

UDC 622.276

**INVESTIGATION OF THE ASPHALTENE INHIBITOR EFFECT
ON REDUCTION OF THE SCALING INTENSITY IN FORMATION
AND WELLS**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИНГИБИТОРОВ АСПО
НА СНИЖЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ
В СИСТЕМЕ «ПЛАСТ-СКВАЖИНА»**

Azizollah Khormali, D.G. Petrakov, Hamed Jafarpour

**FSBEI NPE National Mineral Resources University of Mines,
Saint Petersburg, the Russian Federation**

Азизоллах Хормали, Петраков Д.Г., Хамед Джафарпур

**ФГБОУ ВПО Национальный минерально-сырьевой университет
«Горный», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация**

e-mail: aziz.khormaly.put@gmail.com

Abstract. In this paper, the problem of precipitation of inorganic salts and their prevention are discussed during development of oilfields. Scale inhibitors are used to control the formation of inorganic salts in the fields. The effectiveness analysis of the scale inhibitors is essential because active concentrations of scale inhibitors are low and must be accurately measured.

The addition of polymer asphaltene inhibitor in a scale inhibiting system affects the crystallization and efficiency of the scaling prevention in the downhole equipment and the bottom zone of productive formations. In this paper, the results of using inhibitor, which is a composition that based on nitrilotrimetilfosfonic acid to prevent calcium sulfate precipitation, are presented. The changes in the concentration of the salt by using an asphaltene inhibitor are considered in carbonate reservoir type core samples. The calcium

sulfate induction period is investigated in the presence of the polymeric asphaltene inhibitor. Efficiency of scaling prevention is evaluated by measuring the mass of the formed salts in the core samples in the presence of the asphaltene inhibitor.

The peak of the calcium sulfate deposition occurs at a total mineralization of 140 g/l of formation water. The results of the experiments showed that the asphaltene inhibitor has a negative effect on the inhibition of calcium sulfate. The driving force of calcium sulfate deposition is sharply decreased in the presence of the asphaltene inhibitor with decreasing the induction period. This force obtains the minimum value within 49 minutes of the induction period. The results of investigation can be used to effectively protect the carbonate reservoirs and downhole equipment from the calcium sulfate precipitation in the presence of the asphaltene inhibitor.

Аннотация. Работа посвящена проблеме образования солей и их предотвращению при разработке нефтяных месторождений. Для предотвращения выпадения неорганических солей на месторождениях используются ингибиторы солеотложений. Анализ эффективности ингибиторов важен, поскольку активные концентрации ингибиторов достаточно низкие и должны быть измерены точно. Использование полимерного типа ингибитора осаждения асфальтенов в систему ингибирования образования солей может оказывать отрицательное влияние на кристаллизацию и эффективность предотвращения выпадения образующих солей на скважинном оборудовании и в призабойной зоне продуктивных пластов. В статье приводятся результаты использования ингибитора, предотвращающего выпадения сульфата кальция, который представляет собой состав на основе нитрилотриметилфосфоновой кислоты. Рассматривается изменение концентрации сульфата кальция в ядрах карбонатного типа коллектора при двух условиях: без ингибитора выпадения асфальтенов и с использованием этого ингибитора. Сообщаются результаты анализа индукционного периода сульфата

кальция в присутствии полимерного ингибитора образования асфальтенов. Эффективность ингибирования солеотложений оценивается путем измерения массы солей, образующихся в образцах кернов карбонатного типа при наличии состава ингибитора выпадения асфальтенов. Максимальная точка образования сульфата кальция происходит при общей минерализации 140 г/л пластовой воды. Ингибитор образования асфальтенов оказывает отрицательное влияние на ингибирование сульфата кальция. С уменьшением индукционного периода движущая сила осаждения сульфата кальция резко снижается при наличии ингибитора выпадения асфальтенов. Эта сила уменьшается до минимального значения в течение 49 минут индукционного периода. Результаты исследования могут быть использованы для эффективной защиты коллекторов карбонатного типа и скважинного оборудования от отложений сульфата кальция при применении полимерного ингибитора выпадения асфальтенов.

Key words: asphaltene inhibitor, scale inhibitor, induction period, crystallization, mineralization, calcium sulfate, nucleation.

Ключевые слова: ингибитор осаждения асфальтенов, индукционный период, кристаллизация, минерализация, сульфат кальция, зарождение.

Oil production may increase, leading to improved economic performance while developing new technologies of oil recovery from undiscovered reserves, especially in marginal fields. However, new technologies in oil production could provoke an increased scaling. Scaling prevention is necessary to ensure continuous production from existing reserves, which contain brine. A large amount of inorganic salt precipitation may cause well shutdown earlier lifetime, until its complete development of recoverable oil reserves [2, 5].

The flow rate of oil wells, the permeability of the rock and the service life of the equipment are reduced during the manifestation of the salts deposition.

There are different causes of the scaling in various fields due to the complex conditions of the precipitation formation. Water plays an important role in the prevention of scaling since precipitation of salts occurs when formation water is mixed with injected water [7]. The exact composition of the formation water, which is generated in the produced formation, can be determined by its analyzing after mixing with the incompatible injected water [1].

Scaling prevention has special importance in combating with the formation of the inorganic salts. Treatment of scaling inhibitor injection is a widely used method to prevent the deposition of the salts in the petroleum industry [4]. The essence of this method lies in the inhibitor adsorption on the surface of the rock and it's the gradual desorption during removal of the fluid from the well. Selection of the reagents for specific conditions is based on the inhibitory ability by dosing in the formation water at a certain composition. Duration of the scaling inhibitor largely depends on the value of its adsorption on the rock surface [6].

Chemical reagents can lead to a reduction of permeability, deterioration of reservoir properties of the production formation and formation damage. Thus, the chemical reagents should be tested for compatibility with the core in the laboratory before they are used on the fields.

Produced water together with the oil from oilfields strongly is oversaturated with ions in complicated conditions by deposition of the salts. Therefore, even a small amount of asphaltene precipitation inhibitor can cause precipitation of various salts.

The driving force is manifested in water by formation of an insoluble ionic compound in the crystal and in a supersaturated solution. The chemical potential per mole of the solute is expressed in terms of the standard potential and the activity of the solute as follows [3]:

$$\Delta\mu = \mu^0 + RT \ln(\alpha) \quad (1)$$

where μ - chemical potential, R - gas constant, T – temperature and α - activity.

The formation of crystals takes place as soon as there is supersaturation in the cores. The nucleation of crystals is called secondary if new crystals are formed near the suspended particles. Nucleation process is largely depends on the presence of chemical reagents in the solutions, which can suppress primary nucleation or contribute to secondary nucleation [3]. Characteristics of carbonate core samples, which were used in the experiments, are presented in Table 1.

Table 1. Characteristics of the carbonate core samples

No.	porosity, %	permeability, mD	length, cm	diameter, cm
1	18.3	30	3.55	2.80
2	21.7	18	3.50	2.80

The investigation of the scaling inhibitors in the cores was carried out under laboratory conditions; we also examined the formation of calcium sulfate. The spontaneous formation of the salt in the cores thermodynamically can occur only when the total energy of the system decreases.

Figure 1 shows the deposition of calcium sulfate when changing the total mineralization of water:

1) Amount of precipitation of calcium sulfate in the formation water without adding the inhibitor of asphaltene increases to 71 mg/l with increasing water mineralization in the samples.

2) Amount of precipitation of calcium sulfate increases to 77 mg/l with the addition of 70 mg /l of the inhibitor of asphaltene with the increase in of mineralization the formation water.

3) The difference between the concentrations of calcium sulfate is insignificant in first and second experiments at low concentrations of the formation water ion, but it increases with increasing the mineralization.

4) Concentration of calcium sulfate is reduced in both cases after the point of maximum (71 mg /l without the addition of the asphaltene inhibitor and the addition of 77 mg /l of the asphaltene inhibitor).

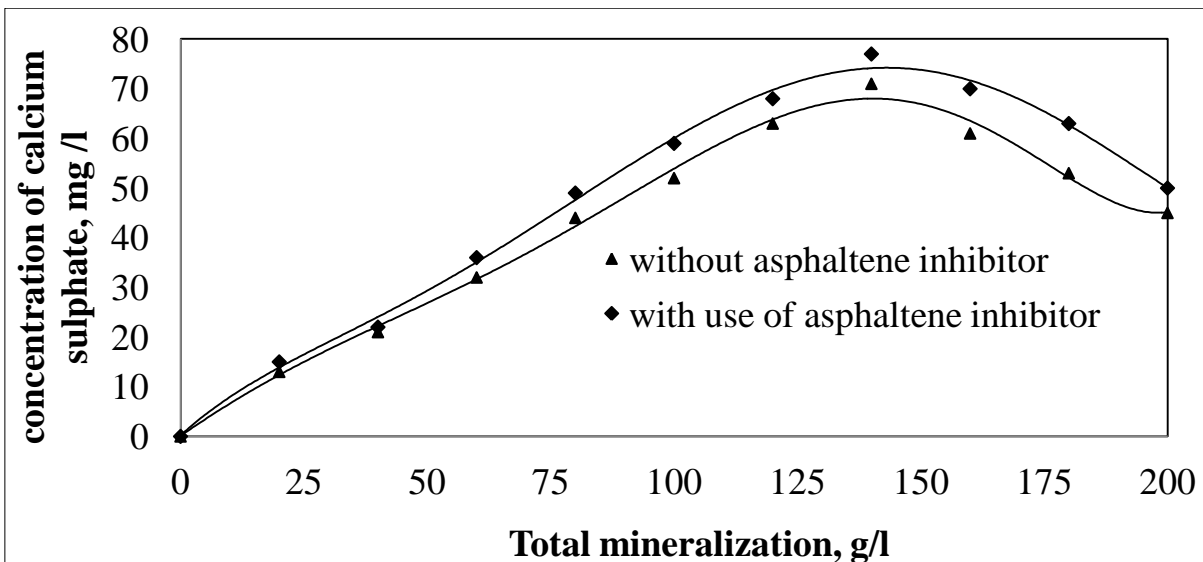


Figure 1. The dependence of the concentration of calcium sulphate on the water mineralization

Figure 2 shows the experimental results, which are obtained by spontaneous deposition of calcium sulfate.

The graph shows that the induction period of the salt sharply increases with a decrease in the driving force in the natural conditions of calcium sulfate precipitation without use of the asphaltene inhibitor. The induction period decreases when using the polymeric asphaltene inhibitor by a concentration of 70 mg per liter. A large amount of the asphaltene inhibitor may lead to a decrease in the induction period by changing the drive force.

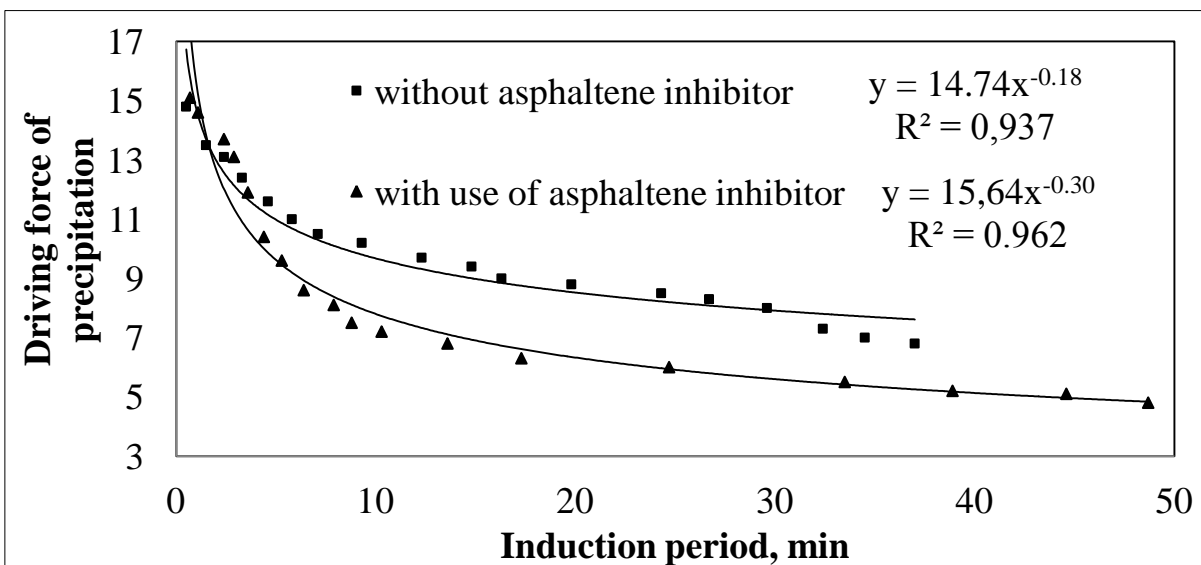


Figure 2. Changing the induction period of calcium sulfate

Scaling inhibitors are used to take into account the specific parameters of the exploitation and chemical composition of formation and injected water. In this paper, an inhibitor was used at a dose of 50 mg/l for protecting the oil reservoir and wells. Compatibility of the inhibitor was examined and it was compatible with the core samples. As shown in Table 2, effectiveness of the scaling inhibitor, which is used to prevent the deposition of calcium sulfate, increases with increasing dosage, but the efficiency, is not significantly increased at high dosages of the scaling inhibitor without using asphaltene inhibitor. The asphaltene inhibitory effect on the efficiency of the inhibitor of calcium sulfate is significantly, especially at low concentrations of the scaling inhibitor. The negative effects of the asphaltene inhibitor are reduced with increasing concentration of the scaling of calcium sulfate.

Table 2. Effectiveness of the scaling inhibitor calcium sulfate

Scaling inhibitor concentration, mg/l	Effectiveness of the scaling inhibitor, %	
	without use of the asphaltene inhibitor	with the use asphaltene inhibitor
10	54	45
20	71	60
40	82	65
60	87	81
80	89	85
100	90	87

The following **conclusions** were drawn from this study:

1. The analysis showed the precipitation of the calcium sulfate in the core samples.
2. The polymeric asphaltene inhibitor increased quantity of calcium sulfate deposition to a peak point (77 mg / l) in a specific mineralization.
3. The polymeric asphaltene inhibitor negatively affects the process of prevention of calcium sulfate precipitation.
4. Properties that determine the deposition conditions and the prevention of inorganic salt precipitation in the core samples play an important role in the characteristics justification of the used scaling inhibitors since the type of asphaltene inhibitory effect on the processes of formation and prevention of the scaling.

При разработке новых технологий извлечения нефти из неразведанных запасов добыча нефти может увеличиться, что приведет к улучшению экономических показателей, особенно на малорентабельных месторождениях. Однако новые технологии добычи нефти могут спровоцировать повышенное солеотложение. Предотвращение солеотложения необходимо для обеспечения непрерывной добычи из существующих запасов, содержащих рассол. Большое количество отложений неорганических солей может стать причиной остановки скважины раньше срока эксплуатации для закрытия скважины до ее полной выработки извлекаемых запасов нефти [2, 5].

Дебит нефтяной скважины, проницаемость породы и срок службы оборудования уменьшаются при проявлении осадений солей. Существуют разные причины выпадения солей в различных областях из-за сложных условий образования осадков. В предотвращении солеотложений значительную роль играет вода, поскольку осаждение солей происходит, когда пластовая вода смешивается с нагнетаемой водой [7]. Точный состав пластовой воды, образующейся в нефтяном пласте, может быть определен путем анализа пластовой воды после ее смешения с несовместимой закачиваемой водой [1].

Профилактика солеотложения имеет особое значение при борьбе с образованием солей. Обработка закачки ингибитора предупреждения отложения неорганических солей в нефтегазовой промышленности является широко используемым методом предотвращения осаждения солей [4]. Сущность данного метода состоит в адсорбции ингибитора на поверхности породы и его постепенной десорбции в процессе выноса жидкости из скважины. Выбор реагентов для конкретных условий основан на ингибиторной способности дозирования в пластовую воду при определенном составе. Продолжительность действия ингибитора в значительной степени зависит от величины его адсорбции на поверхности породы [6].

Химические реагенты могут приводить к снижению проницаемости, ухудшению коллекторских свойств продуктивного пласта и его повреждению. Таким образом, химические реагенты должны быть проверены на совместимость с кернами в лаборатории, прежде чем они будут использованы на месторождениях.

При осложненных отложением солей условиях, вода, добываемая вместе с нефтью (попутная вода) из коллекторов нефтяного месторождения, сильно перенасыщена ионами, поэтому даже небольшое количество ингибитора выпадения асфальтенов может спровоцировать осаждение различных солей.

Движущая сила проявляется образованием нерастворимого в воде ионного соединения в кристалле и в перенасыщенном растворе. Химический потенциал на моль растворенного вещества выражается в терминах стандартного потенциала и активности растворенного вещества следующим образом [3]:

$$\Delta\mu = \mu^0 + RT \ln(\alpha) \quad (1)$$

где μ - химический потенциал, R - газовая постоянная, T - абсолютная температура и α - активность.

Образование кристаллов в кернах происходит, как только возникает перенасыщение. Если новые кристаллы образуются в окрестности взвешенных частиц, то зарождение кристаллов называют вторичным. Процесс зарождения в значительной степени зависит от наличия химических реагентов в растворах, которые могут подавлять первичное зарождение или способствовать вторичному зародышеобразованию [3]. Характеристики кернов карбонатного типа, которые были использованы в экспериментах, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики кернов карбонатного типа

Номер керна	Пористость, %	Проницаемость, мкм ²	Длина, см	Диаметр, см
1	18,3	0,03	3,55	2,80
2	21,7	0,018	3,50	2,80

Изучение ингибиторов в кернах было проведено при лабораторных условиях; также было исследовано образование сульфата кальция. Спонтанное образование соли в кернах, с точки зрения термодинамики, может происходить только тогда, когда общая энергия системы уменьшается.

На рисунке 1 показано, как происходит осаждение сульфата кальция при изменении общей минерализации воды:

1) с увеличением минерализации воды количество осаждения сульфата кальция в пластовой воде без добавления ингибитора образования асфальтенов возрастает до 71 мг/л в испытуемых образцах;

2) с увеличением минерализации ионов пластовой воды с добавлением 70 мг/л ингибитора выпадения асфальтенов количество сульфата кальция возрастает до 77 мг/л;

3) при низких концентрациях ионов пластовой воды разница между концентрациями сульфата кальция в первом и втором экспериментах незначительна, однако при увеличении минерализации увеличивается;

4) в обоих случаях, после точки максимума (71 мг/л без ингибитора образования асфальтенов и 77 мг/л с ингибитором образования асфальтенов), концентрация сульфата кальция уменьшается.

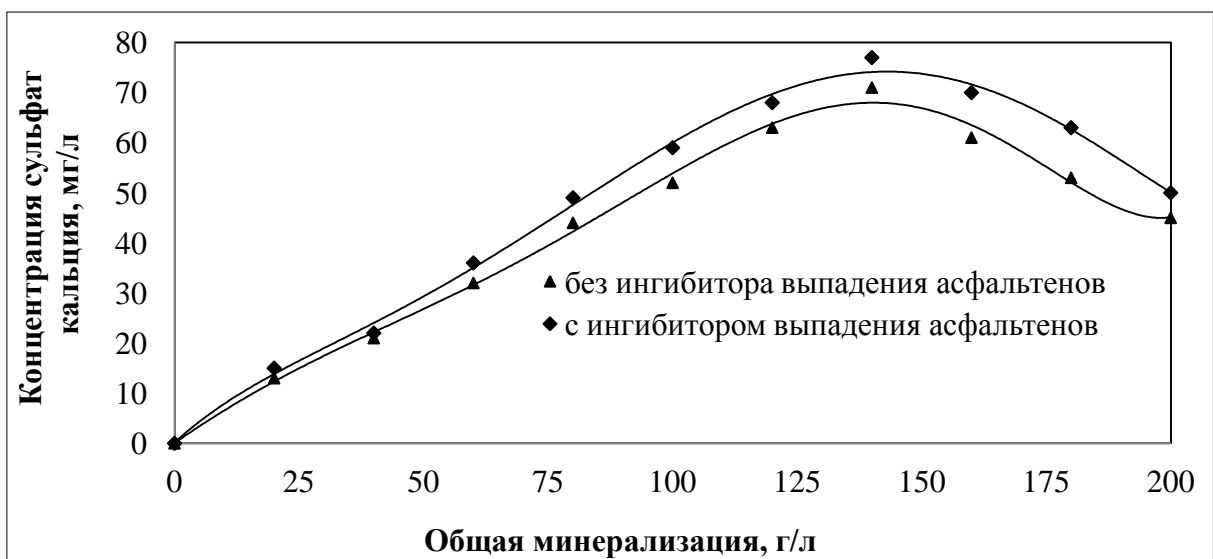


Рисунок 1. Зависимость концентрации сульфата кальция от минерализации воды

На рисунке 2 представлены результаты экспериментальных исследований, полученные при спонтанном осаждении сульфата кальция.

На графике показано, что в естественных условиях осаждения сульфата кальция без применения ингибитора асфальтенов при снижении движущей силы индукционный период соли резко увеличивается. При применении полимерного ингибитора образования асфальтенов с дозировкой 70 мг на литр индукционный период убывает. При изменении движущей силы большое количество ингибитора асфальтенов может привести к уменьшению величины индукционного периода.

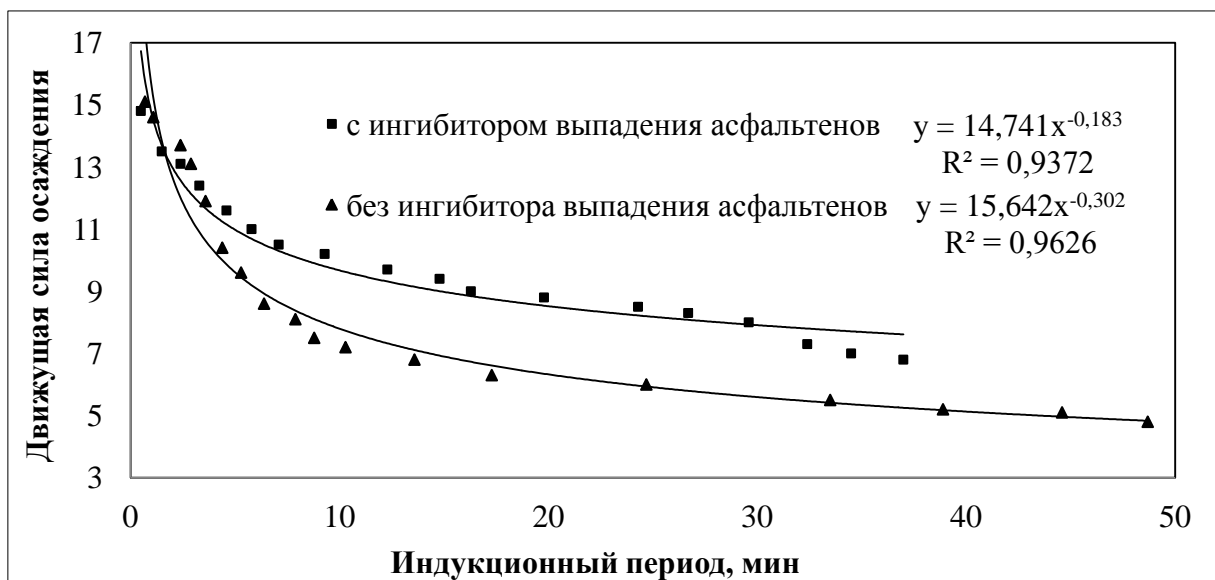


Рисунок 2. Изменение индукционного периода сульфата кальция

Ингибиторы солеотложения применяются с учетом конкретных параметров эксплуатации и химического состава пластовой и закачиваемой воды. В данной работе ингибитор для защиты нефтяного пласта и скважин был применен при дозировке 50 мг/л. Была рассмотрена совместимость ингибитора, и он был совместим с образцами кернов. В таблице 2 показано, что эффективность ингибитора предупреждения образования сульфата кальция растет с повышением дозировки, но при высоком значении дозирования ингибитора предупреждения отложения соли без использования ингибитора образования асфальтенов эффективность существенно не повышается. Влияние ингибитора

выпадения асфальтенов на эффективность ингибитора сульфата кальция значительно, особенно при низкой дозировке ингибитора отложения этой соли. Отрицательное влияние ингибитора образования асфальтенов снижается при повышении концентрации ингибитора предупреждения образования сульфата кальция.

Таблица 2. Эффективность ингибитора, предупреждения образования сульфата кальция

Концентрация ингибитора солеотложений, мг/л	Эффективность использования ингибитора предотвращения солеотложений, %	
	без применения ингибитора асфальтенов	с применением ингибитора асфальтенов
10	54	45
20	71	60
40	82	65
60	87	81
80	89	85
100	90	87

В результате исследования были сделаны следующие **выводы**:

1. Проведенный анализ отложения солей показал образование сульфата кальция в образцах кернов.
2. Полимерный ингибитор выпадения асфальтенов увеличил количество сульфата кальция до максимальной точки (77 мг/л) образования соли в определенной минерализации.
3. Полимерный ингибитор образования асфальтенов отрицательно влияет на процесс предупреждения образования сульфата кальция.
4. В связи с тем, что тип ингибитора выпадения асфальтенов влияет на процессы формирования и предотвращения солеотложения, свойства, определяющие условия осаждения и предупреждения неорганических осадков в образцах кернов, играют важную роль в обосновании характеристик применяемых ингибиторов, предотвращающих образования солей.

References

- 1 Kudryashov S.I. Scaling management in the fields of “NK” Rosneft // The electronic scientific journal “Oil and Gas Business”. 2006. No. 2. URL: http://ogbus.ru/authors/Kudryashov/Kudryashov_1.pdf [in Russian].
- 2 Perekupka A.G., Elizarova Y.S. Effectiveness and prospects of multi-component mixtures of scaling inhibitors // Neftyanoe Khozyaistvo - Oil Industry. 2003. No. 6. pp. 82-84. [in Russian].
- 3 Boak L.S., Sorbie K.S. New developments in the analysis of scale inhibitors // SPE Production & Operations. 2010. Vol. 25. Issue 4. pp. 533-544. URL: <http://dx.doi.org/10.2118/130401-PA>
- 4 Cheremisov K., Oussoltsev D., Butula K.K., Gaifullin A., Faizullin I., Senchenko D. First application of scale inhibitor during hydraulic fracturing treatments in Western Siberia // Paper SPE 114255. 2008. pp. 1-14. URL: <http://dx.doi.org/10.2118/114255-MS>
- 5 Kan A.T., Tomson M.B. Scale prediction for oil and gas production. Paper SPE 132237. 2010. pp. 1-29. URL: <http://dx.doi.org/10.2118/132237-MS>
- 6 Levanyuk O.A. Overin A.M., Sadykov A., et al. 3-year results of application a combined scale inhibition and hydraulic fracturing treatments using a novel hydraulic fracturing fluid, Russia // Paper SPE 155243. 2012. pp. 1-13. URL: <http://dx.doi.org/10.2118/155243-MS>
- 7 Voloshi A.I., Ragulin V.V., Tyabayeva N.E., Diakonov I.I., Mackay E.J. Scaling problems in Western Siberia // Paper SPE 80407. 2003. pp. 1-8. URL: <http://dx.doi.org/10.2118/80407-MS>

Список используемых источников

1 Кудряшов С.И. Менеджмент солеотложения на месторождениях «НК «Роснефть» // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн. 2006. № 2. URL: http://ogbus.ru/authors/Kudryashov/Kudryashov_1.pdf

2 Перекупка А.Г., Елизарова Ю.С. Эффективность и перспективы применения многокомпонентных смесей ингибиторов // Нефтяное хозяйство. 2003. № 6. С. 82-84.

3 Boak L.S., Sorbie K.S. New developments in the analysis of scale inhibitors // SPE Production & Operations. 2010. Vol. 25. Issue 4. pp. 533-544. URL: <http://dx.doi.org/10.2118/130401-PA>

4 Cheremisov K., Oussoltsev D., Butula K.K., Gaifullin A., Faizullin I., Senchenko D. First application of scale inhibitor during hydraulic fracturing treatments in Western Siberia // Paper SPE 114255. 2008. pp. 1-14. URL: <http://dx.doi.org/10.2118/114255-MS>

5 Kan A.T., Tomson M.B. Scale prediction for oil and gas production. Paper SPE 132237. 2010. pp. 1-29. URL: <http://dx.doi.org/10.2118/132237-MS>

6 Levanyuk O.A. Overin A.M., Sadykov A., et al. 3-year results of application a combined scale inhibition and hydraulic fracturing treatments using a novel hydraulic fracturing fluid, Russia // Paper SPE 155243. 2012. pp. 1-13. URL: <http://dx.doi.org/10.2118/155243-MS>

7 Voloshi A.I., Ragulin V.V., Tyabayeva N.E., Diakonov I.I., Mackay E.J. Scaling problems in Western Siberia // Paper SPE 80407. 2003. pp. 1-8. URL: <http://dx.doi.org/10.2118/80407-MS>

About the authors

Сведения об авторах

Azizollah Khormali, Post-graduate Student of the Chair “Oil and Gas Field Development and Operation”, National Mineral Resources University (University of Mines), Saint Petersburg, the Russian Federation, from Iran, Gonbad e Qabus

Азизоллах Хормали, аспирант кафедры разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация, (Иран, г. Гонбад э Кабус)

e-mail: aziz.khormaly.put@gmail.com

D.G. Petrakov, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor of the Chair “Oil and Gas Field Development and Operation”, Dean of Oil and Gas Faculty, National Mineral Resources University (University of Mines), Saint Petersburg, the Russian Federation

Петраков Д.Г., канд. техн. наук, доцент кафедры разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений, декан нефтегазового факультета, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

e-mail: petrakovdg@mail.ru

Hamed Jafarpour, Post-graduate Student of the Chair “Oil and Gas Field Development and Operation”, National Mineral Resources University (University of Mines), Saint Petersburg, the Russian Federation, from Iran, Shiraz

Хамед Джафарпур, аспирант кафедры разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация, (Иран, г. Шираз)

e-mail: jafarpour.hamed@gmail.com