laboratory studies using the static testing technique, it was found that the developed reagent has a satisfactory ability to inhibit the precipitation of halite, calcite and gypsum crystals. Using the installation for determining the rheological properties, it was shown that the developed reagent has the ability to reduce the temperature of gas hydrates formation. It was also shown that the developed reagent is compatible with fresh and highly mineralized formation water of the considered field, and is also fully compatible with killing fluids based on potassium chloride (density up to 1.16 g/cm³), sodium chloride (density up to 1.18 g/cm³) and calcium chloride (density up to 1.30 g/cm³). The main directions of development studies of the developed reagent are shown — the effect of the reagent on the morphology of salt crystals and the conduct of adsorption-desorption testing in order to assess the possibility of using the reagent in the Squeeze technology.

Введение

Нефтегазоконденсатные месторождения Восточной Сибири обладают, как правило, рядом специфических особенностей, среди которых можно выделить высокую минерализацию пластовых вод (до 500 г/л и выше), низкие пластовые температуры и «галитизированность» породы коллектора. 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. 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 отложениями галита является обработка проблемных зон пресной водой путем постоянного дозирования в затрубное пространство скважины, либо путем периодических промывок пресной водой глубинно-насосного оборудования и призабойной зоны

Key words

halite; calcite; gypsum;
gas hydrates; potassium ferricyanide;
inhibitor; highly mineralized media;
laboratory testing

Introduction

The oil and gas condensate fields of Eastern Siberia, as a rule, have a number of specific features, such as high salinity of formation water (up to 500 g/l and higher), low formation temperature, and «galitization» of reservoir rocks. These features are the cause of a number of complications arising in the process of oil and gas production. In addition to 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. However, with the beginning of active development of fields in Eastern Siberia and the development of offshore areas, the problem of the formation and deposition of halite becomes more urgent, and therefore attracts more attention of the scientific community [1–3].

The most common method for managing halite deposits is to treat problem areas with fresh water by continuously dispensing into the annulus of the well, or by periodically flushing with fresh water the downhole pumping equipment

пласта. Данная технология достаточно эффективна, однако ее применение не всегда возможно из-за недостатка необходимого количества пресной воды. В таких случаях применение ингибиторов солеотложения для предотвращения образования галита является приемлемой альтернативой.

Механизм образования галита, включая изучение морфологии 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. В первую очередь это связано с тем, что в образовании галита участвует одновалентный солеобразующий катион натрия (Na^+), в то время как при образовании наиболее распространенных солей (кальцит, гипс, барит) участвуют двухвалентные солеобразующие катионы (кальций, барий и т.д.). Ввиду этого, традиционные ингибиторы солеотложения, которые успешно ингибируют образование кальцита, гипса, барита, не обладают ингибирующей способностью по отношению к галиту.

Целью настоящей работы являлась разработка рецептуры нефтепромыслового реагента комплексного действия, который обладал бы ингибирующими свойствами как по отношению к образованию кристаллов галита, кальцита, гипса, так и по отношению к образованию газовых гидратов.

Разработка рецептуры реагента комплексного действия

Перед началом разработки рецептуры собственного реагента комплексного действия авторами проведен мониторинг рынка нефтепромысловых химии с целью поиска эффективного ингибитора галитообразования. Для этого в адрес 24 компаний-производителей нефтепромысловых реагентов был направлен официальный запрос с просьбой предоставить для тестирования реагент, обладающий способностью ингибировать выпадение кристаллов галита. В ответ компаниями-производителями нефтепромысловых реагентов для лабораторного тестирования было направлено 11 реагентов. Все полученные реагенты испытаны в диапазоне дозировок 0–2000 мг/л по методике статического тестирования на предмет предотвращения образования кристаллов галита. Установлено, что максимальная эффективность среди реагентов, полученных

and the bottom-hole formation zone. This technology is quite effective, but its application is not always possible due to a lack of the required amount of fresh water. In such cases, the use of scale inhibitors to prevent halite formation is an acceptable alternative.

The mechanism of halite formation, including the study of 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 formation inhibitor for highly mineralized media is currently very relevant. This is primarily due to the fact that the monovalent salt-forming sodium cation (Na^+) is involved in the formation of halite, while the formation of the most common salts (calcite, gypsum, barite) involves divalent salt-forming cations (calcium, barium, etc.). In view of this fact, traditional scale inhibitors that successfully inhibit the formation of calcite, gypsum, barite, do not have inhibitory ability against halite.

The aim of this work was to develop a complex-acting oilfield reagent formulation that would have inhibitory properties both in relation to the formation of halite, calcite and gypsum crystals, and in relation to the formation of gas hydrates.

Development of a complex action reagent formulation

Before developing the formulation of our own complex-action reagent, authors evaluated the oilfield chemistry market in order to find an effective halite formation inhibitor. For this, an official request was sent to 24 companies producing oilfield reagents with a request to provide a reagent with the ability to inhibit precipitation of halite crystals for testing. In response, manufacturers of oilfield reagents sent 11 reagents for laboratory testing. All obtained reagents were tested in a dosage range of 0–2000 mg/l according to the method of static testing to prevent the formation of halite crystals. It was found that the maximum efficiency among the reagents

для исследования, составила 36 %. Большинство реагентов в указанном диапазоне дозировок показывают эффективность, не превышающую 15 %. Такая низкая эффективность может быть обусловлена тем, что большинство производителей не разрабатывают специальные реагенты для ингибирования отложений галита, а используют традиционные ингибиторы солеотложения, которые в большинстве случаев в качестве активной основы имеют оксиэтилидендифосфоновую кислоту (ОЭДФ) или нитрилотриметилфосфоновую кислоту (НТФ), не обладающие противогалитной активностью.

При разработке рецептуры собственного реагента, прежде всего, оценивалась его антигалитная активность. Кроме этого, разработанный реагент также должен проявлять ингибирующие свойства по отношению к отложениям кальцита, гипса и газовых гидратов.

В качестве одной из активных основ для разрабатываемого реагента выбран гексацианоферрат (III) калия (железосинеродистый калий, феррицианид калия) — неорганическое комплексное соединение трёхвалентного железа с химической формулой $K_3[Fe(CN)_6]$. Калий железосинеродистый представляет собой хорошо растворимые в воде кристаллы красного цвета плотностью 1,845 г/моль. Известно, что феррицианид калия при взаимодействии с солями двухвалентного железа отравляется и образует осадок. Для предотвращения этого нежелательного процесса в состав реагента были добавлены необходимые соединения — стабилизаторы железа.

Также в качестве дополнительной активной основы в рецептуру реагента было добавлено вещество, которое придает ему способность ингибировать образование карбонатных и сульфатных солей.

Использование реагента в условиях низких температур предполагает наличие в его составе вещества, способствующего снижению температуры замерзания реагента и обладающего свойствами ингибитора образования газовых гидратов. Вне зависимости от выбранного для этих целей вещества (одно- либо многоатомные спирты) следует учитывать тот факт, что данные соединения обладают способностью осажждать галит из высокоминерализованных сред [3]. Это обстоятельство накладывает определенные ограничения на использование в составе реагента низкозамерзающих агентов.

obtained was 36 %. Most reagents in the indicated dosage range show efficiencies lower than 15 %. This poor efficiency can be explained by the fact that most manufacturers do not develop special reagents for inhibiting halite deposits, but use traditional scale inhibitors, which in most cases have hydroxyethylidene diphosphonic acid (HEDP) or nitrilotrimethylphosphonic acid (NTP), that do not have anti-halite activity.

When developing the formulation of our own reagent, first of all, its anti-halite activity was evaluated. In addition, the developed reagent should also exhibit inhibitory properties in relation to deposits of calcite, gypsum and gas hydrates.

As one of the active bases for the reagent under development, potassium hexacyanoferrate (III) (potassium iron-hydrogen sulfide, potassium ferricyanide) is selected — an inorganic complex compound of ferric iron with the chemical formula $K_3[Fe(CN)_6]$. Potassium ferricyanide — water-soluble red crystals with a density of 1.845 g/mol. It is known that potassium ferricyanide reacts with salts of ferrous iron and forms a precipitate. To prevent this undesirable process, the necessary compounds — iron stabilizers — were added to the reagent.

Also, as an additional active base, a substance was added to the formulation of the reagent, which gives it the ability to inhibit the formation of carbonate and sulfate salts.

The use of the reagent at low temperatures suggests the presence in its composition of a substance that helps to reduce the freezing point of the reagent and has the properties of gas hydrates inhibitor. Regardless of the substance chosen for these purposes (single or polyhydric alcohols), one should take into account the fact that these compounds have the ability to precipitate halite from highly mineralized media [3]. This circumstance imposes certain restrictions on the use of low-freezing agents in the composition of the reagent.

Также в состав реагента были включены вещества, обладающие поверхностно-активными свойствами. Это необходимо, поскольку в качестве возможных технологий применения разработанного реагента предлагаются задачи реагента в пласт под давлением и добавление реагента в жидкость для промывки глубинно-насосного оборудования.

Для обеспечения нормативных требований по коррозионной агрессивности в состав реагента были также добавлены необходимые вещества, снижающие его коррозионную агрессивность.

Физико-химические свойства разработанного реагента

После оптимизации концентраций всех компонентов рецептуры были проведены тесты на стабильность рецептуры во времени. Тест на стабильность реагента является важным показателем, так как напрямую связан с его технологическими и эксплуатационными свойствами. Товарная форма реагента была термостатирована в течение 7 сут при температурах 20 °С, 40 °С, минус 10 °С. Установлено, что разработанный реагент в своей товарной форме стабилен во времени при данных температурах и за указанный срок в его объеме не наблюдается расслоения или выпадения осадка.

Физико-химические свойства разработанного реагента приведены в таблице 1. Как видно из этих данных, разработанный реагент имеет достаточно высокую температуру застывания. Это обусловлено тем, что применение низкотемпературных агентов в рецептуре

Also, substances with surface-active properties were included in the reagent. This is necessary, because as possible technologies for using the developed reagent, squeeze into the reservoir under pressure and reagent addition to the deep pumping equipment flushing fluid are proposed.

To ensure regulatory requirements for corrosiveness, the necessary substances have also been added to the composition of the reagent, which reduce its corrosiveness.

Physicochemical properties of the developed reagent

After optimizing the concentrations of all components of the formulation, the stability tests of the formulation over time were performed. The test for the stability of the reagent is one of the important indicators, since it is directly related to its technological and operational properties.

The commodity form of the reagent was thermostated for 7 days at temperatures of 20 °С, 40 °С, minus 10 °С. It was established that the developed reagent in its marketable form is stable in time at given temperatures and for the specified period no stratification or precipitation is observed in its volume.

Physicochemical properties of the developed reagent are shown in table 1. As can be seen from these data, the developed reagent has a fairly high pour point. This is due to the fact that the use of low-freezing agents in the formulation of the reagent in highly mineralized formation waters is

Таблица 1. Физико-химические свойства разработанного реагента

Наименование показателя	Ед. изм.	Фактические показатели	Методика тестирования
Внешний вид	–	однородная жидкость темно-зеленого цвета	ГОСТ 3885-73
Температура застывания	°С	минус 20	ГОСТ 2087-91 метод Б
Кинематическая вязкость при 20 °С	мм ² /с	1,42 ± 0,038	ГОСТ 33-2000
Кинематическая вязкость при минус 40 °С	мм ² /с	не определено	ГОСТ 33-2000
Плотность при 20 °С	г/см ³	1,105 ± 0,004	ГОСТ 18995.1-73
Коррозионная агрессивность товарной формы	г/(м ² ·ч)	0,080 ± 0,002	ГОСТ 9.905-2007

Table 1. Physicochemical properties of the developed reagent

Name of indicator	Units measuring	Actual figures
Appearance	–	Homogeneous dark green liquid
Pour point	°С	minus 20
Kinematic viscosity (20 °С)	mm ² /s	1.42 ± 0.038
Kinematic viscosity (minus 40 °С)	mm ² /s	Undefined
Density (20 °С)	g/cm ³	1.105 ± 0.004
Corrosive aggressiveness of a commodity form	g/(m ² ·hour)	0.080 ± 0.002

реагента в условиях высокоминерализованных пластовых вод сильно ограничено. В связи с тем, что разработанный реагент не предполагается к применению по технологии постоянного/периодического дозирования, относительно высокая температура застывания не может являться большим препятствием для использования реагента на месторождении.

Установлено, что разработанный реагент полностью совместим с пресной водой, пластовой водой минерализацией около 250 г/л, нефтью и 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) и при контакте с ними не вызывает расслоения, выпадения осадка и т.д.

Определение эффективности разработанного реагента относительно ингибирования выпадения галита

Определение эффективности разработанного реагента относительно ингибирования выпадения галита проводили по методике статического теста. Сущность методики заключается в следующем: 38 г хлористого натрия растворяли в 100 мл воды при 80 °С. Затем полученный раствор в течение 24 ч охлаждали до комнатной температуры. При охлаждении насыщенный раствор становится пересыщенным, и галит выпадает в осадок. Выпавший в осадок галит отфильтровывали, высушивали и взвешивали (m_0). Затем в насыщенный раствор NaCl (38 г/л) при 80 °С добавляли разработанный реагент в дозировках 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 мг/л и также охлаждали до комнатной температуры. Полученный осадок взвешивали (m_1) и определяли эффективность по формуле:

$$Z = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100, \%$$

Результаты определения эффективности разработанного реагента относительно ингибирования галита представлены на рисунке 1.

В результате проведенных исследований установлено, что максимальная достигнутая эффективность ингибирования галита составляет 61 % при дозировке 1000 мг/л. При дальнейшем повышении дозировки (до 2000 мг/л) наблюдается снижение эффективности.

Определение эффективности разработанного реагента относительно ингибирования выпадения кальцита и гипса

По методике статического тестирования исследована также способность разработанного реагента ингибировать образование

severely limited. As long as developed reagent is not intended for use according to the technology of constant/periodic dosing, the relatively high pour point cannot be a big obstacle to using the reagent in the field.

It has been established that the developed reagent is fully compatible with fresh water, produced water with a salinity of about 250 g/l, oil and kill fluids based on KCl (density up to 1.16 g/cm³), NaCl (density up to 1.18 g/cm³) and CaCl₂ (density up to 1.30 g/cm³) and upon contact with them does not cause delamination, precipitation, etc.

Determining the effectiveness of the developed reagent regarding the inhibition of precipitation of halite

The effectiveness of the developed reagent regarding the inhibition of precipitation of halite was determined by the method of a static jar test. The essence of the method is as follows: 38 g of sodium chloride was dissolved in 100 ml of water at 80 °C. Then, the resulting solution was cooled to room temperature within 24 hours. Upon cooling, the saturated solution becomes supersaturated and halite precipitates. The precipitated halite was filtered off, dried and weighed (m_0). Then, in the saturated NaCl solution (38 g/l) at 80 °C, the developed reagent was added in dosages of 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 mg/l and was also cooled to room temperature. The resulting precipitate was weighed (m_1) and the efficiency was determined by the formula:

$$Z = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100, \%$$

The results of determining the effectiveness of the developed reagent regarding halite inhibition are presented in Figure 1.

As a result of the studies, it was found that the maximum achieved efficiency of halite inhibition is 61 % at a dosage of 1000 mg/l. With a further increase in dosage (up to 2000 mg/l), a decrease in effectiveness is observed.

Determining the effectiveness of the developed reagent regarding the inhibition of precipitation of calcite and gypsum

By the method of static testing, the ability of the developed reagent to inhibit the formation of calcite and gypsum was also studied. The results

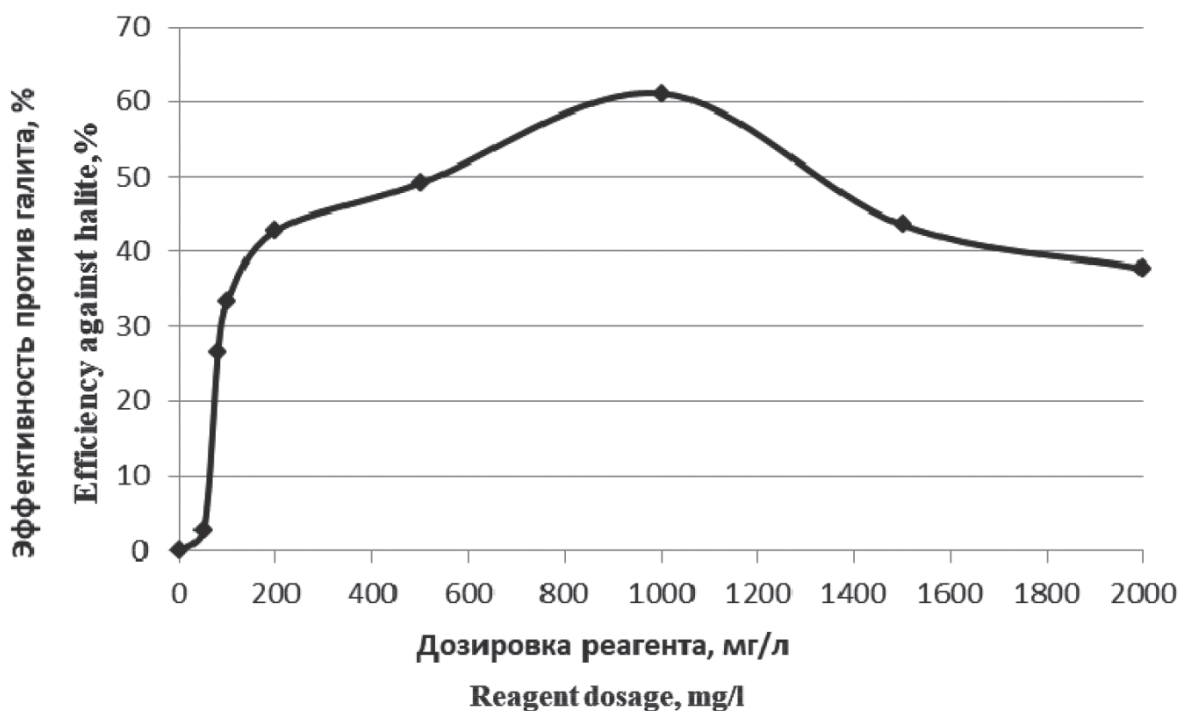


Рисунок 1. Эффективность ингибирования галита разработанным реагентом

Figure 1. The effectiveness of halite inhibition by the developed reagent

кальцита и гипса. Результаты тестирования эффективности разработанного реагента относительно ингибирования кальцита представлены на рисунке 2, относительно ингибирования гипса — на рисунке 3. В результате проведенных исследований установлено, что максимальная достигнутая эффективность ингибирования кальцита составляет 61,5 % при дозировке 1200 мг/л. При дальнейшем повышении дозировки (до 2000 мг/л) наблюдается снижение эффективности. Снижение эффективности при увеличении дозировки реагента выше определенного уровня в случае ингибирования кальцита и гипса связано, по мнению авторов, со сменой механизма взаимодействия ингибитора с солеобразующими ионами. Если до определенной концентрации ингибитора в растворе преобладающим механизмом ингибирования был механизм, при котором ингибитор блокирует зарождение кристалла кальцита или гипса, то при превышении некоторой концентрации ингибитора в растворе механизм ингибирования изменяется [5]. При увеличении концентрации фосфоната начинают образовываться кальций-фосфонатные комплексы, что приводит к изменению механизма ингибирования с блокирования зарождения кристаллов на модификацию поверхности уже имеющихся кристаллов. То есть фактически при превышении некоторого критического значения concentra-

of testing the effectiveness of the developed reagent with respect to calcite inhibition are presented in Figure 2, with respect to gypsum inhibition in Figure 3. As a result of the studies, it was found that the maximum achieved calcite inhibition efficiency is 61.5 % at a dosage of 1200 mg/l, the maximum gypsum inhibition efficiency is 44 % at a dosage of 1200 mg/l. With a further increase in dosage (up to 2000 mg/l), a decrease in effectiveness is observed. The decrease in efficiency with an increase in the dosage of the reagent above a certain level in the case of inhibition of calcite and gypsum is apparently associated with a change in the mechanism of interaction of the inhibitor with salt-forming ions.

If, until a certain concentration of the inhibitor in the solution, the prevailing inhibition mechanism was a mechanism in which the inhibitor blocks the nucleation of a calcite or gypsum crystals, then when a certain concentration of inhibitor in the solution is exceeded, the inhibition mechanism is changing [5]. With an increase in the concentration of phosphonate, calcium phosphonate complexes begin to form, which leads to a change in the inhibition mechanism from blocking the nucleation of crystals to modifying the surface of existing crystals. That is, in fact, when a certain critical value of the inhibitor concentra-

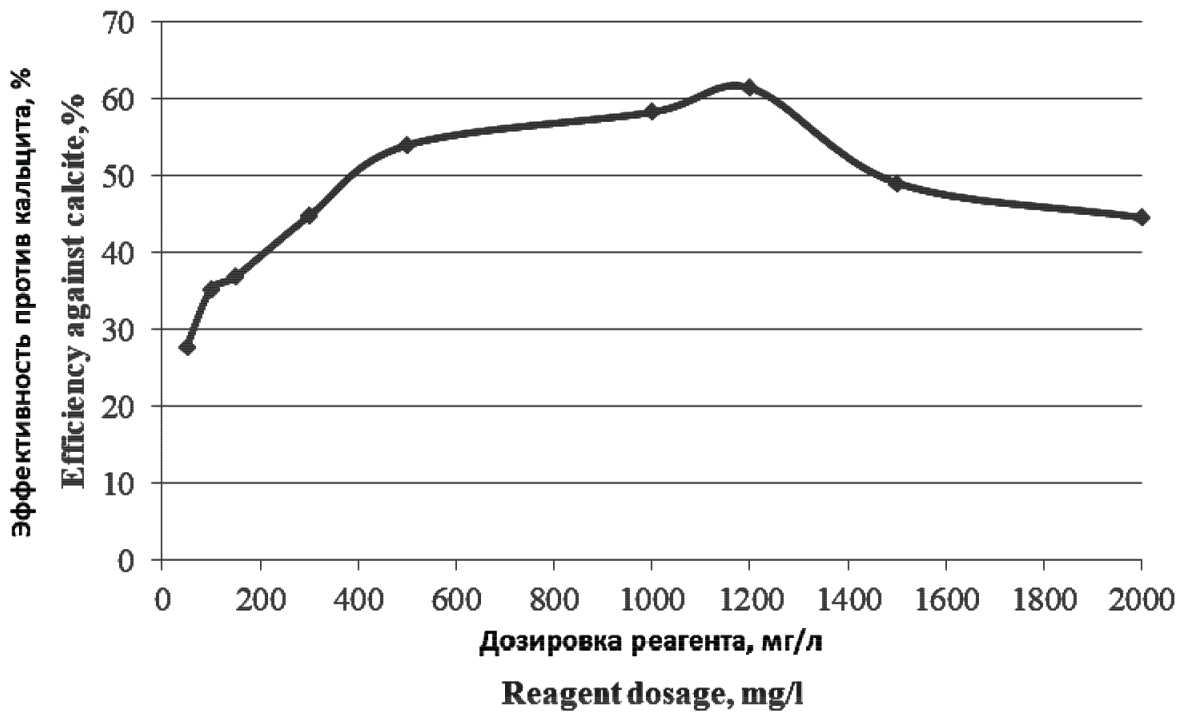


Рисунок 2. Эффективность ингибирования кальцита разработанным реагентом

Figure 2. The effectiveness of inhibition of calcite developed reagent

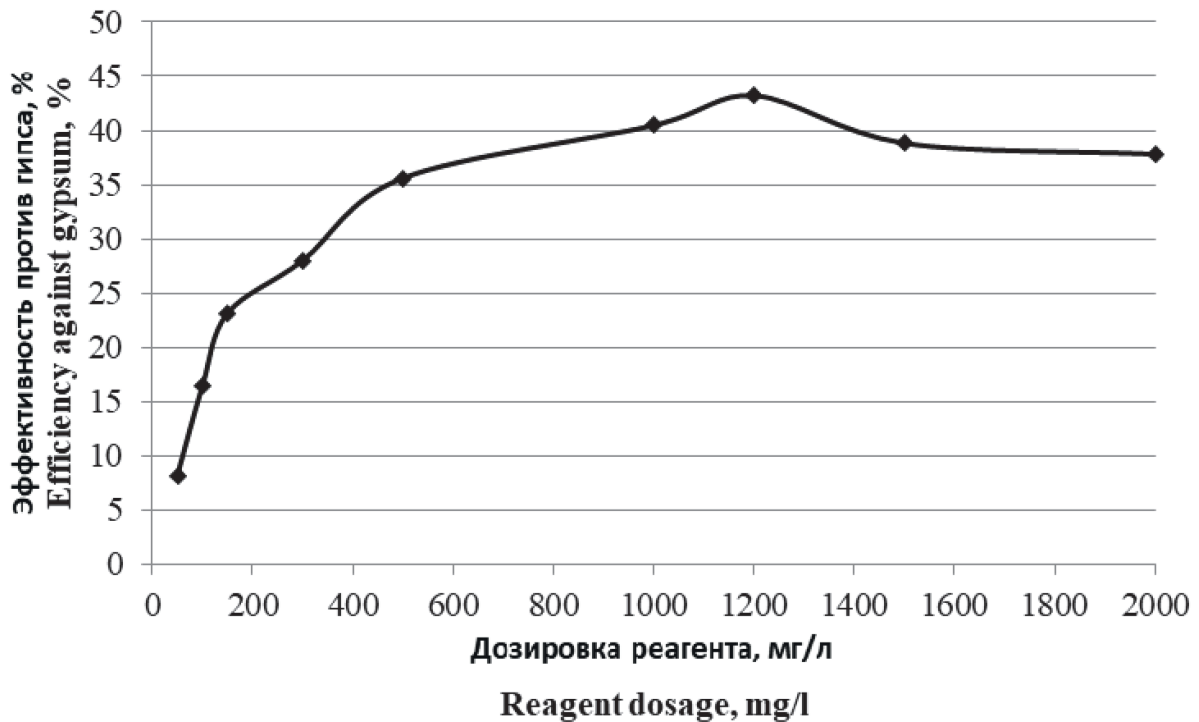


Рисунок 3. Эффективность ингибирования гипса разработанным реагентом

Figure 3. The effectiveness of gypsum inhibition developed reagent

ции ингибитора в системе начинает появляться больше кристаллов кальцита или гипса. Именно с этим связано некоторое снижение эффективности ингибитора при больших концентрациях в случае с кальцитом и гипсом.

tion is exceeded, more crystals of calcite or gypsum begin to appear in the system. It leads to a slight decrease in the effectiveness of the inhibitor at high concentrations in the case of calcite and gypsum.

Определение эффективности разработанного реагента относительно ингибирования образования газовых гидратов

Для определения ингибирующего эффекта разработанного реагента относительно образования газовых гидратов использовали установку, состоящую из колонки, представляющей собой разделительную емкость, и прибора для определения реологических свойств — реометра MARS (HAAKE) [6]. Исследования проводили при изобарических условиях ($P = \text{const} = 12 \text{ МПа}$). Состав газа, использованного при исследованиях, представлен в таблице 2.

Таблица 2. Компонентный состав используемого газа

Компонент	Объемная доля, %
Метан	86,80
Этан	6,38
Пропан	1,75
Изобутан	0,17
н-Бутан	0,30
Изопентан	0,06
н-Пентан	0,06
C6+	4,48

На основании расчетов, проведенных с помощью программного модуля PVTsim (Calsep), при данном давлении образование газовых гидратов следует ожидать при температуре, близкой к $19,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 4).

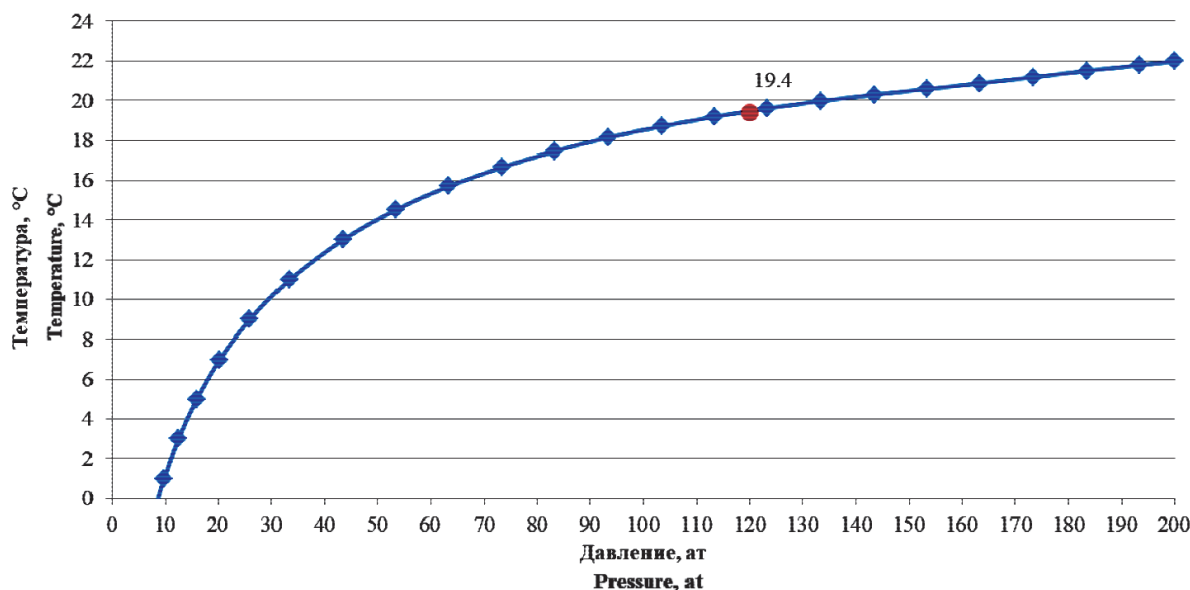


Рисунок 4. Моделирование процесса гидратообразования в PVTsim

Determining the effectiveness of the developed reagent regarding the inhibition of the formation of gas hydrates

To determine the inhibitory effect of the developed reagent with respect to the formation of gas hydrates, an apparatus consisting of a column representing a separation tank and a device for determining the rheological properties of the MARS rheometer (HAAKE) was used [6]. The studies were carried out under isobaric conditions ($P = 12 \text{ MPa}$). The composition of the gas used in the studies is presented in Table 2.

Table 2. Component composition of the gas used

Component	Volume fraction, %
Methane	86.80
Ethane	6.38
Propane	1.75
Isobutane	0.17
n-butane	0.30
Isopentane	0.06
n-Pentane	0.06
C6+	4.48

Based on the calculations made using the PVTsim (Calsep) software module, at a given pressure, the formation of gas hydrates should be expected at a temperature close to $19.5 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 4).

Figure 4. Modeling of hydrate formation in PVTsim

Использование разработанного реагента в условиях данного тестирования ($P = \text{const}$, снижение температуры) предполагает уменьшение температуры начала образования газовых гидратов и смещение ее в область более низких значений. Образование газовых гидратов в настоящем эксперименте фиксировали по резкому изменению значения напряжения сдвига и эффективной вязкости в зависимости от температуры. Определение ингибирующего эффекта реагента проводили по методике, описанной ниже.

В колонку, представляющую собой разделительную емкость с вращающимся внутри поршнем, загружали водный раствор реагента объемом 18 мл и закачивали газ с начальным давлением 12 МПа. В процессе гидратообразования наблюдается понижение давления в системе, а после окончания процесса гидратообразования — незначительное увеличение давления и затем его стабилизация. Такое поведение давления обусловлено особенностями гидратообразования, а именно конкуренцией синтеза газогидратов и их диссоциации. Реакция образования гидратов — экзотермический процесс, выделение тепла приводит к разогреву сформировавшихся гидратов и их диссоциации.

Колонку помещали в прибор для определения реологических свойств — реометр MARS (HAAKE). Данное оборудование представляет собой аппаратно-программный комплекс, состоящий из измерительного устройства (ротационный вискозиметр) с цифровым интерфейсом и персонального компьютера, снабженного программным обеспечением RheoWin для управления измерительным устройством и обработки данных экспериментов. Температуру в системе доводили до 40 °C и постепенно охлаждали до минус 5 °C с шагом 3 °C. Температура измерения поддерживалась с помощью криостата, точность поддержания температуры составляла $\pm 0,05$ °C. Поршень внутри колонки находится в постоянном движении, и при изменении вязкости раствора с понижением температуры фиксировали изменение напряжения сдвига поршня и эффективную вязкость раствора. Время выдержки при каждой температуре перед измерением составляло 10 мин. Скорость сдвига была постоянной и составляла 20 c^{-1} .

Using the developed reagent in the conditions of this test ($P = \text{const}$, lowering the temperature) implies a decrease in the temperature of the onset of gas hydrate formation and its shift to the region of lower values. The formation of gas hydrates in this experiment was recorded by a sharp change in the shear stress and effective viscosity depending on temperature. The inhibitory effect of the reagent was determined according to the procedure described below.

An 18-ml reagent aqueous solution was loaded into a column consisting of a separation tank with a rotating piston inside and gas was pumped with an initial pressure of 12 MPa. During hydrate formation, a decrease in pressure in the system is observed, and after the end of the hydrate formation process, a slight increase in pressure is observed and then its stabilization. This pressure behavior is due to the peculiarities of hydrate formation, namely, competition in the synthesis of gas hydrates and their dissociation. The hydrate formation reaction is an exothermic process; heat generation leads to heating of the formed hydrates and their dissociation.

The column was placed in a device for determining the rheological properties — rheometer MARS (HAAKE). This equipment is a hardware-software complex consisting of a measuring device (rotational viscometer) with a digital interface and a personal computer equipped with RheoWin software for controlling the measuring device and processing experimental data. The temperature in the system was brought to 40 °C and gradually cooled to minus 5 °C in increments of 3 °C. The measurement temperature was maintained using a cryostat; the accuracy of temperature maintenance was ± 0.05 °C. The piston inside the column is in constant motion and when the viscosity of the solution changes with decreasing temperature, a change in the piston shear stress and the effective viscosity of the solution are recorded. The exposure time at each temperature before measurement was 10 min. The shear rate was constant at 20 s^{-1} .

Перед проведением опытов с разработанным реагентом был проведен холостой опыт (без реагента). Зависимость напряжения сдвига от температуры для холостого опыта представлена на рисунке 5.

Before conducting experiments with the developed reagent, a blank experiment was carried out (reagentless). The dependence of shear stress on temperature for a blank experiment is presented in Figure 5.

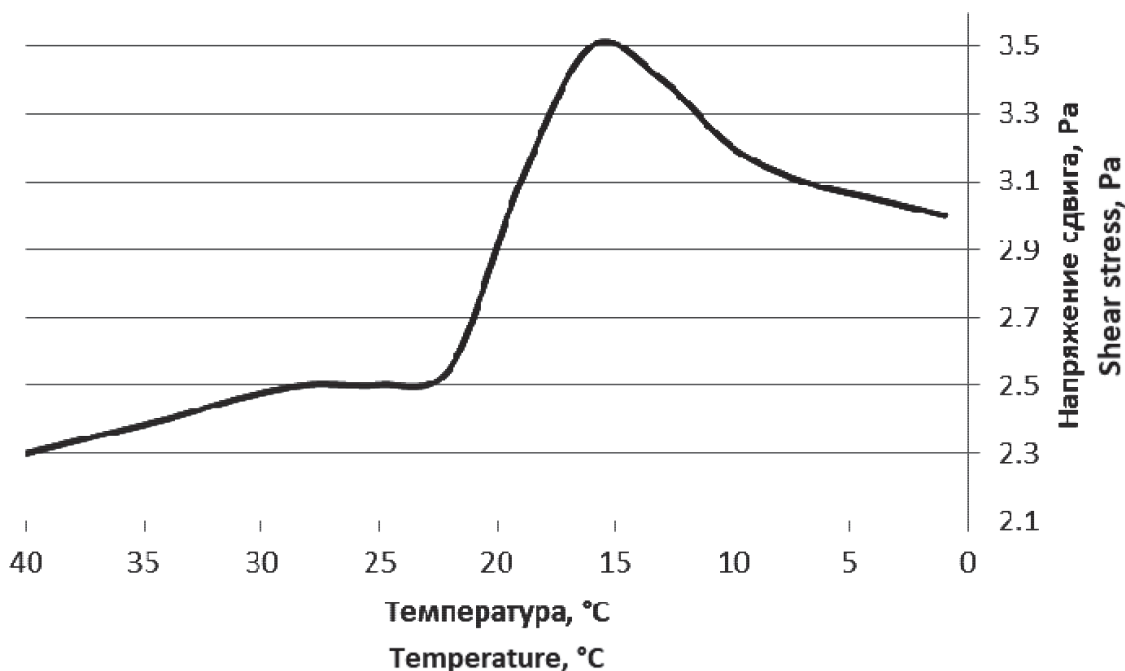


Рисунок 5. Зависимость напряжения сдвига от температуры при холостом опыте

Figure 5. The dependence of shear stress on temperature with a blank experiment

Из рисунка 5 видно, что резкое повышение напряжения сдвига с понижением температуры наблюдается при значении температуры, близком к 20 °С. Следовательно, можно сделать вывод о том, что при этой температуре начинается процесс гидратообразования в данных условиях, что хорошо согласуется с расчетными данными.

Figure 5 shows that a sharp increase in shear stress with decreasing temperature is observed at a temperature close to 20 °C. Therefore, we can conclude that at this temperature the hydrate formation process begins under these conditions, which is in good agreement with the calculated data.

Эффективность ингибирования газогидратообразования определяли при дозировках 0,5 об. %, 1,0 об. %, 2,0 об. %. Для сравнения эффективности в тех же условиях тестировали чистый метанол. Результаты определения ингибирующей газовой гидраты способности представлены на рисунке 6. По данным, представленным на рисунке 6, можно утверждать, что разработанный реагент проявляет свойства ингибитора газогидратообразования. В присутствии разработанного реагента в дозировке 2,0 об. % температура начала гидратообразования снизилась на 6,2 °С.

The efficiency of inhibition of gas hydrate formation was determined at dosages of 0.5 vol. %, 1.0 vol. %, 2.0 vol. %. To compare efficiency, pure methanol was tested under the same conditions. The results of determining the gas hydrate inhibitory ability are presented in Figure 6. According to the data presented in Figure 6, it can be argued that the developed reagent exhibits the properties of a gas hydrate inhibitor. In the presence of a developed reagent in a dosage of 2.0 vol. % the temperature of hydrate formation onset decreased by 6.2 °C.

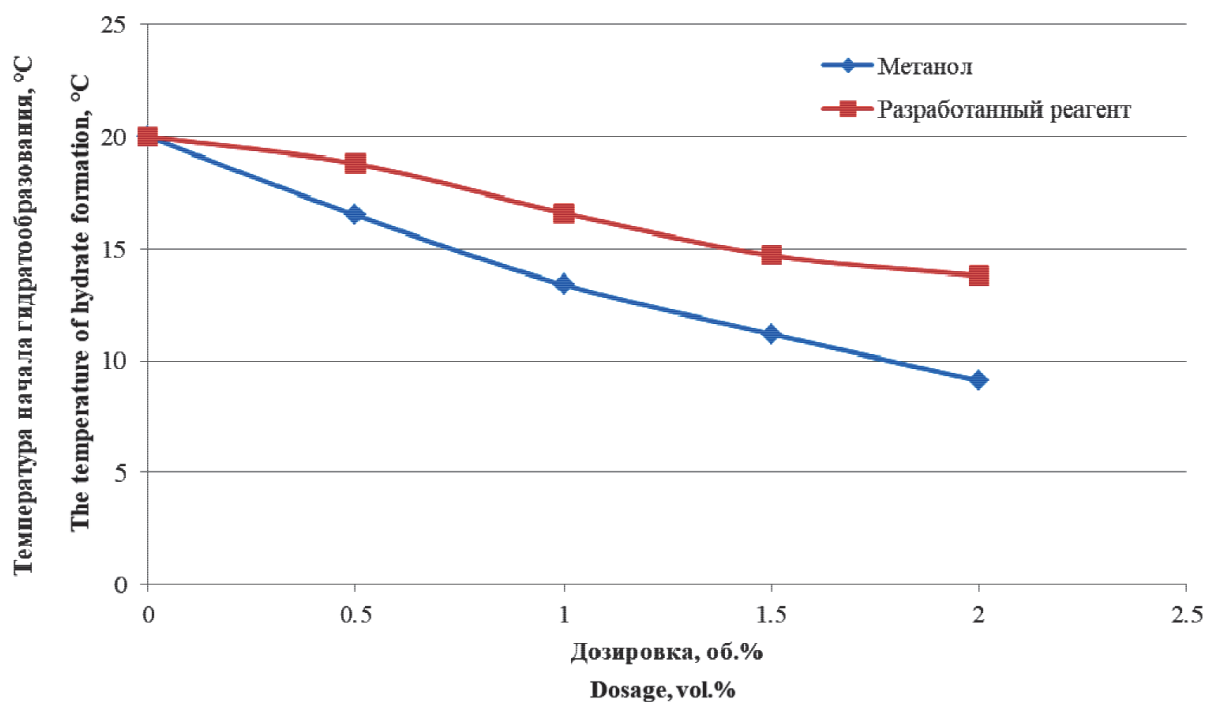


Рисунок 6. Температура начала гидратообразования в зависимости от дозировки реагентов

Figure 6. Temperature of hydrate formation onset depending on the dosage of reagents

Выводы

Разработана и протестирована рецептура нефтепромыслового реагента, обладающего свойствами снижения степени выпадения минеральных солей — галита, кальцита, гипса и газовых гидратов.

По своим физико-химическим свойствам разработанный реагент соответствует требованиям нормативных документов ПАО «НК «Роснефть» по всем показателям, кроме температуры застывания товарной формы. Снижение температуры застывания реагента ограничено содержанием в рецептуре реагента низкозамерзающих агентов. Превышение доли депрессоров в рецептуре реагента до определенной степени способствует дополнительному «высаливанию» галита из высокоминерализованных сред при их контакте с разработанным реагентом.

Установлено, что разработанный реагент полностью совместим с пластовой и пресной водой рассматриваемого месторождения, а также с применяемыми на месторождении жидкостями глушения на основе KCl, NaCl и CaCl₂.

По результатам тестирования определено, что максимальная эффективность разработанного реагента:

— относительно ингибирования отложений галита составляет 61 % при дозировке 1000 мг/л;

Conclusion

The formulation of an oilfield reagent has been developed and tested, which has the ability to reduce the degree of deposition of mineral salts — halite, calcite, gypsum and gas hydrates.

In terms of its physicochemical properties, the developed reagent complies with the requirements of regulatory documents of Rosneft Oil Company for all indicators except the pour point of the commodity form. The decrease in the pour point of the reagent is limited by the content of low-freezing agents in the reagent formulation. Exceeding the proportion of depressants in the formulation of the reagent to a certain extent contributes to additional «salting out» of halite from highly mineralized media when they come into contact with the developed reagent.

It has been established that the developed reagent is fully compatible with the formation and fresh water of the considered field, as well as with the killing fluids based on KCl, NaCl and CaCl₂ used in the field.

According to the test results, it was determined that the maximum efficiency of the developed reagent:

— relative to the inhibition of halite deposits is 61 % at a dosage of 1000 mg/l;

— relative to the inhibition of calcite deposits is 61.5 % at a dosage of 1200 mg/l;

— относительно ингибирования отложенного кальцита — 61,5 % при дозировке 1200 мг/л;

— относительно ингибирования отложенного гипса — 43 % при дозировке 1200 мг/л.

Показано, что разработанный реагент в дозировке 2,0 об. % позволяет снизить температуру начала гидратообразования на 6,2 °С.

В рамках дальнейших лабораторных испытаний разработанного реагента запланированы адсорбционно-десорбционные исследования на натуральных образцах керна для оценки возможности применения разработанного реагента по технологии задавки в пласт. Также запланированы исследования по определению влияния разработанного ингибитора на морфологию образующихся кристаллов галита, кальцита и гипса.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

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*. The Woodlands, Texas, USA, 2013. URL: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-164081-MS> (дата обращения: 05.11.2019). 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. URL: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-153952-MS> (дата обращения: 06.11.2019). 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. URL: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-155042-MS> (дата обращения: 08.11.2019). 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. URL: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-114058-MS> (дата обращения: 08.11.2019). DOI: 10.2118/114058-MS.

5. Волошин А.И., Гусаков В.Н., Фахреева А.В., Докичев В.А. Ингибиторы для предотвращения солеотложения в нефтедобыче // *Нефтепромысловое дело*. 2018. № 11. С. 60–72. DOI: 10.30713/0207-2351-2018-11-60-72.

6. Ишмуратов Ф.Г., Рахимова Н.Т., Ишмиряев Э.Р., Волошин А.И., Гусаков В.Н., Томилов Ю.В., Нифантьев Н.Э., Докичев В.А. Новый «зеленый» полисахаридный ингибитор газогидратообразования на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы // *Журнал прикладной химии*. 2018. № 4. С. 584–587.

— relative to the inhibition of gypsum deposits is 43 % at a dosage of 1200 mg/l.

It is shown that the developed reagent in a dosage of 2.0 vol. % allows to reduce the temperature of hydrate formation by 6.2 °C.

As part of further laboratory tests of the developed reagent, adsorption-desorption studies on core samples are planned to assess the feasibility of using the developed reagent according to the squeeze technology into the reservoir. Studies are also planned to determine the effect of the developed inhibitor on the morphology of the formed crystals of halite, calcite and gypsum.

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»*. The Woodlands, Texas, USA, 2013. Available at: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-164081-MS> (дата обращения: 05.11.2019). 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. Available at: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-153952-MS> (accessed 06.11.2019). 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. Available at: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-155042-MS> (accessed 08.11.2019). 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. Available at: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-114058-MS> (accessed 08.11.2019). DOI: 10.2118/114058-MS.

5. Voloshin A.I., Gusakov V.N., Fakhreeva A.V., Dokichev V.A. Inhibitory dlya predotvrashcheniya soleotlozheniya v nefte dobyche [Scaling Prevention Inhibitors in Oil Production]. *Neftepromyslovoye delo — Oilfield Engineering*, 2018, No. 11, pp. 60–72. DOI: 10.30713/0207-2351-2018-11-60-72. [in Russian].

6. Ishmuratov F.G., Rakhimova N.T., Ishmiyarov E.R., Voloshin A.I., Gusakov V.N., Tomilov Yu.V., Nifant'ev N.E., Dokichev V.A. Novyi «zelenyi» polisakharidnyi ingibitor gazogidratoobrazovaniya na osnove natrievoy soli karboksimetiltsellyulozy [New «Green» Polysaccharidal Inhibitor of Gas Hydrate Formation on the Basis of Carboxymethylcellulose Sodium Salt]. *Zhurnal prikladnoi khimii — Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, No. 4, pp. 584–587. [in Russian].

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

Ишмияров 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

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