



## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	6
ВСТУП.....	8
<b>РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ДОСЛІДЖЕНЬ З ПОПЕРЕДЖЕННЯ</b>	
<b>ГІДРАТОУТВОРЕННЯ ТА КОРОЗІЇ ПІД ЧАС ЕКСПЛУАТАЦІЇ</b>	
<b>ГАЗОПРОМИСЛОВИХ ОБ’ЄКТІВ</b>	
1.1. Гідратоутворення і корозія як основні чинники зниження надійності видобування газової вуглеводневої сировини.....	15
1.1.1. Гідратоутворення, причини виникнення гідратів під час видобування природного газу, попередження та ліквідація гідратів у промислових умовах .....	15
1.1.2. Корозія газопромислового обладнання, методи захисту від корозії.....	22
1.2. Інгібіторний захист газових свердловин в умовах утворення газових гідратів.....	25
1.3. Технології інгібіторного захисту газопромислового обладнання від корозії.....	32
1.4. Захист від гідратоутворення і корозії обладнання свердловин комплексними інгібіторами.....	35
1.5. Постановка задач.....	39
<b>РОЗДІЛ 2. ОБ’ЄКТ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ</b>	
2.1. Геолого-технічна характеристика основних газових і газоконденсатних родовищ на прикладі Східного нафтогазпромислового регіону України .....	41
2.2. Характеристика інгібітору гідратоутворення .....	46
2.3. Характеристика поверхнево-активних речовин.....	48
2.4. Характеристика реагентів для утримування іонів заліза в розчинному стані.....	50
2.5. Методи дослідження.....	52

2.5.1. Експериментальна установка та методика вивчення гідратуутворення природних газів.....	52
2.5.2. Планування експерименту з визначення корозійної активності розчинів бішофіту.....	56
2.5.3. Методика дослідження корозійних процесів у розчині бішофіту та ефективності поверхнево-активних речовин як інгібіторів корозії.....	60
2.5.4. Визначення ефективності стабілізаторів іонів заліза колориметричним методом.....	65
2.5.5. Визначення ступеня та кінетики осадження кальцій сульфату.....	65
2.5.6. Дослідження розчинності NaCl у комплексному інгібіторі методом розчинності.....	66
2.5.7. Методи статистичної обробки даних.....	67
Висновки до розділу 2.....	69
<b>РОЗДІЛ 3. ЛАБОРАТОРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ З РОЗРОБЛЕННЯ РЕЦЕПТУРИ КОМПЛЕКСНОГО ІНГІБІТОРУ ГІДРАТУУТВОРЕННЯ ТА КОРОЗІЇ</b>	
3.1. Умови гідратуутворення газів з добавкою поверхнево-активних речовин.....	70
3.2. Лабораторні дослідження корозійної активності розчинів бішофіту та захисної дії поверхнево-активних речовин як інгібіторів корозії у його розчинах.....	76
3.2.1 Лабораторні дослідження корозійної активності розчинів бішофіту.....	77
3.2.2. Вплив концентрації поверхнево-активних речовин на ефективність їх захисної дії в розчині бішофіту.....	89
3.3. Вибір стабілізатора іонів заліза.....	96
3.4. Дослідження впливу поверхнево-активних речовин і стабілізаторів іонів заліза на осадотворення в розчині бішофіту	

при його знесульфатуванні.....	99
3.5. Розроблення рецептури комплексного інгібітору гідратоутворення і корозії OV-07 на основі бішофіту.....	108
Висновки до розділу 3.....	115
РОЗДІЛ 4. ТЕХНОЛОГІЯ ПОПЕРЕДЖЕННЯ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ ТА КОРОЗІЇ ПІД ЧАС ВИДОБУВАННЯ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СИРОВИНИ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ КОМПЛЕКСНОГО ІНГІБІТОРУ НА ОСНОВІ БІШОФІТУ	
4.1. Технологія приготування комплексного інгібітору гідратоутворення та корозії OV-07.....	117
4.2. Розроблення способу хімічної регенерації комплексного інгібітору гідратоутворення та корозії OV-07.....	121
4.3. Технологічна схема теплової регенерації комплексного інгібітору OV-07.....	126
4.4. Технологія попередження гідратоутворення та корозії під час видобування вуглеводневої сировини із застосуванням комплексного інгібітору OV-07.....	129
Висновки до розділу 4.....	136
РОЗДІЛ 5. ПРОМИСЛОВІ ВИПРОБУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ПОПЕРЕДЖЕННЯ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ ТА КОРОЗІЇ ПІД ЧАС ВИДОБУВАННЯ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СИРОВИНИ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ КОМПЛЕКСНОГО ІНГІБІТОРУ НА ОСНОВІ БІШОФІТУ	
5.1. Результати дослідно-промислового випробування технології приготування комплексного інгібітору OV-07.....	137
5.2. Результати дослідно-промислового випробування хімічної регенерації комплексного інгібітору OV-07.....	139
5.3. Результати дослідно-промислового випробування теплової регенерації комплексного інгібітору OV-07.....	140
5.4. Результати промислового випробування технології попередження гідратоутворення та корозії на прикладі	

Кавердинського ГКР.....	143
5.5. Техніко-економічна ефективність процесів промислового підготовляння природного газу на Кавердинському ГКР із застосуванням комплексного інгібітору OV-07.....	146
Висновки до розділу 5.....	148
ВИСНОВКИ.....	150
ДОДАТКИ.....	152
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	178

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

<b>А.с.</b>	– авторське свідоцтво
<b>БЄ</b>	– буферна ємність
<b>ВБР</b>	– воднобішофітовий розчин
<b>ВВНП</b>	– вузол вхідних ниток промислу
<b>ГКР</b>	– газоконденсатне родовище
<b>ДДЗ</b>	– Дніпрово-Донецька западина
<b>ДР</b>	– державна реєстрація
<b>ЕДТА</b>	– натрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти
<b>Екв.</b>	– еквівалент
<b>ЕМ</b>	– емілі
<b>КАПБ</b>	– кокамідпропілбетаїн
<b>КВ</b>	– колона випарювання
<b>коеф.</b>	– коефіцієнт
<b>НВКК</b>	– низькомолекулярні водорозчинні карбонові кислоти
<b>НКТ</b>	– насосно-компресорні труби
<b>НТС</b>	– низькотемпературна сепарація
<b>ПАР</b>	– поверхнево-активна речовина
<b>ПУ</b>	– патент України
<b>Р-1</b>	– розділювальна ємність після I ступені сепарації
<b>Р-2</b>	– розділювальна ємність після II ступені сепарації
<b>С-1</b>	– сепаратор першого ступеня
<b>С-2</b>	– сепаратор другого ступеня
<b>СЗВ</b>	– система збирання вуглеводнів
<b>СРК</b>	– сульфороканол
<b>УКПГ</b>	– установка комплексного підготовляння газу
<b>С</b>	– концентрація, г/л
<b>М</b>	– середні вибіркові значення
<b>m</b>	– помилки середніх значень

<b>P</b>	– тиск, МПа
<b>P<sub>пл</sub></b>	– пластовий тиск, МПа
<b>p</b>	– показник вірогідності
<b>R</b>	– коефіцієнт кореляції
<b>R<sup>2</sup></b>	– коефіцієнт детермінації
<b>St</b>	– Stentex
<b>T</b>	– температура, °С
<b>T<sub>пл</sub></b>	– пластова температура, °С
<b>ΔT</b>	– зниження температури гідратуутворення, °С
<b>v<sub>кор.</sub></b>	– швидкість корозії, г/(м <sup>2</sup> ·год)
<b>w</b>	– масова частка, %
<b><math>\bar{x}</math></b>	– середнє арифметичне значення втрата маси зразка, г/м <sup>2</sup>
<b>Z</b>	– захисна дія інгібітору корозії, %
<b><math>\bar{Z}</math></b>	– захисна дія інгібітору корозії, що визначається за середнім значенням швидкості корозії для цього інгібітору, %
<b>Z<sub>max</sub></b>	– захисна дія інгібітору корозії, що визначається за найбільшим значенням швидкості корозії для цього інгібітору, %
<b>Z<sub>min</sub></b>	– захисна дія інгібітору корозії, що визначається за найменшим значенням швидкості корозії для цього інгібітору, %
<b>ΔZ</b>	– точність визначення захисної дії інгібітору корозії, %
<b>γ<sub>відн.</sub></b>	– відносна густина газу
<b>σ</b>	– дисперсія

## ВСТУП

### **Актуальність теми**

У сучасних умовах, коли в нашій країні здійснюються структурні зміни і впроваджуються нові умови господарювання, газова і нафтова промисловість, як і дотепер, є основними галузями в паливно-енергетичному комплексі України. Розвиток технології експлуатації газових і газоконденсатних родовищ в умовах вуглекислотної корозії та гідратуутворення потребує особливого підходу, який відкриває нові напрямки науці і виробництву.

Видобування і підготовляння газу до транспортування ускладнюють гідратуутворення та корозія металевого обладнання. Проведення робіт щодо ліквідації цих ускладнень різко збільшує вартість експлуатації свердловин і систем збирання вуглеводнів. Нехтування корозійним захистом призводить до частих перерв у роботі, а в ряді випадків при обриванні насосно-компресорних труб – до припинення видобування вуглеводнів. Основними непрямими втратами від гідратуутворення та корозії є недовиробіток продукції через аварійні та ремонтні зупинки, екологічні санкції.

Для попередження процесів гідратуутворення і корозії у системах видобування, збирання і підготовляння газу використовують різноманітні технології інгібування газопромислового обладнання свердловин та наземних комунікацій. На сучасний час на підприємствах України для попередження гідратуутворення здебільшого використовують метанол. Однак він токсичний, вибухонебезпечний і досить вартісний. В умовах помірного клімату України актуальним є використання як інгібіторів гідратуутворення розчинів електролітів, серед яких за зниженням температури гідратуутворення найкращим реагентом є розчин магній хлориду. Прогнозні ресурси бішофіту тільки в межах Орчиківської депресії Дніпрово-Донецької западини становлять близько 10 млрд. тонн. На



практиці використання бішофіту на газовидобувних підприємствах часто обмежується через його нераціональне застосування. Використання висококонцентрованих розчинів бішофіту, неочищених від сульфат-іонів та сполук заліза, без інгібітору корозії призводить до корозії обладнання та солевідкладень.

У зв'язку з цим необхідний цілісний підхід до вибору компонентів комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії на основі бішофіту з узагальненням досвіду попередніх науково-технічних досягнень, урахуванням впровадження нових технологічних процесів у видобуванні газу і можливості використання сучасних експериментальних і промислових даних з антигідратних і корозійних властивостей у системах «природний газ – водні розчини хімічних реагентів». Реалізація такого методичного підходу дозволить виявити й усунути причини ускладнень, спричинених нераціональним використанням бішофіту, здійснити антикорозійний та антигідратний захист газопромислового обладнання, а також розробити нові технологічні прийоми, які дозволять скоротити витрати інгібітору.

Отже, дослідження, розроблення і впровадження у газовій промисловості технології антигідратного та антикорозійного захисту з використанням комплексного інгібітору на основі бішофіту є актуальним завданням.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота є фрагментом науково-дослідних і дослідно-конструкторських робіт Полтавського відділення Українського державного геологорозвідувального інституту на 2005 рік за темою 28ПВ «Розробити кошторисні норми на монтаж (демонтаж) додаткового обладнання та технологічні операції, супутніх бурінню, і випробування свердловин на нафту і газ» (№ ДР 0107U009696), на 2007 рік за темою 31ПВ «Аналіз фонду ліквідованих (законсервованих) пошукових та розвідувальних

свердловин, пробурених за бюджетні кошти, та розробка рекомендацій щодо їх використання» (№ ДР 0107U009697).

**Мета і завдання дослідження.** Метою дослідження є розроблення та впровадження технології антигідратного та антикорозійного захисту газопромислового обладнання в системах видобування та підготовляння вуглеводневої сировини до транспортування із застосуванням комплексного інгібітору на основі бішофіту.

Для досягнення мети поставлені такі завдання:

1. Аналіз сучасних методів попередження гідратоутворення і корозії газопромислового обладнання під час видобування та підготовляння вуглеводневої сировини до транспортування.

2. Експериментальне дослідження та вибір компонентів комплексного інгібітору гідратоутворення і корозії, які забезпечать його ефективні антигідратні, антикорозійні та технологічні властивості.

3. Обґрунтування складу комплексного інгібітору гідратоутворення та корозії, технології його приготування і регенерації.

4. Розроблення та апробація технології антигідратного і антикорозійного захисту газопромислового обладнання із застосуванням комплексного інгібітору на основі бішофіту.

*Об'єктом дослідження* цієї роботи є технології інгібіторного захисту газопромислового обладнання в умовах вуглекислотної корозії і гідратоутворення.

*Предметом дослідження* роботи є антигідратні, антикорозійні та технологічні властивості комплексного інгібітору гідратоутворення і корозії на основі бішофіту для підвищення надійності експлуатації газоконденсатних родовищ.

*Методи дослідження.* При виконанні дисертаційної роботи використовувалися фізичні, хімічні, фізико-хімічні методи дослідження і розроблені автором методики, методи обробки та аналізу промислових

даних, статистичні методи обробки та аналізу результатів експериментальних досліджень.

### **Наукова новизна одержаних результатів**

1. Розроблено лабораторну установку та удосконалено методику дослідження процесу гідратування в динамічних умовах з використанням пропану як гідратууючого газу.

2. Лабораторними експериментами встановлено вплив на швидкість корозії в розчинах бішофіту температури, концентрації розчину, часу, наявності вуглеводневої фази та агресивних компонентів ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ). Отримано узагальнюючі аналітичні залежності швидкості корозії від наведених чинників.

3. Лабораторними експериментами з різними типами ПАР встановлено та обґрунтовано, що застосування амфотерних ПАР, здатних до комплексоутворення, при підготовці розчинів бішофіту забезпечує прискорення осадження сульфатів з одночасним гальмуванням процесу висолювання хлоридів та збільшення ступеня знесульфатування розчину.

4. За результатами лабораторних експериментів розроблено нову рецептуру комплексного інгібітору гідратування і корозії на основі бішофіту, яка включає (масова частка, %): магній хлорид – 23-25, амфотерну ПАР КАПБ – 0,1-0,2, катіонну ПАР КІ-1М – 0,1-0,2 та лимонну кислоту – 0,2-0,5. Встановлено, що найбільш ефективним для розчинів бішофіту є використання амфотерної ПАР кокамідпропілбентаїн, що забезпечує зниження температури гідратування та підвищення розчинності натрій хлориду у комплексному інгібіторі.

### **Основні положення, що захищаються**

1. Результати лабораторних експериментів корозійної агресивності розчинів бішофіту залежно від температури, концентрації розчину, часу, наявності вуглеводневої фази, агресивних компонентів.

2. Нова рецептура комплексного інгібітору гідратування та корозії на основі бішофіту.

3. Технологічні аспекти антигідратного та антикорозійного захисту обладнання в системах видобування та підготовляння вуглеводневої сировини до транспортування із застосуванням комплексного інгібітору на основі бішофіту, що включає технології приготування і регенерації комплексного інгібітору та технологічні схеми його використання.

4. Результати промислового застосування технології антигідратного та антикорозійного захисту газопромислового обладнання з використанням комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії на основі бішофіту.

### **Практичне значення одержаних результатів**

1. Розроблено спосіб антигідратного та антикорозійного захисту газопромислового обладнання з використанням комплексного інгібітору на основі бішофіту (ПУ на корисну модель № 32435, № 32436).

2. Запропоновано спосіб підготовки та приготування комплексного інгібітору, що дозволяє скоротити термін підготовки та підвищити якість бішофіту як інгібітору гідратуутворення і промивальної рідини (ПУ на корисну модель № 32753).

3. На основі проведеної роботи розроблені та затверджені методичні рекомендації щодо використання комплексного інгібітору OV-07, керуючись якими можна обґрунтовано здійснювати вхідний контроль реагенту, визначати нормування витрат та способи його регенерації.

4. Спосіб антигідратного та антикорозійного захисту впроваджено на Кавердинському газоконденсатному родовищі з отриманням річного економічного ефекту на суму 356,1 тис. грн./рік.

**Особистий внесок здобувача.** Автор провів ретельний огляд літературних джерел з питань причин та ускладнень внаслідок гідратуутворення та корозії газопромислового обладнання, існуючих методів попередження цих явищ, рецептур комплексних інгібіторів гідратуутворення та корозії [111, 113, 150]. Проведено експериментальні дослідження і обробку отриманих результатів [113, 116, 150, 164, 165, 178, 179]. Зібрано і проаналізовано промислові дані [181, 183, 184]. Розроблено

спосіб підготовки розчинів бішофіту для використання у процесах видобування та підготовляння газу [183], склад комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії на основі бішофіту [117, 181].

### **Апробація результатів дисертації**

Основні результати та положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на:

- III Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих учених «Хімія і сучасні технології» – м. Дніпропетровськ, 22-24 травня 2007р.;
- регіональному семінарі «Менделєєвські читання» – м. Полтава, 28 березня, 2007р.;
- засіданні секції розробки родовищ нафти і газу Вченої ради ДП «Науканафтогаз» – м. Київ, 8 лютого 2007р.;
- II Міжнародній науково-технічній конференції молодих учених «Проблеми енергоефективності в нафтогазовому комплексі». – м. Гурзуф, 24-27 вересня 2007р.;
- конференції молодих спеціалістів Полтавського відділення Українського державного геологорозвідувального інституту – м. Полтава, 27 травня 2008р.;
- засіданні секції розробки родовищ нафти і газу Вченої ради ДП «Науканафтогаз» – м. Київ, 28 травня 2008р.;
- міжнародній науково-практичній конференції «Техника и технологии добычи и подготовки нефти и газа в осложненных условиях эксплуатации» – м. Москва, 24-25 червня 2008р.;
- міжнародній науково-технічній конференції ГЕОПЕТРОЛЬ-2008 «Наука, техника и технологии в развитии поисков и добычи углеводородов на суше и море» – м. Закопане (Польща), 15-18 вересня 2008р.;
- IV Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих учених «Хімія і сучасні технології» – м. Дніпропетровськ, 22-24 квітня 2009р.

У повному обсязі дисертаційна робота доповідалася й обговорювалася на засіданні кафедри розробки та експлуатації нафтових і газових родовищ Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу (жовтень, 2008р.; лютий 2009р.; вересень 2009р.).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 12 наукових робіт: з них 7 статей, тези доповідей на конференціях, а також три патенти України на корисну модель.

**Обсяг і структура дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, основної частини (п'яти розділів), висновків, додатків, списку використаної літератури (188 найменувань). Матеріали дисертації викладені на 200 сторінках, містять 32 таблиць і 27 рисунки.

Автор дисертації висловлює глибоку вдячність науковому керівнику доктору технічних наук І. Г. Зезекалу за постійну допомогу та увагу.

Автор також складає щиру подяку директору Полтавського відділення Українського державного геологорозвідувального інституту кандидату технічних наук О. В. Лужаниці, завідувачу відділу закінчення та дослідно-промислової експлуатації свердловин кандидату технічних наук О. О. Іванків за слушні поради, сприяння та практичну допомогу під час виконання роботи.

# РОЗДІЛ 1

## ОГЛЯД ДОСЛІДЖЕНЬ З ПОПЕРЕДЖЕННЯ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ ТА КОРОЗІЇ ПІД ЧАС ЕКСПЛУАТАЦІЇ ГАЗОПРОМИСЛОВИХ ОБ'ЄКТІВ

### **1.1. Гідратоутворення і корозія як основні чинники зниження надійності видобування газової вуглеводневої сировини**

Нині більшість газових і газоконденсатних родовищ України перебуває на завершальній стадії розробки, коли знижується дебіт і різко підвищується обводненість газу. Такі родовища потерпають від значних ускладнень в процесі видобування, збирання і підготовляння газу, які пов'язані з утворенням гідратів, відкладенням неорганічних солей, присутністю механічних домішок, корозійним руйнуванням обладнання і газопроводів [1-5].

**1.1.1. Гідратоутворення, причини виникнення гідратів під час видобування природного газу, попередження та ліквідація гідратів у промислових умовах.** З проблемою гідратоутворення у процесах видобування та підготовляння вуглеводневої сировини стикаються нафтові і газові компанії в різних регіонах світу, у тому числі і в умовах Східного нафтогазопромислового регіону України [5-11].

Гідратоутворення призводить до різних ускладнень, пов'язаних з випаданням у трубопроводах твердих кристалічних речовин, які перешкоджають рухові газу. Проведення робіт з ліквідації цих ускладнень різко збільшує вартість вуглеводневої сировини та знижує ефективність робіт [6-9].

Більшість компонентів природного газу при сполученні з водою утворюють гідрати – стехіометричні, льодоподібні прозорі сполуки відповідного розміру, що формуються внаслідок комбінації молекул води і

молекул газу в умовах низьких температур і високого тиску [6, 7]. При високому тиску гідрати можуть існувати і при позитивних температурах [10]. Своїм зовнішнім виглядом газові гідрати нагадують сніг або лід. Детальна інформація про різні фізико-хімічні властивості газових гідратів викладена в монографіях С.Ш. Бика, Ю.Ф. Макогона, В.І. Фоміної [11], Ю.Ф. Макогона [5,12], А.Г. Гройсмана [13], В.А. Істоміна, В.С. Якушева [14], В.А. Істоміна, В.Г. Квона [15], Слоана [6]. Детальний огляд нових структур газових гідратів зроблений в роботі [16-17]

Гідратоутворюючим компонентом природного газу є легкі вуглеводні – метан, етан, пропан, ізобутан, а також азот, вуглекислий газ і сірководень [5, 11].

Усі вивчені гідрати кристалізуються в таких структурах: I – об'ємноцентрична решітка типу, II – гранецентрична кубічна решітка, H – змішані газові гідрати із гексагональною структурою ГС-III [7, 14, 15, 17, 18, 19]. Гідрат метану, основний компонент природного газу, має структуру КС-I. Гідрати природних газів при вмісті в них пропану, об'ємна частка якого становить понад 0,2 %, або етану 0,6-28 % утворюють гідрати КС-II. За ефективністю концентрування природного газу гідратоутворення лише в 3,5 рази поступається зрідженню (в одному кубометрі скрапленого природного газу міститься близько 600 м<sup>3</sup> газу за нормальних умов) [12, 20].

Вірогідність гідратоутворення збільшується з підвищенням тиску і зниженням температури [20-22]. Найнеприємніша властивість гідратів – їх здатність утворюватися при температурі, що значно перевищує нуль. Гідрати утворюються на всьому шляху газу від вибою свердловини до пунктів збирання газу. При цьому утворюються гідратні пробки, які частково або повністю перекривають перетин труб, і викликають серйозні ускладнення під час видобування та транспортування газу. Навіть незначні порушення термобаричного режиму в трубопроводі можуть призвести до тампонування його гідратами [23, 24].



У природних умовах гідрати знайдені в полярних регіонах і на дні океанів [26-29]. Особливе місце у вивченні гідратів займають дослідження, пов'язані з відкриттям газогідратних покладів, які виконані групою вчених: В.Г. Васильєвим, Ю.Ф. Макогоном, Ф.А. Требіним, А.А. Трофімуком і Н.В. Черским [5, 14-15, 30]. Нині газовим гідратам приділено велику увагу в США, Канаді, Індії Японії та Норвегії. Газогідратні дослідження у світі поступово переходять на рівень міжнародних науково-дослідницьких проектів, національних і міжнаціональних газогідратних програм [31-36].

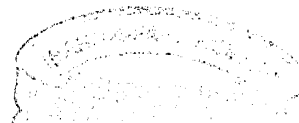
З іншого боку, газові гідрати можуть бути новим додатковим джерелом енергетичних ресурсів майбутнього. За попередніми розрахунками в акваторії Чорного і Азовського морів поклади метанового газу становлять 30-60 трлн. м<sup>3</sup>. За потреби України в газі 100 млрд. м<sup>3</sup>/рік газогідратні родовища могли б забезпечити країну газом протягом декількох століть [27].

*Умови утворення гідратів газів.* Утворення гідратів під час видобування природного газу залежить від вуглеводневого складу газу, тиску і температури, вмісту вологи, фізико-хімічних властивостей пластової води, присутності центрів кристалізації [5, 37, 38].

З вуглеводневих газів підвищенню температури гідратоутворення метану сприяє присутність етану, пропану та ізобутану, всі останні гази, включаючи нормальний бутан і вище, діють негативно [5, 39]. За наявності сірководню та вуглекислого газу температура гідратоутворення природних газів також значно підвищується [11, 40]. Природні гази, що містять азот, мають більш низьку температуру утворення гідратів.

Для надійного й економічного забезпечення безгідратних режимів роботи газопромислового обладнання і трубопроводів необхідне достовірне визначення умов гідратоутворення природного газу.

Для природних газів, рівноважні параметри гідратоутворення визначаються експериментально або розрахунковим шляхом, який, проте,



не дозволяє отримати наближені результати, оскільки ґрунтується на значних припущеннях і умовностях.

Оцінка рівноважних параметрів гідратоутворення може бути виконана за добре відомим графіком, де умови гідратоутворення газів наближено скорельовані до їх відносної густини за повітрям [5, 11]. Однак густина газу не визначає його склад, тому ця номограма недостатньо відтворює фактичні рівноважні умови гідратоутворення.

Е.Г. Гаммершмідт [41] вперше зробив спробу математично описати рівноважні умови гідратоутворення для природного газу. Однак за допомогою цих розрахунків не для будь-яких газів можна отримати задовільний результат, так як вони відображають гідратоутворення тільки для газу певного складу.

Кореляція А.С. Схаляхо і Ю.Ф. Макогона [5] теж має лише оціночне значення. О.В. Калашников запропонував уточнену модифікацію моделі Макогона – Схаляхо для умов гідратоутворення до 35 МПа, що значно покращує її точність. Середні абсолютні похибки розрахованих температур гідратоутворення від експериментальних знижені від 3,1 до 0,9 К [20].

Аналогічний емпіричний підхід до моделі Макогона – Схаляхо характерний і для досить популярного в літературі методу Г.В. Пономарьова [42], розробленого в 1960 році. Однак його можна використовувати тільки при низькому тиску ( $P \leq 10$  МПа) і для природних газів, які не містять неуглеводневих компонентів [5,43].

Мак-Леод і Кемпбел [44], а також Хейнце [45] запропонували кореляції, які уможливають описання процесу гідратоутворення в умовах високого тиску, а також для складних газових сумішей.

Широке застосування отримав метод Керзона-Каца, розроблений ще в 1942 році, який більш результативний, ніж попередній, але в ряді випадків дає погрішності в рівноважному тиску в 2-2,5 раза, особливо для багатоконпонентних сумішей [37].

Існують також методи визначення параметрів гідратоутворення, розроблені спеціально для газів із значним вмістом неуглеводневих компонентів.

Температуру гідратоутворення суміші газів із значним вмістом кислих компонентів (сірководню і вуглекислого газу) можна визначити за методом О.Г. Буртмістрова [46], методом Дж. Янга [47].

Для підвищеного тиску Г.С. Степанова та О.Г. Буртмістров [48] запропонували уточнену схему розрахунку для прогнозування рівноважних умов гідратоутворення газів для родовищ, де роль інших компонентів (крім  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ) в гідратоутворенні незначна.

Метод Трекелла-Кемпбела [49] застосовують для складних газових сумішей і при високому тиску. Він є удосконаленим методом Мак-Леода і Кемпбела.

Бейлі і Вішерт [50] запропонували графічний метод визначення умов гідратоутворення природного газу, який містить до 50 %  $\text{H}_2\text{S}$  при тиску 0,7-30 МПа.

Детальну емпіричну схему розробив В.А. Хорошилов [51], але автор не визначив межі застосування цього методу за концентраціями компонентів газової суміші. Подібний емпіричний метод створив також А.Ф. Турикін.

Порівняльна характеристика розглянутих методів для газу такого складу (об'ємна частка, %):  $\text{CH}_4$  – 87,64;  $\text{C}_2\text{H}_6$  – 3,75;  $\text{C}_3\text{H}_8$  – 1,51;  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  – 0,41;  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  – 0,2;  $\text{N}_2$  – 3,2;  $\text{CO}_2$  – 0,62;  $\text{H}_2\text{S}$  – 2,5;  $\text{C}_{5+}$  – 0,17 – наведена в таблиці 1.1 [37]. З аналізу даних видно, що рівноважні тиски при заданій температурі відрізняються більше, ніж в два рази. Це пов'язано з тим, що експериментальні дані можуть бути завищені за тиском (на 15-29 %). Порівняння емпіричних методів, на наш погляд, показує необхідність розробки більш надійного, але достатньо простого методу розрахунку рівноважних параметрів гідратоутворення.

Температура формування гідратів природних газів у присутності

## Порівняння методів розрахунку умов гідратуутворення [37]

Метод	Тиск гідратуутворення, МПа			
	273 К	276 К	280 К	283 К
Схаляхо і Макогон	0,46	0,66	1,1	1,66
Пономарьов	0,73	1,06	1,74	2,53
Бейлі і Вішер	0,35	0,53	0,93	1,42
Хорошилов	0,61	0,97	1,79	2,81
Катц	1,02	1,43	2,15	2,94
Трекелаа і Кемпбел	–	T = 301 К; P <sub>2</sub> = 6,9 МПа		
Експериментальні дані О.Г. Буртмістрова	–	0,91	1,75	2,75

спиртів чи електролітів знижується. Прогнозування умов гідратуутворення у присутності електролітів та/чи спиртів висвітлено в роботах В.А. Хорошилова, В.І. Семина, А.В. Демченка, Б. Тохіді, Р. Масоуді, Дж. Арджманді, Р. Андерсена, Дж. Янга, В.К. Ву, П.Д. Сушо [38, 52-56].

Існує ще кілька методів визначення рівноважних умов гідратуутворення. Однак більш надійним є експериментальний метод визначення рівноважних параметрів утворення і руйнування гідратів газових сумішей і природного газу.

Експериментальне визначення рівноважних параметрів гідратуутворення здійснюється на спеціальних установках, які дозволяють вести візуальне спостереження за процесом гідратуутворення з одночасним вимірюванням температури та тиску в системі вода – газ у початковий момент кристалізації гідратів із подальшим встановленням закономірностей зміни цих параметрів у координатах «температура – тиск». Експериментальний метод урізноманітнюють чимало методик і установок, але в основному наукові дослідження здійснюють або в динамічних умовах

в потоці газу, або в статичних умовах зі зміною в обох випадках будь-якого параметру: тиску чи температури.

*Способи боротьби з гідратоутворенням під час видобування та транспортування природного газу.* Техногенні газові гідрати можуть утворюватися в системах видобування газу: в привибійній зоні, в стовбурах свердловин, у шлейфах та внутрішньопромислових колекторах, у системах промислового та заводського підготовки газу, а також у магістральних газотранспортних системах [15, 57].

Заходи з ліквідації утворених гідратів зводяться, головним чином, до зниження тиску в газопроводі, підігріву ділянок газопроводу, де можливе утворення гідратів, та введення інгібіторів, як це видно з рис. 1.1. Кожний із перерахованих методів поряд із певними перевагами має ряд недоліків. Так, зниження тиску в газопроводі можливе тільки за умови продування газу в атмосферу. Тому цей спосіб застосовується частіше як аварійний, коли необхідно зруйнувати гідратну пробку в газопроводах, насамперед, у стовбурах свердловин. Метод зниження тиску доцільний при температурі вище  $0^{\circ}\text{C}$ . В умовах температури нижче  $0^{\circ}\text{C}$  він неприйнятний, оскільки вода, яка вивільнюється під час руйнування гідратів, замерзає, утворюючи льодяні пробки.

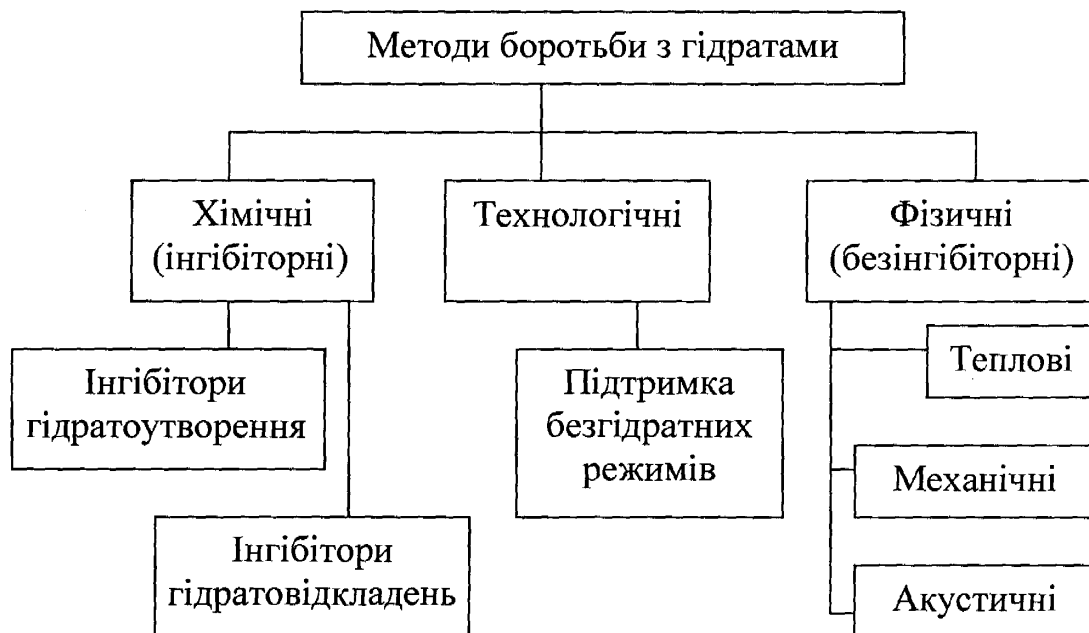


Рис. 1.1. Методи боротьби з гідратами.

Метод підігріву газу досить ефективний і досить успішно використовується на промислах і газопроводах значної довжини. Однак цей метод неекономічний, бо потребує відчутних затрат на будівництво і експлуатацію підігрівачів. Досить результативною є осушка газу, проте через неможливість її здійснення всередині свердловини цей метод не можна вважати універсальним. Використання тільки технологій із застосування енергії високочастотних і надвисокочастотних електромагнітних полів для руйнування газогідратних відкладів у свердловинах [58-61], незважаючи на певні позитивні результати та екологічність, не вирішує проблему боротьби з утворенням гідратних відкладів в обладнанні свердловин.

Застосування інгібіторів отримало найбільш широке визнання, оскільки не потребує дорогого обладнання, крім того, цей метод технологічно гнучкий [15, 37, 57]. Введення інгібітору можливе практично на будь-якій ділянці газового потоку. Тому метод попередження утворення і руйнування гідратів за допомогою інгібіторів привертає особливу увагу експлуатаційників і дослідників.

**1.1.2. Корозія газопромислового обладнання, методи захисту від корозії.** Однією з основних причин, що впливає на стабільність видобування і транспортування вуглеводневої сировини є корозія газопромислового обладнання [1, 62-67]. Термін служби насосно-компресорних труб у ряді випадків становить 0,5-1,5 року замість планованих 10 років. Щорічно фіксується понад 3000 відмов трубопроводів СЗВ через внутрішню корозію. Аварійність трубопроводів СЗВ призводить до значних втрат у видобутку вуглеводнів і забруднення навколишнього середовища [68, 69].

Впровадження прогресивних технологій захисту експлуатаційного обладнання сприяє скороченню витрат праці та матеріалоемності,

зменшенню тривалості та вартості ремонтно-відновних робіт, які проводяться на промислових підприємствах [69].

Важливими чинниками, що впливають на величину і характер корозійних руйнувань є: 1) швидкість руху газорідного потоку; 2) напруги розтягу НКТ; 3) об'ємне співвідношення водного і вуглеводневого конденсатів у рідкій фазі потоку; 4) надходження в свердловину пластових вод різного сольового складу; 5) вплив органічних водорозчинних кислот [69].

Механізм вуглекислотної корозії вивчений досить глибоко і всебічно [71, 72, 73]. Інтенсивність корозійних руйнувань обладнання на родовищах, у газі яких міститься  $\text{CO}_2$ , визначається парціальним тиском вуглекислого газу (при невеликому вмісті органічних кислот) і температурою, при якій протікає процес корозії [69, 70].

Під час руху газу по стовбуру свердловини виділяється рідка фаза, внаслідок чого всередині труб створюється трифазний газовий потік газ – вода – вуглеводень. Інтенсивність корозії в трифазній системі здебільшого зумовлена структурою і режимом потоку. Корозійна активність середовища в свердловині залежить від співвідношення вуглеводень – вода. Інтенсивна корозія обладнання, на думку деяких дослідників, починається вже при вмісті води у свердловині 0,1 %, потім швидкість корозії залишається постійною, хоча вміст води збільшується [74].

Присутність вуглеводневої фракції у водних електролітах суттєво впливає на кінетику і характер протікання корозійного процесу. Вуглеводнева фаза гетерогенного середовища, практично інертна до металу, акумулює підвищену порівняно з водною фазою кількість  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ . Внаслідок цього на поверхні металу, що кородує, виникають тонкі прошарки електроліту, де корозійний процес в умовах вільного надходження деполяризатора протікає з більшою швидкістю, ніж в об'ємі середовища [75].

Однак в інших дослідженнях зазначено, що присутність вуглеводневої фази знижує агресивність газорідного потоку [76-78].

Корозійні руйнування наземного і підземного обладнання, спричинені  $\text{CO}_2$  і НВКК, мають зазвичай локальний характер і форму виразок. Виявляються вони в тих елементах обладнання, де є накопичення води (муфтові і фланцеві з'єднання, фітинги). Прямолінійні ділянки труб за межами цих з'єднань кородують, як правило, дуже слабо [79, 80]. Крім корозійних, спостерігаються корозійно-ерозійні руйнування, спричинені потужними швидкостями руху агресивного середовища, що містить механічні домішки (сульфід заліза, пісок) [81].

У свердловинах на газоконденсатних родовищах спостерігається така закономірність поширення корозійних і корозійно-ерозійних руйнувань. У нижній частині підвісок НКТ майже не кородують. З деякої певної для кожного родовища глибини на нижніх кінцях труб з'являються виразкоподібні руйнування, інтенсивність яких під час руху вгору спочатку досить різко зростає, а потім залишається приблизно постійною. У верхній частині труб ці руйнування є майже завжди найзначнішими [82].

На корозійні процеси у стовбурі свердловини впливає температура: високі температури зміщують межу корозійних руйнувань до устя, при цьому інтенсивно руйнуються підвісні патрубки НКТ [83].

Вуглекислотна корозія труб і обладнання свердловин є переважно електрохімічним процесом з анодним розчиненням металу і відновленням іонів гідрогену на катодних ділянках [71-73].

Основними напрямками удосконалення боротьби з корозією є використання: 1) інгібіторів; 2) нових конструкцій і способів нанесення ізоляційних покриттів; 3) різних технологічних заходів; 4) високо-ефективних і економічних труб; 5) надійних та своєчасних методів обстеження діючих трубопроводів без порушення режиму їх роботи [72-73].

Одним із важливих методів зменшення корозії на нафтогазопромисловому устаткуванні є використання легованих сталей та



сплавів кольорових металів [84, 85], проте їх висока вартість обмежує широке застосування цього високоефективного методу боротьби з корозією [86]. Використання захисних покриттів у боротьбі з корозією також не знайшло широкого застосування на практиці. Металеві покриття не мають достатніх захисних властивостей під час кислотних обробок в умовах підвищених температур, особливо чутливі до концентраторів напруги. Неметалеві покриття не спроможні забезпечити необхідну ізоляцію поверхні труб від агресивних агентів і служать лише підкладкою для більш товстої покривної плівки зі скла, емалі чи полімеру [84].

Інгібіторний захист є одним із найбільш простих, ефективних і в багатьох випадках економічно доцільним методом боротьби з корозією [1, 63, 72-73, 84]. Безсумнівна його перевага – можливість застосування без зміни відповідних технологічних процесів і апаратурного оформлення на вже існуючих промислових об'єктах. Використання інших засобів захисту потребує, як правило, заміни діючого обладнання новим, що пов'язано зі значними капітальними витратами. Тому доцільно розглянути сучасний стан питання видобування та підготовляння газу до транспортування із застосуванням інгібіторів гідратуутворення.

## **1.2. Інгібіторний захист газових свердловин в умовах утворення газових гідратів**

Серед існуючих способів попередження утворення газових гідратів застосування хімічних реагентів є технологічно і економічно виправданим.

В останні роки проведено чимало досліджень інгібіторів гідратуутворення низького дозування (ІГНД) [6, 87-89] для попередження гідратуутворення: кінетичні та антиагломератні інгібітори.

Як кінетичні інгібітори гідратуутворення низького дозування використовують полімери, серед яких найбільш широко досліджені сполуки, подібні до полівінілпіролідону, полівінілкапролактаму,

поліетиленоксиду. Нині проводяться дослідження добавок, які б виявляли синергетичну дію з кінетичними інгібіторами [90-92]. Механізм інгібуючої дії цих речовин дотепер залишається до кінця не вивченим [93, 94]. За даними [89, 91], кінетичні інгібітори гідратуутворення затримують зародження і ріст гідратів протягом певного часу, впливають на рівноважні умови гідратуутворення і створюють зону гідратної стабільності.

За даними Фу і співавторів [95], застосування цих інгібіторів дозволяє знизити температуру гідратуутворення на 11 °С при масовій частці інгібітору менше 0,3 %. Однак деякі компанії, такі як «Ексон-Налко» (Exxon-Nalco), проводили експерименти з інгібіторами цього типу в експлуатаційних умовах [95], і вони поки що не знайшли ніякого практичного застосування в газовій промисловості.

Альтернативою кінетичних інгібіторів є антиагломератні агенти – поверхнево-активні речовини (сурфоктанти) [96-98]. Дані дослідників [97-103] свідчать, що добавки ПАР у концентраціях 0,1 % не змінюють рівноважні умови утворення гідратів. Але в їх присутності в сотні разів зростає швидкість росту гідратів на стадії масової кристалізації та утворюються пористі гідрати.

За даними [94], кінетичні інгібітори та їх комплексні суміші не достатньо активні для широкого використання. В інших роботах зазначається, що інгібітори низького дозування успішно застосовуються в нафтогазовій галузі [97].

Перевагою ІГНД є те, що використовуються їх розчини з масовою часткою інгібітору 0,3-0,5 % у порівнянні з 10-60 % концентраціями, необхідними для звичайних термодинамічних інгібіторів. Проте промислове застосування ІГНЗ в Україні обмежує їх висока вартість і сумнівна ефективність.

Термодинамічні інгібітори гідратуутворення є досить важливими та крупнотоннажними реагентами нафтогазової промисловості. За темпами використання вони продовжують посідати одне з провідних місць серед

інших інгібіторів гідратоутворення. Дія інгібіторів ґрунтується на тому, що при їх використанні відбувається зміна структурних параметрів води, зниження тиску пари води, що спричиняє зміну умов гідратоутворення, сприяє попередженню утворення та руйнуванню гідратних відкладів.

Під час промислового видобування та підготовляння газу до транспортування як термодинамічні інгібітори гідратоутворення здебільшого використовуються спирти, гліколі та електроліти [5, 10, 54, 57, 104]. Розглянемо їх основні переваги та недоліки.

Широке використання метанолу як інгібітору гідратоутворення пояснюється такими причинами: метанол має високу антигідратну активність, низьку температуру замерзання, малу в'язкість, малу розчинність у нестабільному конденсаті. Основним недоліком метанолу є його висока токсичність, вибухо- і пожежонебезпечність. Крім того, низька температура кипіння і велика леткість призводить до значних втрат метанолу в системі промислового підготовляння газу до транспортування. Використання метанолу є джерелом забруднення довкілля [5, 6, 57, 105].

В умовах промислового обробляння газу як осушувач і інгібітор гідратоутворення також застосовують гліколі: етиленгліколь (ЕГ), діетиленгліколь (ДЕГ), триетиленгліколь (ТЕГ), поліпропіленгліколь (ППГ). Основні властивості гліколів розглянуті в роботах [5, 104, 106, 107]. Позитивною їх властивістю є невелика розчинність у газовій фазі, детально розроблені системи регенерації відпрацьованого розчину.

Недоліками гліколів порівняно з метанолом та кальцій хлоридом є те, що вони менш ефективно знижують температуру гідратоутворення, досить вартісні, викликають технологічні труднощі під час розділення емульсії гліколів із нестабільним конденсатом, мають високу в'язкість і порівняно високу температуру кристалізації. При великій швидкості газу гліколі іноді утворюють піну й емульсії [108].

Нині спостерігається тенденція повернення до використання як інгібіторів гідратоутворення розчинів електролітів [38, 53].

Ф.К. Андрущенко, В.П. Васильченко, В.І. Шагайденко дають оцінку електроліту з точки зору антигідратної ефективності, що базується на порівнянні міцності зв'язування його іонів і молекул води з міцністю кристалогідратів [109].

Ю.Ф. Макогон прогнозує антигідратні властивості електролітів виходячи з їх висолюючої активності [5]. Максимальну висолюючу властивість повинен мати іон алюмінію; висолююча активність останніх іонів зменшується в ряду:  $Al > Mg > Ca > Na > K$ . Використання катіонів інших металів для інгібування процесу гідратоутворення недоцільне, оскільки серед багатозарядних катіонів із малим радіусом не знайдеться такого, який би поєднував у собі низьку вартість із хорошою розчинністю у воді і високим ступенем дисоціації.

Нітрати кальцію, магнію і алюмінію можна використовувати на рівні з їх хлоридами. Недоліком нітратів є їх досить висока вартість і окисна дія. Натрій нітрат, крім того, досить гігроскопічний [5]. Основним недоліком алюміній хлориду як інгібітору гідратоутворення є те, що він легко гідролізується і тому корозійно-небезпечний. Калій хлорид дорожчий, ніж кальцій хлорид і натрій хлорид, висолююча активність яких вища [109].

Серед індивідуальних електролітів розчин кальцій хлориду є одним із найпоширеніших антигідратних реагентів. Він не токсичний, виробляється у значних кількостях, нелеткий, тому використання нагрітого до 60-80 °С кальцій хлориду дає додаткові переваги при ліквідації гідратних бляшок у свердловинах гарячою промивкою [108, 109]. Порівняння даних зниження рівноважної температури гідратоутворення в присутності розчинів кальцій хлориду, метанолу, ЕГ, ДЕГ свідчать, що розчини з масовою часткою кальцій хлориду до 40 % набагато ефективніші, ніж розчини гліколів [37, 105, 108].

Основним недоліком кальцій хлориду є те, що його розчини в присутності кисню кородують сталь, тому при використанні необхідно забезпечувати зниження його корозійної активності [5]. Іншим недоліком є

те, що при взаємодії кальцій хлориду з вуглекислим газом, який завжди міститься у природному газі, утворюються карбонати у вигляді осаду. Крім того, він може давати осади з мінералізованими пластовими водами [108, 109], тому при практичному використанні розчинів кальцій хлориду слід звертати особливу увагу на дотримання технології приготування розчину в промислових умовах і зниження його корозійної активності.

Антигідратна активність магній хлориду вища, ніж кальцій хлориду на 20-30 %, а корозійна активність значно нижча. Незважаючи на це, використання як інгібітору гідратуутворення індивідуальної речовини  $MgCl_2$  не знайшло широкого застосування, через відсутність промислового способу виробництва.

Багато авторів пропонують використовувати антигідратну активність природних мінеральних солей.

М.Ш. Мірзаєв, С.В. Козлов, А.А. Комаровських проаналізували можливість використання антигідратної активності високомінералізованих пластових вод на родовищах Пермської області [56]. За їхніми даними для природних розсолів хлоридно-кальцієвого типу зниження температури гідратуутворення пластовою водою задовільно апроксимується рівнянням 1.1:

$$\Delta T = \frac{55 \cdot M}{\rho}, \quad (1.1)$$

де  $\Delta T$  – зниження температури гідратуутворення, °С;

$M$  – мінералізація пластової води, кг / м<sup>3</sup>;

$\rho$  – густина пластової води, кг / м<sup>3</sup>.

За даними В.А. Хорошилова пластові води, які знижують рівноважну температуру гідратуутворення на  $\approx 11$  °С, можуть бути використані як інгібітори гідратуутворення в літній період [37, 56, 110]. Як мінералізовані пластові води прийнятними є стічні води хімічних виробництв, приміром, відходи виробництва епоксидних смол (А.с. № 1153962, СРСР).

Результати промислових досліджень на Західно-Радченківському газоконденсатному родовищі показали, що при використанні як інгібітору гідратуутворення високомінералізованої пластової води рівноважна температура гідратуутворення знижується на 20 °С, забезпечуючи безгідратний режим роботи [111].

В.І. Сьомін дослідив антигідратну активність бішофіту, основним компонентом якого є магній хлорид із домішками кальцій хлориду та інших солей. Дослідження В.І. Сьоміна описуються залежністю 1.2 [112]:

$$\Delta T = 82 \cdot (\rho - 1) + 215 \cdot (\rho - 1)^2, \quad (1.2)$$

де  $\Delta T$  – зниження температури гідратуутворення, °С;

$\rho$  – густина розчину, кг/л.

Розглянемо основні переваги і недоліки розчинів бішофіту як інгібітору гідратуутворення.

Розчин бішофіту має кращу антигідратну активність, ніж кальцій хлорид, і не гіршу, ніж метанол [37, 105, 108]. Натепер виявлені значні запаси безводного магній хлориду в Дніпрово-Донецькій западині, в межах Орчиківської депресії прогнозні ресурси становлять близько 10 млрд. тонн. У промисловості його отримують розмивом мінеральних пластів бішофіту через свердловину. Вартість бішофіту значно нижча, ніж метанолу і кальцій хлориду. Бішофіт нелеткий, безпечний реагент [113].

Технологічними недоліками бішофіту є відносно висока температура замерзання, корозійна активність (нижча, ніж у кальцій хлориду), здатність до утворення осадів з деякими солями пластових вод [109, 114-117].

Використання в нафтогазовидобуванні висококонцентрованих розчинів бішофіту, неочищених від сульфат-іонів та сполук заліза, може призвести до ускладнень, спричинених відкладаннями твердих осадів неорганічних солей, що накопичуються на стінках свердловин, в наземних комунікаціях системи збирання та підготовки газу [118, 119], закупорюють трубопроводи, перешкоджаючи потоку рідини [120]. Солевідклади при попаданні бішофіту в пласт можуть утворюватись у

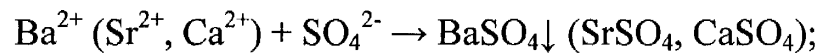
порах порід привибійної зони, знижуючи їх проникність і пористість [120]. Крім того, осади відіграють важливу роль у локалізації корозійних руйнувань. При їх наявності на поверхні металу відбувається корозія під осадом та навколо нього [121]. Хімічний склад неорганічних відкладів представлений в основному сульфатами та карбонатами кальцію, оксидами, карбонатами, окисами та сульфідом заліза [4, 122].

Основними причинами утворення солей на газових та газоконденсатних свердловинах в умовах застосування сольових інгібіторів гідратоутворення є:

- зниження тиску та збільшення температури видобувних флюїдів, що призводить до виділення розчиненого вуглекислого газу в газову фазу:

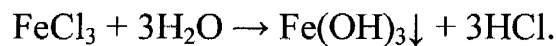


- змішування несумісних вод:



- перенасичення флюїдів обмежено розчинними солями та їх висолювання. Цей механізм реалізується в малообводнених свердловинах із великим тиском і високою температурою [119, 123].

Присутність оксиду заліза в кислому середовищі призводить до утворення хлорного заліза, яке у водному середовищі випадає в осад у вигляді гідроксиду заліза  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  за такою реакцією [124]:



Усі інгібітори корозії знижують свою ефективність у кислотних складах, в яких присутні іони заліза  $\text{Fe}^{3+}$ . При вмісті в розчині кислотного складу вище 0,1 % іонів  $\text{Fe}^{3+}$  слід вважати, що коефіцієнт гальмування корозії зменшується в 2,0-2,5 раза [125].

Закачування у пласт сполук заліза разом із бішофітом – найпоширеніше явище через існування таких джерел:

- кількість іонів заліза може суттєво підвищитися в процесі транспортування та зберігання за рахунок корозії металу;

- іони заліза можуть бути внесені в розчин бішофіту з водою, яку використовують для його розбавлення, насамперед якщо вода перед цим тривалий час знаходилася в застійному стані у металевих ємностях.

Для стабілізації та зв'язування іонів заліза на практиці використовують добавки мінеральних, органічних кислот, в присутності яких кальцій, магній та кисень не утворюють нерозчинні осадки з іонами заліза; а також комплексоутворювачі, за наявності яких утворюються стійкі хелатні системи [126-127].

Враховуючи вищезазначене, доцільно розробити технологію використання бішофіту як ефективного інгібітору гідратуутворення в промислових умовах, а саме: приготування робочого розчину, введення антикорозійної добавки, технологію застосування. Крім того, є необхідність розробки комплексних інгібіторів на основі цього реагенту.

### **1.3. Технології інгібіторного захисту газопромислового обладнання від корозії**

Інгібітори корозії – один із найбільш економічних засобів захисту металів від руйнування. Їх використання дозволяє в комплексі вирішувати завдання захисту всього промислового обладнання, починаючи з підземного обладнання свердловин і закінчуючи захистом установок комплексного підготовлення газу [72].

Розрізняють два основних методи застосування інгібіторів, призначених для захисту обладнання від вибою свердловини до пункту збирання газу: 1) введення інгібітору в затрубний простір газової свердловини; 2) закачування інгібітору безпосередньо в продуктивний газоносний пласт [128].

Розроблені та широко впроваджуються також поршневі і аерозольні методи інгібування газопроводів [71-73].



Основним призначенням інгібіторів корозії є зниження агресивності газових і електролітичних середовищ, а також запобігання активному контакту металевої поверхні з навколишнім середовищем. Завдяки введенню інгібітору в корозійне середовище різко зменшується сольватаційна активність його іонів, атомів і молекул, а також знижується їх здатність до асиміляції електронів, які покидають поверхню металу внаслідок поляризації. На металі утворюється моно- або поліатомна адсорбційна плівка, що суттєво обмежує площу контакту поверхні з корозійним середовищем [63, 129, 130]. При цьому важливо, щоб інгібітор добре розчинявся в корозійному середовищі і мав хороші адсорбційні властивості на ювенільних поверхнях і плівках металу.

До інгібіторів, які використовують у нафтовій і газовій промисловості, поряд із іншими вимогами (високий захисний ефект, нетоксичність, вибухо- та пожежобезпечність і техніко-економічна доцільність), висуваються також особливі вимоги, які визначаються специфікою їх використання: вони повинні мати захисну дію в широкому інтервалі концентрацій, не впливати на механічні властивості металу; не зменшувати продуктивність свердловин під час закачування їх у пласт; не погіршувати антигідратні властивості інгібіторів гідратуутворення; не спричиняти утворення емульсій і погіршення якості продукту [1, 63, 129].

Залежно від вмісту і співвідношення в суміші водної та вуглеводневої частини у вітчизняній і закордонній практиці використовують вуглеводнорозчинні, водовуглеводнорозчинні і водорозчинні інгібітори [131-133].

За функціональними властивостями активних груп і механізму дії інгібітори поділяють на аніоноактивні, катіоноактивні і неіоногенні, а також інгібітори анодного, катодного і змішаного типу [134].

За механізмом дії є інгібітори-пасиватори та адсорбційні інгібітори. Інгібітори-пасиватори викликають формування на поверхні металу захисної плівки і сприяють переходу металу в пасивний стан. Адсорбційні інгібітори

активізують адсорбцію розчиненого кисню на поверхні металу. До них відносять органічні сполуки – поверхнево-активні речовини. Ефективність інгібуючої дії органічних інгібіторів визначається їх адсорбційною властивістю при контакті з поверхнею металу, яка обумовлена наявністю в молекулах атомів або функціональних груп [1, 63], що адсорбуються на металі завдяки донорно-акцепторним і водневим зв'язкам. Механізм дії поверхнево-активних інгібіторів розглянуто в роботах [71, 135]. Основними недоліками використання органічних інгібіторів корозії є підвищений вміст смол, які в процесі експлуатації обладнання осідають на внутрішніх поверхнях, погіршуючи теплопередачу, а іноді і порушуючи роботу контрольно-вимірювальних приладів, а також утворення піни.

У нафтовій і газовій промисловості для захисту металу від вуглекислотної корозії застосовують такі інгібітори: Servo-497, И-21ДМ, Союз 2000, Сонсор 96061, Кормастер 1035, СНПХ 1004р – водорозчинна катіонна ПАР у суміші органічних розчинників, Dodisor 4712, Азол 5010 тощо. У нафтогазовидобувному управлінні «Полтаванафтогаз» використовують катіоноактивний інгібітор ТАЛ-25-13-Р [136, 137] та інгібітор «Нафтохім-3» – реагент класу амідоамінних плівкоутворюючих ПАР, розроблений Інститутом біоорганічної хімії і нафтохімії НАН України, який також застосовується на підприємствах нафтогазового комплексу Росії [138, 139].

Відомий також спосіб захисту від корозії агрегатів машин, вузлів та деталей із використанням оливорозчинних ПАР [140]. Як інгібітори кислотної корозії нафтопромислового обладнання нині широко використовуються органічні аміни [141]. Відомі теоретичні та експериментальні дослідження вчених Г.А. Бабаляна, І.І. Кравченка, І.Л. Мархасфна, М.З. Мавлютової А.А. Гоника застосування ПАР у процесах видобування і підготовляння вуглеводнів [142]. Відомо близько ста ПАР, які використовуються як інгібітори корозії. Деякі з них знижують

швидкість корозії вуглецевої сталі більше, ніж на 90 % [143-145]. Найпоширенішими катіонними сполуками є четвертинні сполуки нітрогену.

Важливу роль у хімічному складі інгібіторів кислотної корозії відіграє розчинник. З.О. Іофа, С.Д. Бесков, В.В. Лосєв спостерігали збільшення інгібуючого ефекту органічних сполук у присутності галогенід-іонів [135, С.120-121]. Підтвердження цього є в зарубіжних публікаціях [146, 147].

Слід зазначити, що аналіз існуючих інгібіторів корозії, дозволяє приймати більш обґрунтовані рішення при розробленні комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії.

#### **1.4. Захист від гідратуутворення і корозії обладнання свердловин комплексними інгібіторами**

Розрахунок норм витрат реагентів і техніко-економічний аналіз свідчать, що в ряді випадків для попередження гідратуутворення та корозії доцільно використовувати суміші комплексної дії [37].

На Оренбурзькому газоконденсатному родовищі була вперше впроваджена нова технологія інгібування свердловин, яка передбачає централізоване введення в свердловину комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії. Система сумісного введення двох інгібіторів включає установку приготування розчинів інгібіторів, вузол їх розподілення і дозування, інгібіторопроводи. Комплексний інгібітор гідратуутворення та корозії, який є розчином інгібітору корозії у висококонцентрованому розчині метанолу, одночасно розподіляється по всіх свердловинах і точках технологічної схеми підготовки газу [128].

Вищезгадана технологія має широке застосування на багатьох газоконденсатних родовищах України. Основними перевагами цієї технології є: 1) можливість експлуатації свердловини в умовах гідратуутворення та інтенсивної корозії за відсутності двох інгібіторопроводів; 2) зменшення кількості операцій із закачування двох

інгібіторів; 3) економічний ефект за рахунок використання дешевших комплексних інгібіторів порівняно з вартісними інгібіторами корозії і гідратуутворення.

Один з найбільш ранніх способів, направлених на підвищення ефективності використання інгібіторів гідратуутворення на УКПГ, розроблений К. Захном (1972).

В розробленій технології використаний інгібітор, виділений із сепараторів, повторно закачують перед попередніми ступенями сепарації газу з більш високою температурою. У вітчизняній практиці таку технологію іноді називають «циркуляційною». Недоліком способу є неповне повернення інгібітору гідратуутворення у технологічний цикл обробки газу, що обумовлено залишковим вмістом інгібітору у водній фазі навіть за безгідратних умов у первинному сепараторі. У результаті для вилучення інгібітору із водної фази необхідна установка регенерації. З цієї причини така технологія на вітчизняних об'єктах газової промисловості використовується в одиничних випадках [148]. Досвід заводської переробки газу свідчить про можливість досягнення високих показників ефективності циркуляційної технології застосування інгібіторів гідратуутворення.

Розглянемо основні комплексні інгібітори на основі електролітів, які використовуються у газопромисловому комплексі.

Досвід використання кальцій хлориду показав, що в реальних промислових умовах він має значну корозійну агресивність і є стимулятором карбонатних відкладів у газопромислових комунікаціях. Запропоновано багато комплексних інгібіторів на основі кальцій хлориду. Для підвищення антигідратної активності  $\text{CaCl}_2$  пропонують різні добавки: літій хлорид (технічних сортів), метанол тощо. Наприклад, у винаході (А.с. № 452233, СРСР) наведений склад змішаного інгібітору на основі розчинів  $\text{CaCl}_2$  з добавкою метанолу. Суміш цього складу має досить низьку температуру замерзання і високу антигідратну активність [149].

В Українському науково-дослідному інституті природних газів розроблено комплексний інгібітор корозії і гідратуутворення, розчин якого містить (масова частка, %):  $\text{CaCl}_2$  30-35 % та інгібітор корозії ОР-2К 10 %. Дослідно-промислові випробування цього інгібітору проводились на Меліховському газоконденсатному родовищі.

З метою зниження корозійної активності  $\text{CaCl}_2$ , був запропонований склад, розчин якого містить масову частку  $\text{CaCl}_2$  20-30 % з добавкою ДЕГа, вищих моноатомних спиртів, солей моно- і дикарбонових кислот, а також аліфатичних амінів (А.с. № 944624, СРСР). Однак, як показала промислова практика, в умовах газоконденсатних родовищ Полтавського газопромислового управління вищезазначений інгібітор спричинює карбонатні відклади у промислових комунікаціях.

У той же час Всеросійський науково-дослідний проектний інститут природних газів впроваджував комплексний інгібітор гідратуутворення, корозії і солевідкладів КППГ, який складається із поліпропіленгліколя (ППГ) та інгібітору КІ-1. Однак у зв'язку із значною дефіцитністю ППГ масового застосування інгібітор КППГ не знайшов.

У Полтавському національному технічному університеті розроблений комплексний інгібітор гідратуутворення, корозії і солевідкладення К-І-УК, розчин якого містить масову частку кальцій хлориду 30 % та інгібітор КІ-1. Промислові випробування і впровадження інгібітору проведені на Розпашнівському газоконденсатному родовищі показали його технологічність.

Використання комплексних інгібіторів на основі кальцій хлориду було поступово замінене на більш ефективний та технологічний комплексний інгібітор на основі бішофіту.

В Українському науково-дослідному інституті природних газів розроблено комплексний інгібітор гідратуутворення та корозії ІГК-1, який є водним сольовим розчином із густиною  $1,25 \text{ г/см}^3$ . Склад інгібітору (масова частка, %): розчин бішофіту – 98,0-99,8 %; відходи марки «Соапстоку» –

0,2-2,0 %. Розчин бішофіту попередньо очищений від сульфат-іонів кальцій хлоридом, допустимий вміст  $\text{SO}_4^{2-}$  становить 0,2 %. Відходи «Соапсток» утворюються при лужній рафінації рослинних масел і оброблені моноалкілом ( $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ ) амоній хлоридом.

Інгібітор ІГК-1 має такі переваги порівняно з кальцій хлоридом: за антигідратною ефективністю кращий, ніж  $\text{CaCl}_2$  на 2-3 °С, корозійна активність його в 40 разів нижча, ніж  $\text{CaCl}_2$ . Він складається з недорогих і недефіцитних компонентів, технологія приготування і застосування проста для впровадження.

Основними недоліками інгібітору ІГК-1 є тривалість його приготування через повільне знесульфатування розчину бішофіту, низький ступінь видалення кальцій сульфату та неможливість утримування іонів заліза в розчині і, як наслідок, підвищений ризик виникнення відкладів кальцій сульфату й окисів заліза на трубному обладнанні. Іншим недоліком є те, що при потраплянні в пласт необезсульфатованих розчинів бішофіту знижується проникність колекторів [150]. Крім того розчини бішофіту можуть утворювати осади з мінералізованими пластовими водами. Антикорозійна добавка ІГК-1 пригнічує корозійну агресивність бішофіту, але не захищає газопромислове обладнання від вуглекислотної корозії.

Для створення інгібуючих композицій за заданими технологічними і захисними властивостями крім органічних речовин (катіонів і аніонів), які пригнічують процеси корозії та гідратуутворення, необхідно, щоб ці речовини були придатні для цього технологічного процесу.

У кожному окремому випадку вибір інгібітору і технології його застосування мають бути тісно пов'язані між собою. Тільки в цьому випадку можна розраховувати на успіх інгібіторного захисту в цілому. У літературних джерелах недостатньо даних щодо застосування в системі видобування і підготовляння газу комплексних інгібіторів гідратуутворення та корозії на основі бішофіту. Тому це питання потребує подальшого вивчення.

### 1.5. Постановка задач

Процеси видобування газу на вітчизняних родовищах протікають в умовах гідратоутворення та корозії.

Небезпека відкладів газових гідратів і закупорки стовбурів свердловин, шлейфів, комунікацій, апаратів систем збирання може призвести до зупинки видобування продукції. Практика експлуатації і капітальних ремонтів підтверджує, що 30-40 % свердловин виходять із ладу через корозійні пошкодження, які на глибині можуть у 30-50 і більше разів перевищувати швидкість корозії, що визначається на усті. Найбільш корозійнонебезпечні умови спостерігаються на Степовому, Яблунівському, Котелевському, Тимофіївському, Юліївському родовищах. Тому наразі безсумнівно актуальною проблемою є розроблення ефективних методів попередження процесів гідратоутворення та корозії в газопромисловому обладнанні.

Серед технологій, що використовують для попередження гідратоутворення та корозії особливо слід відмітити технологію інгібування свердловин, яка передбачає централізоване введення в свердловину комплексного інгібітору гідратоутворення та корозії, а також циркуляційну технологію, яку використовують на УКПГ.

Установлено, що основою комплексного інгібітору гідратоутворення та корозії може бути розчини природного бішофіту, прогнозні ресурси якого тільки в межах Орчиківської депресії становлять близько 10 млрд. тонн; а в якості антикорозійної добавки – поверхнево-активні речовини. Використання в нафтогазовидобуванні висококонцентрованих розчинів бішофіту, неочищених від сульфат-іонів та сполук заліза, може призвести до ускладнень, спричинених відкладаннями твердих осадів неорганічних солей, що накопичуються на стінках свердловин, в наземних комунікаціях системи збирання та підготовляння газу. Крім того застосування розчинів бішофіту спричинює корозію газопромислового

обладнання. У літературних джерелах не вдалося знайти даних про цільові розробки способу підготовки бішофіту до використання, які б відповідали вимогам до застосування його в нафтогазовій промисловості. Враховуючи вищезазначене доцільно вивчити корозійну активність розчинів бішофіту концентрацій, які використовують як інгібітор гідратуутворення, а також способи видалення сульфат-іонів і іонів заліза.

У наявній літературі недостатньо даних щодо застосування в системі видобування і підготовляння газу комплексних інгібіторів корозії та гідратуутворення на основі бішофіту. Тому це питання потребує подальшого вивчення. Літературні дані не дозволяють зробити висновки про вплив поверхнево-активних речовин на антигідратні властивості розчинів бішофіту та корозійну стійкість трубної сталі в умовах сумісної дії на метал розчинів бішофіту,  $\text{CO}_2$  і НВКК. Враховуючи вищезазначене, є необхідність розроблення комплексного інгібітору на основі цього реагенту, доцільно розробити технологію його використання в промислових умовах, а саме: приготування робочого розчину, технологічні схеми застосування. Основними критеріями при розробленні складу комплексного інгібітору на основі бішофіту в умовах видобування газу Східного нафтогазопромислового регіону України є такі: здатність знижувати рівноважну температуру гідратуутворення  $\Delta T > 25$ ; ступінь захисту від корозії  $> 90\%$  (ГОСТ 9.506-87); низька вартість; сумісність з пластовими водами; можливість регенерації інгібітору в промислових умовах з малими втратами; нетоксичність; вибухо- та пожежобезпечність.

Зроблений у цьому розділі аналіз сучасного стану проблеми експлуатації газових і газоконденсатних свердловин в умовах вуглекислотної корозії та гідратуутворення став основою для розроблення технології антигідратного та антикорозійного захисту газопромислового обладнання із використанням комплексного інгібітору на основі бішофіту. Мета і задачі досліджень в повній мірі сформульовані у вступі.



## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1. Геолого-технічна характеристика основних газових і газоконденсатних родовищ на прикладі Східного нафтогазопромислового регіону України

У геологічному відношенні нафтогазопромисловий район східної і центральної України розташований у центральній частині Дніпровсько-Донецької западини, яка в свою чергу знаходиться у південно-західній частині Східноєвропейської платформи між Воронежським кристалічним масивом та Українським кристалічним щитом.

З проблемою гідратоутворення як в процесах розробки, так і в процесах експлуатації газових, газоконденсатних і нафтових родовищ зіштовхуються переважна більшість нафтових та газових компаній в різних регіонах світу, у тому числі і в умовах Полтавського нафтогазопромислового району України [151-154].

Аналіз корозійних факторів вказує (таблиця 2.1), що найбільш корозійно-небезпечні умови спостерігаються на таких родовищах: Яблунівське, Котелевське, Тимофіївське, Юліївське, Чутівське, Байрацьке, Східно-Полтавське, Семенцівське, Абазівське, Карайкозівське.

Східно-Полтавське газоконденсатне родовище. Газоконденсатні скупчення виявлені у відкладах К-5 верхнього та М-1 і М-3 середнього карбону. Пластовий тиск перевищує гідростатичний на 10 % і коливається в пластах-колекторах від 48,8 до 57,0 МПа.

Яблунівське нафтогазоконденсатне родовище. Встановлено поклади газоконденсату в горизонтах Б-6, Б-11 башкирського, В-19-20 візейського ярусів, Т і Д – турнейсько-девонського комплексу. Експлуатаційний фонд налічує 29 свердловин.

Характеристика газоконденсатних родовищ [155-156]

№ з/п	Родовище	Глибина свердловини, м	Р <sub>пл.</sub> , МПа.	Т <sub>пл.</sub> , К	Склад газу (об'ємна частка, %)					Мінералізація пластових вод, г/кг
					СН <sub>4</sub>	С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub>	С <sub>4</sub> -С <sub>5</sub>	СО <sub>2</sub>	
1.	Сх.-Полтавське	4100-4600	48,8-57,0	105-112	78,5-87,8	6,4-12,7	3,7-5,3	0,06-1,10	0,22-0,75	142-153
2.	Яблунівське	3500-5100	36,8-52,5	92-127	74,2-86,7	5,6-10,5	1,8-3,4	3,20-0,40	2,00-5,47	214-240
3.	Котелевське	4500-5000	47,8-63,9	98-140	75,6-89,4	3,2-10,4	0,6-5,1	0,30-5,50	2,14-5,42	157-192
4.	Тимофіївське	4050-4250	35,0-38,3	86-112	81,8-92,6	3,3-12,3	1,4-3,1	0,10-2,20	0,02-0,60	128-183
5.	Юліївське	3000-3800	33,1-38,3	78-95	78,7-88,5	4,5-7,6	1,5-2,9	0,40-6,80	1,00-1,82	142-204
6.	Чутівське	2900-3380	34,9-39,0	62-87	88,3-90,7	3,7-5,8	1,0-1,4	0,30-0,70	1,30	266-307
7.	Байрацьке	4500-4800	55,5	106	82,7-88,3	6,3-8,7	1,8-3,8	0,20-4,20	2,80-3,60	136-165
8.	Семенцівське	4170-4300	45,0-46,3	109-122	71,8-88,4	5,5-11,5	2,2-6,9	1,10-3,80	1,20-4,20	165-213
9.	Абазівське	4100-4800	35,0-44,1	108-114	82,7-85,5	5,8-8,8	2,2-5,8	0,70-1,10	0,72-3,40	119-170
10.	Карайкозівське	4900-5200	50,5-56,2	10-112	82,4-84,9	8,2-9,5	2,3-3,2	0,70-0,90	1,90-2,11	196-231

Котелевське газоконденсатне родовище. Розкрито розріз карбонатно-теригенних порід від четвертинних до нижньокам'яновугільних (турнейський ярус).

Тимофіївське газоконденсатне родовище. Основні запаси вуглеводнів пов'язані з пісковиками серпуховського (горизонт С-7), візейського (горизонти В-16, В-17, В-18) та турнейського (горизонт Т-1) ярусів.

Юліївське нафтогазоконденсатне родовище. Промислові скупчення вуглеводнів виявлені у породах кристалічного фундаменту (горизонти РС-1, РС-II), кам'яновугільних відкладах візейського (горизонти В-25-26, В-20-21Ю, В-16-19) та серпухівського (горизонти С-6, С-5) ярусів

Чутівське газоконденсатне родовище. Основними є поклади горизонтів А-5 і Б-10-12, які розташовані в приштоковій зоні.

Байрацьке газоконденсатне родовище. Продуктивні свердловини виявлені на горизонтах С-6 і С-9 верхньосерпухівського під'ярусу.

Семенцівське газоконденсатне родовище. Газоконденсатні поклади виявлені в горизонтах С-3, С-5, С-6-7 серпухівського ярусу.

Абазівське газоконденсатне родовище. Продуктивними є пісковики горизонтів С-3, С-5а, С-5б, С-6.

Карайкозівське нафтогазоконденсатне родовище. Поклади газу встановлені у візейських горизонтах В-14 і В-15.

Аналіз термобаричних умов експлуатації газоконденсатних родовищ свідчить (таблиця 2.2), що абсолютно всі параметри роботи УКПГ сприятливі для гідратуутворення, на більшості родовищ можливе формування гідратів на ВВНП, у деяких випадках гідрати можуть утворюватися на усті свердловини, зокрема на Яблунівському, Карайкозівському, Байрацькому, Семенцівському родовищах. Як показує практика, технологічні труднощі в результаті гідратуутворення в СЗВ виникають частіше, ніж під час підготовляння газу. Причиною цього є менш стабільні умови роботи системи збирання через помітні температурні коливання, змінний склад рідкої фази у газі (у тому числі

Таблиця 2.2

**Основні робочі параметри свердловин газоконденсатних родовищ Східного нафтогазопромислового регіону**

Родовище	Увідн. газу	Робочі параметри свердловин						Рівноважна температура гідратоутворення, °С			
		на усті		на ВВНП		на ІІ ст. сепарації		на усті	на ВВНП	на ІІ ст. сепарації	
		Р, МПа	Т, °С	Р, МПа	Т, °С	Р, МПа	Т, °С				
		Р, МПа	Т, °С	Р, МПа	Т, °С	Р, МПа	Т, °С	на усті	на ВВНП	на ІІ ст. сепарації	
Сх.-Полтавське	0,623	5,4-6,0	14-22	4,9-5,2	9-16	2,6-2,9	-10--25	11,0-12,4	12,8-13,2	7,6-8,8	
Яблунівське	0,672	4,1-10,9	15-42	4,0-8,0	10-30	3,8-4,1	-5-+10	14,2-20,0	14,1-19,0	13,7-14,5	
Котелевське	0,665	4,6-14,5	16-39	3,5-8,5	12-30	4,3-4,5	-20--30	15,1-20,8	13,0-19,2	16,6-15	
Тимофіївське	0,674	13,0-21,0	32-45	12,0-20,5	20-33	5,0-5,3	-15--30	21,4-23,2	20,4-23,2	16,0-16,4	
Юлівське	0,667	4,0-7,0	10-15	4,0-5,5	5-15	3,0-3,1	-45--50	14,2-18,4	14,2-16,8	12,1-21,8	
Чутівське	0,668	3,3-6,8	12-25	3,2-6,0	8-15	2,7-3,0	-10--25	12,4-18,0	12,1-17,5	10,8-12,0	
Байрацьке	0,651	3,3-7,0	15-20	3,3-5,0	11-16	2,7-3,0	-10--25	9,8-15,5	9,6-14,5	8,0-9,0	
Семенцівське	0,677	4,8-7,0	14-19	4,6-6,9	8-14	3,6-3,7	-10	15,8-18,4	12,4-18,2	13,2-13,4	
Абазівське	0,676	3,8-6,0	13-30	3,7-4,5	9-16	3,6-3,7	-10	13,6-17,5	13,3-15,0	13,2-13,4	
Карайкозівське	0,665	7,0	10	6,8	8	3,2	-5	18,4	18,0	12,4	

через нерівномірне винесення рідини зі свердловини і її накопичення у понижених ділянках трубопроводів), а також непостійне співвідношення кількості рідких вуглеводнів і кількості водної фази (на газоконденсатних родовищах).

Гідратоутворення у свердловинах і СЗВ визначають здебільшого термобаричні чинники. Високі пластові тиски у покладах і наявність у складі газів вуглекислого газу приводить до збільшення температури гідратоутворення вуглеводневих газів (на 3-10 °С) і збільшення швидкості корозії НКТ до 5-7 мм/рік. Слід відмітити, що швидкість корозії наземного обладнання в десятки разів менша, ніж підземного (таблиця 2.3). Високомінералізовані пластові води сприяють зниженню рівноважної температури гідратоутворення (на 5-10 °С), виконуючи роль інгібітору гідратоутворення, та одночасно спричинюють корозійні процеси. Аналіз зразків води зі свердловин показує високу концентрацію у ній іонів заліза,

*Таблиця 2.3*

**Інтенсивність корозії наземного і підземного обладнання  
газоконденсатних родовищ**

№ з/п	Родовище	$S_{Fe}$ у водному кондесаті, мг/л	$\nu_{кор. НКТ}$ , мм/рік	$\nu_{кор. на УКШ}$ мм/рік
1.	Сх.-Полтавське	180-300	2-3	0,006-0,07
2.	Яблунівське	300-800	5-7	0,180-0,50
3.	Котелевське	300-500	5-6	0,008-0,12
4.	Тимофіївське	150-450	3-5	0,004-0,04
5.	Юліївське	200-400	3-4	0,002-0,09
6.	Чутівське	280-400	5-6	0,004-0,04
7.	Байрацьке	200-500	3-4	0,007-0,08
8.	Семенцівське	200-500	5-6	0,006-0,11
9.	Абазівське	250-400	4-5	0,005-0,11
10.	Карайкозівське	100-400	3-4	0,003-0,06

величина якої набагато перевищує допустимі значення винесення заліза. Ці чинники ускладнюють прогнозування і вибір оптимальних технологій антигідратного та антикорозійного захисту на газопромислових об'єктах.

На сучасному етапі прийняття рішення про підвищення надійності експлуатації газових та газоконденсатних родовищ в умовах вуглекислотної корозії і гідратуутворення із застосуванням комплексних інгібіторів потребує аналізу, що дозволить отримати результат, який забезпечить ефективне, екологічно безпечне, економічне видобування і підготовляння газу. Ми вважаємо за доцільне вивчити технологію застосування комплексного інгібітору гідратуутворення і корозії на основі бішофіту.

## 2.2. Характеристика інгібітору гідратуутворення

Для експериментальних досліджень використовували бішофітові розчини з масовою часткою  $\text{MgCl}_2$  24 % із свердловини № 1 Затуринської площі. Концентровані розчини бішофіту ( $w_{\text{MgCl}_2} = 29\%$ ) одержують методом підземного розчинення на промислі, а потім розводять до необхідної концентрації.

Хімічний аналіз розчинів бішофіту проведено згідно з ГОСТом 7759-73 такими методами: на вміст іонів  $\text{K}^+$  і  $\text{Na}^+$  – полум'яно-фотометричним,  $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{Ca}^{2+}$  – комплексонометричним титруванням розчином трилону Б із використанням як індикатора мурексиду,  $\text{Cl}^-$  – меркуриметричним,  $\text{Br}^-$  – гіпохлоритним йодометричним і  $\text{SO}_4^{2-}$  – гравіметричним (вагове осадження у формі  $\text{BaSO}_4$ ) методами.

Вміст мікроелементів встановлено атомно-емісійним та атомно-абсорбційним методами спектрального аналізу. Чутливість методів спектрального аналізу становить  $10^{-5}\%$ . Похибка виявлення кожного елемента, присутнього в концентрації  $10^{-4}\%$ , не перевищувала 3-5 %.

Результати аналізу проб розчинів бішофіту зі свердловини №1 Затуринського родовища на вміст мікроелементів (таблиця 2.4)

свідчать, що концентрації Si, Al, Ti, В знаходяться на рівні тисячних часток відсотка  $0,95-1,03 \cdot 10^{-3} \%$ ; Mn, Cu, Ag – на рівні десятитисячних часток відсотка, а Zr, Co, Ni, Cr, Be, As, Ga, Mo, Ge, V, Y, Yb, La, Pol, Rh, Gd, Sn, Sb, Bi, Se, Au, Pt – нижче порога чутливості атомно-емісійного і атомно-адсорбційного методів спектрального аналізу.

Таблиця 2.4

**Мікросклад проб розчинів бішофіту із свердловини  
№1 Затуринського родовища**

Компоненти мінералізації	Pb	Cd	Zn	Cu	Cr	U	J	Br	Sr
С, мг/л	1,2	0,315	0,036	0,028	0,005	$2,6 \cdot 10^{-6}$	42,53	3520,0	40,0

Таблиця 2.5

**Хімічний макросклад розчинів бішофіту із  
свердловини №1 Затуринського родовища**

Катіони	С, г/л	w, екв. %	Аніони	С, г/л	w, екв. %
Калій + Натрій	1,0610	0,58	Хлор	273,0420	96,90
			Сульфат	11,6591	3,05
Кальцій	2,0000	1,26	Карбонат	–	–
Магній	94,8480	98,16	Гідрокарбонат	0,2074	0,05
Сума	97,9090	100,00	Сума	284,9085	100,00

Аналіз хімічного складу розчину бішофіту Затуринської площі (таблиця 2.5) показує, що він: 1) є достатньо насиченим  $MgCl_2$  для використання як інгібітору гідратуутворення в процесах видобування та підготовляння газу; 2) містить масову частку сульфат-іонів близько 0,8 %, тому потребує знесульфатування.

### 2.3. Характеристика поверхнево-активних речовин

В останній час, у зв'язку з появою нових даних про вплив хімічних добавок (перш за все ПАР) на процес гідратоутворення, корозійні процеси, спостерігається посилений інтерес до можливості використання ПАР як інгібіторів гідратоутворення та інгібіторів корозії.

Найбільш складним завданням при інгібіторному захисті є вибір інгібіторів і способів інгібування для кожного конкретного випадку.

Спочатку, з урахуванням складу середовища, у якому планується інгібіторний захист, і технологічних параметрів, пов'язаних із експлуатацією свердловин і підготовлянням газу, проведений первинний відбір реагентів, якісна і кількісна оцінка властивостей інгібіторів.

До ПАР, які вибирали як складову комплексного інгібітору на основі бішофіту для використання у технологічних процесах видобування і підготовляння газу, ставили такі вимоги: 1) хімічна будова ПАР на основі фундаментальних теоретичних уявлень; 2) коагулятивна стабільність у розчині бішофіту; 3) незначне піноутворення; 4) захисна антикорозійна дія у водних мінералізованих водах; 5) термостабільність; 6) нетоксичність і безпечність для персоналу і оточуючого середовища; 7) економічна ефективність під час промислового використання.

Як антиагломератні інгібітори добре досліджені аніонні ПАР: сульфонол і додецил натрій сульфат [98, 99]. Аніонні ПАР у водних розчинах дисоціюють на довголанцюгові аніони і катіони. До таких ПАР відносять мила, алкілсульфонати, алкіларилсульфонати (сульфонали), алкілсульфати. Алкілсульфонати – солі алкіл сірчаних кислот, наприклад,  $R-O-SO_3-Na$ , проявляють антигідратні властивості, однак утворюють значну піну, руйнуються у кислому середовищі, чутливі до сольових розчинів, мають високі подразнюючу дію. Сульфоетоксилати стійкі у кислому середовищі, мають менше виражену подразнюючу дію, однак утворюють стабільну піну.



Неіонагенні ПАР іонів не утворюють, їх розчинність обумовлена функціональними групами, які мають гідрофільний характер. Необмежено розчиняються у водних розчинах, однак здатні до утворення стійких пін, не проявляють хороші антикорозійні властивості.

Катіонні та амфотерні ПАР утворюють у сольових водних розчинах коагулятивно стійкі розчини, тому є найбільш перспективною групою для використання як добавки до високонцентрованих розчинів бішофіту. Водночас у результаті аналітичного огляду наявної літератури не знайдено даних щодо використання цих класів ПАР як антиагломератних інгібіторів гідратоутворення. Це дало поштовх для наших подальших досліджень.

До складу більшої частини інгібіторів корозії входить, принаймі, одна полярна група з атомом нітрогену, сульфору, оксигену, а у деяких випадках селену і фосфору. Ефективність функціонального атома у адсорбційних процесах при рівній стабільності сполук змінюється у такому ряді:  $Se > S > N > O$  [157].

У результаті вищевказаного у дисертаційній роботі для визначення впливу добавок поверхнево-активних речовин на антигідратні, корозійні та технологічні властивості розчину бішофіту з досліджених більше ста поверхнево-активних речовин було підібрано 16 катіонних і амфотерних ПАР, аналіз техніко-економічних характеристик яких дозволив виділити для подальших експериментів такі нітроген-, сульфур- та оксигенвмісні реагенти: KI-1M, St, СРК, ЕМ та КАГБ.

*KI-1M* – інгібітор кислотної корозії, катіонна поверхнево-активна речовина, суміш катапіну та уротропіну.

*Stentex (St)* – катіонна поверхнево-активна речовина, четвертинна амонієва сполука, добре розчинна у воді. Водні розчини не мають кольору і запаху, стійкі при зберіганні, нетоксичні.

*Сульфороканол (СРК)* – катіонна поверхнево-активна речовина, є водним розчином сірчистого аддукту насиченого жирогового спирту з

ланцюгом 12÷14 та оксиду етилену з загальною формулою  $R - O - (C_2H_4O)_2 - SO_3$ , де  $R = C_nH_{2n+1}$ ;  $n = 12\div 14$  та молекулярною масою близько 388.

*Емлі (ЕМ)* – амфотерна поверхнево-активна речовина, суміш натрієвих та магнієвих солей ефірсульфатів лаурилового та олеїлового спиртів.

*Кокамідпропілбетаїн (КАПБ)* – похідне аміду жирної кислоти зі структурою бетаїну, відноситься до класу амфотерних поверхнево-активних речовин.

ПАР, які виступають у ролі інгібіторів корозії, зазвичай мають довголанцюгові молекули. Функціональні групи ПАР, адсорбуючись на протилежно зарядженій поверхні, сприяють повороту вуглеводневих радикалів назовні, таким чином, забезпечуючи наявність гідрофобної поверхні у корозійному середовищі. Плівкоутворюючі ПАР мають здатність видаляти з поверхні металу нашаровані продукти корозії.

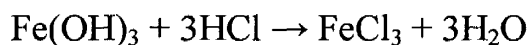
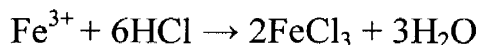
Однак тема механізму дії інгібіторів корозії, впливу хімічної природи активної основи ПАР на ефективність її захисної дії виходить за межі даної роботи, заслуговує окремого розгляду. Тому ми не будемо розвивати її надалі.

#### **2.4. Характеристика реагентів для утримування іонів заліза в розчинному стані**

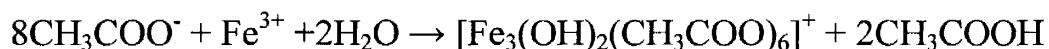
На підставі літературного огляду під час виконання дисертаційної роботи як стабілізатори іонів заліза вибрані кислоти та комплексопи, які найбільш широко застосовуються у процесах видобування вуглеводневої сировини. Вибір об'єктів для експерименту ставив за мету вивчення поведінки іонів заліза в присутності різних за механізмом дії класів речовин.

*Соляна кислота (хлоридна кислота)* –  $HCl$ , сильна одноосновна кислота, безбарвна, «димить» на повітрі, дуже їдка. Соляна кислота

використовується для розчинення солей, зокрема відкладів сполук заліза. Внаслідок хімічної реакції оксидів і гідроксидів заліза в кислоті утворюється хлорид заліза:



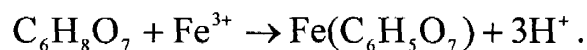
*Оцтова кислота (етанова кислота)* –  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , є насиченою одноосновною карбоною кислотою. В присутності оцтової кислоти утворюється комплексна сполука [126].



*Мурашина кислота (метанова кислота)* –  $\text{HCOOH}$ . У цьому випадку розглядається не як комплексоутворювач, а як речовина, здатна розчинити окиси заліза та утримувати іони заліза в розчині. Мурашина кислота – найнебезпечніша серед жирних кислот.

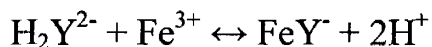
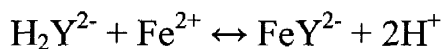
*Щавлева кислота (етандіонова кислота)* –  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ , двоосновна насичена сильна карбонова кислота, використовується для очистки металів від іржі та оксидів.

*Лимонна кислота* –  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , кристалічна речовина білого кольору, добре розчинна у воді, слабка трьохосновна кислота, в присутності якої кальцій, магній і кисень не утворюють нерозчинні осадки зі сполуками заліза [126]:



*Трилон Б* –  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  натрієва сіль етилендіамінтетра-оцтової кислоти (ЕДТА). Застосовується для утворення циклічних комплексів хелатної структури з іонами заліза [158].

Схематично реакції ЕДТА з іонами заліза в кислому середовищі (рН = 4-5) можна представити рівняннями:



Таким чином, ЕДТА з іонами заліза реагує в молярному співвідношенні 1:1.

Необхідна концентрація ЕДТА ( $\text{мг/дм}^3$ ) для зв'язування заліза в комплекс розраховується за формулою [158]:

$$C_{\text{Тр.Б}} = 6,3 \cdot C_{\text{Fe}} \quad (2.1)$$

де  $C_{\text{Fe}}$  – концентрація іонів заліза в розчині,  $\text{мг/дм}^3$ .

ЕДТА належить до другого класу небезпеки, що відповідно до ГОСТ 12.1.007-76 означає, що речовина дуже небезпечна.

## 2.5. Методи дослідження

**2.5.1. Експериментальна установка та методика вивчення гідратуутворення природних газів.** Одним із основних способів контролю кінетики гідратуутворення газів є зміна кількості газу, який перейшов у гідрат. Якщо відомий склад гідратів, додатково можна розрахувати кількість утвореного гідрату. Методика визначення швидкості гідратуутворення за витратою газу-гідратуутворювача була висвітлена в роботах Баррера і Ружички [159-160] та надалі широко використовувалась іншими дослідниками [160-163]. Автором [164, 165] ця методика покладена за основу для дослідження утворення газових гідратів у динамічних умовах за присутності добавок поверхнево-активних речовин у розчині бішофіту.

*Матеріали та реактиви.* Для отримання гідратів використовувалися технічний пропан (склад газу, мольна частка у %):  $C_1$ –0,2,  $C_2$ –7,11,  $C_3$ –86,7,  $i$ - $C_4$ –4,7,  $n$ - $C_4$ –1,19,  $\text{CO}_2$ –0,1) і розчини ПАР у бідистильованій воді та бішофіті. Аналіз газу виконаний на газовому хроматографі «СХ-04ПТ».

Використання пропану як моделі гідратуутворюючого газу зумовлене тим, що гідрати пропану мають такий самий тип кристалічної структури (КС-II), що і гідрати природного газу при вмісті в них пропану мольною часткою більше 0,2 % [14].

Також порівняно низькі рівноважні тиски для систем вода – гідрат – пропан (газ) дозволили візуалізувати процес гідратуутворення (таблиця 2.6).

**Квадрупольні точки для гідратів вуглеводневих  
компонентів природного газу [14]**

Компонент	Q <sub>1</sub>		Q <sub>2</sub>	
	Температура, К	Тиск, МПа	Температура, К	Тиск, МПа
Метан	272,95	2,51	–	–
Етан	273,1	0,51	287,85	3,39
Пропан	273,15	0,176	278,85	0,552
Ізобутан	273,15	0,113	275,03	0,167

Як поверхнево-активні добавки досліджено катіоноактивну речовину KI-1M та амфотерну – КАГБ.

Гідратовідкладення вивчали в динамічних умовах на експериментальній установці, схему якої наведено на рис. 2.1. Основним елементом установки є герметичний реактор, що має форму циліндричного стакана з корисним об'ємом 300 см<sup>3</sup>. Його виготовили з органічного скла, що дало змогу здійснювати контроль за процесами всередині реактора.

У реактор заливали 70 см<sup>3</sup> розмороженої охолодженої досліджуваної рідини (рис. 2.2) з кристаликами твердої фази. Спеціальні дослідження [162] підтвердили важливість підготовки води на гідратоутворення газів. Виявлено [162], що у воді, яку попередньо заморожували або отримали з гідрату, зародки гідратів повторно утворюються значно швидше, ніж у воді, яка не випробувала дію гідрато- або льодоутворення.

Примітка. Квадрупольні точки Q<sub>1</sub> и Q<sub>2</sub> відповідають рівновазі чотирьох фаз. В точці Q<sub>1</sub> у рівновазі знаходяться лід, вода, гідрат і газ. Точка Q<sub>2</sub> описує чотирьохфазну рівновагу вода–гідрат–газ–зріджений газ.

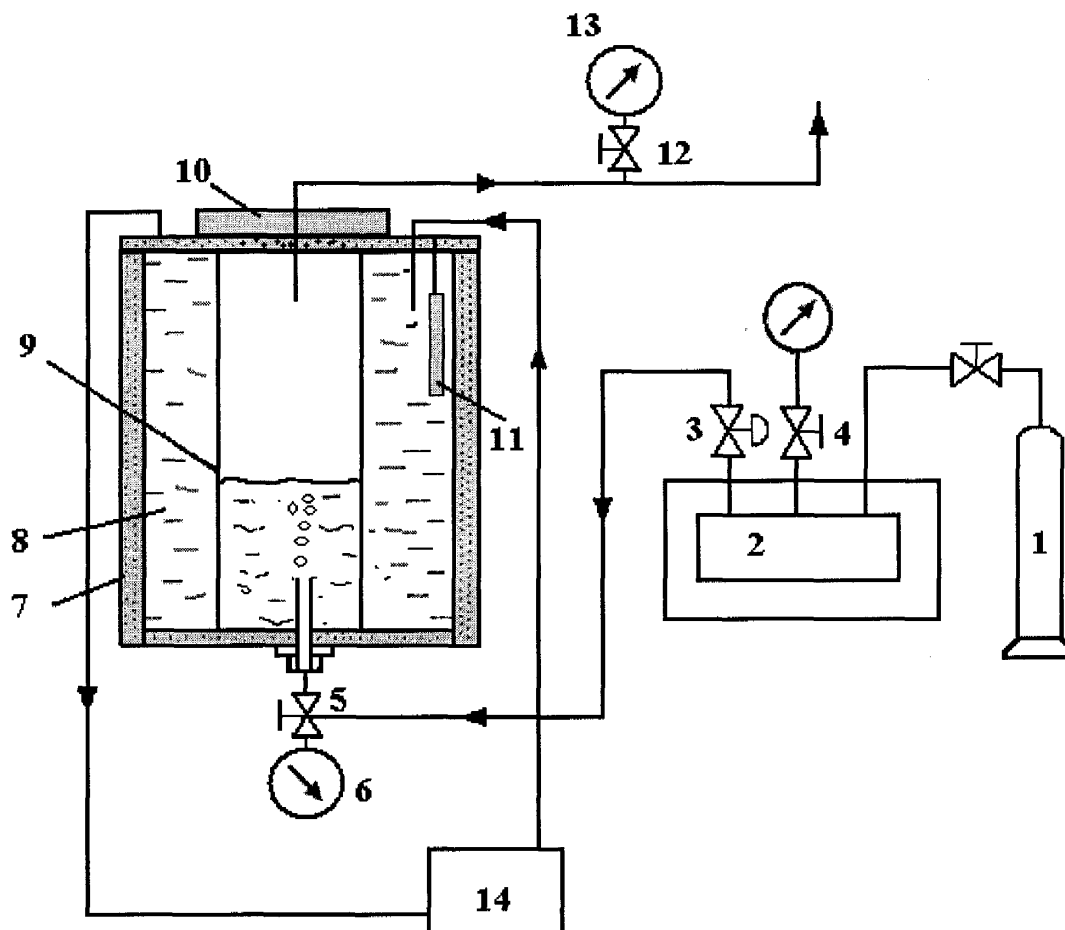


Рис. 2.1. Схема експериментальної установки для досліджень процесів гідратуутворення:

- 1 – балон із газом;
- 2 – буферна ємність із газом (термостатується);
- 3, 4 – газовий редуктор;
- 5 – впускний кран;
- 6, 13 – манометр;
- 7 – корпус;
- 8 – охолоджувальна камера;
- 9 – реактор;
- 10 – кришка;
- 11 – термометр;
- 12 – випускний кран;
- 14 – холодильник.

Тиск газу в реакторі вимірювали за допомогою манометра МПТИ, клас точності 0,6. Для вимірювання тиску в буферній ємності використовували манометр МПТИ, клас точності 1,0. Температуру газової фази та рідини в реакторі вимірювали за допомогою диференціальних мідно-константанових термопар ( $T_g$ ,  $T_p$ ) та двоканального компаратора Р-3003. Нульові спаї термопар розміщувались у посудині Дьюара з льодом, який розтавав. Калібровку термопар здійснювали з точністю  $\pm 0,01$  °С.

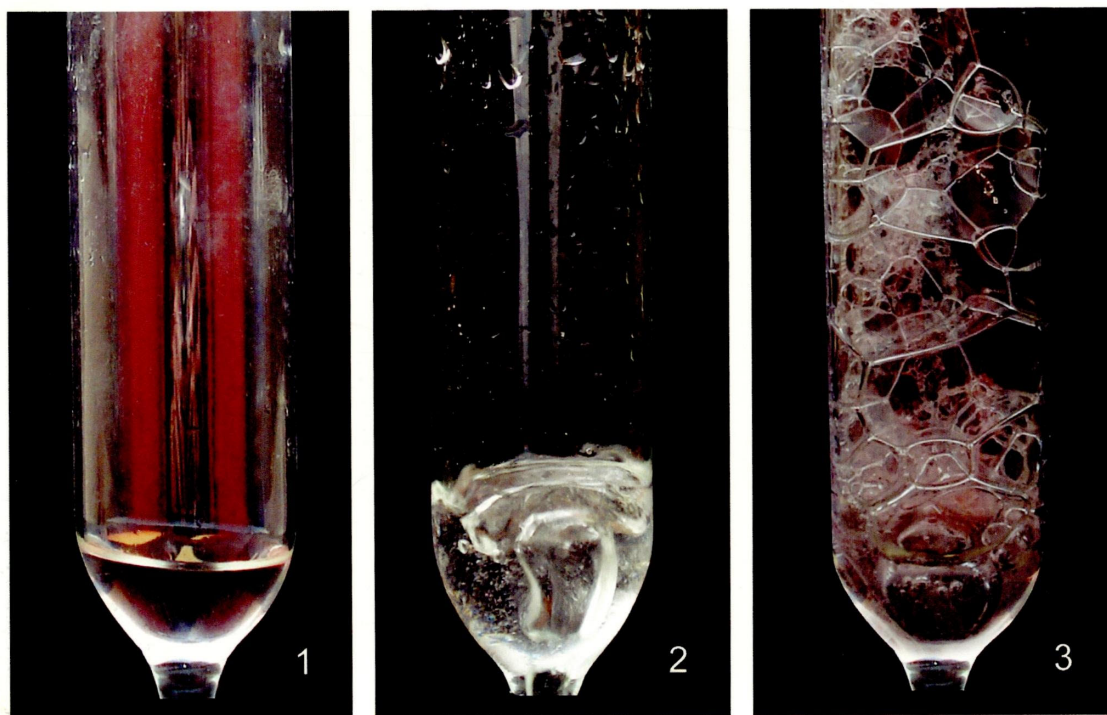


Рис. 2.2. Реактор для отримання гідратів пропану заповнений такими рідинами:

- 1 – вода;
- 2 – розчин бішофіту;
- 3 – водний розчин з масовою часткою ПАР 0,1 %.

Про початок гідратуутворення робили висновок за різкою зміною температури і тиску в реакторі. Початкове підвищення температури становило 0,5-1 °С і було обумовлене екзотермічним характером процесу

гідратуутворення. Невелику різку зміну (зменшення) тиску в реакторі спричиняло масове спонтанне утворення гідратних центрів. На цьому етапі фіксували умови та початок гідратуутворення. Експеримент закінчували, коли вся рідина в реакторі переходила у тверду фазу. За візуальними спостереженнями робили висновок про вплив ПАР на ріст гідратів.

**2.5.2. Планування експерименту з визначення корозійної активності розчинів бішофіту.** Швидкість корозії наземного і підземного обладнання свердловин залежить від різних чинників (пункт 1.1.2).

На першому етапі проведені дослідження корозійної агресивності носія комплексного інгібітору гідратуутворення і корозії – розчинів бішофіту.

За зниженням рівноважної температури гідратуутворення ( $\Delta T$ ) як інгібітор гідратуутворення використовують розчини бішофіту з масовою часткою  $MgCl_2$  20-29 %.

Для відтворення у лабораторних експериментах умов, характерних для корозійно-небезпечних газопромислових об'єктів, виділені чинники, які максимально впливають на корозійні процеси, а саме: концентрація агресивних газів ( $CO_2$ ,  $O_2$ ); температура; швидкість потоку; час експозиції розчину; присутність газового конденсату.

Аналогічно реальним умовам застосування інгібітору (технологічним параметрам процесів приготування, застосування та регенерація інгібітору) досліди проводили у динамічних умовах в інтервалі температур від 20 до 110 °С. Через розчин досліджуваної концентрації постійно пропускали корозійно-активні гази: вуглекислий газ або кисень.

Одностайної думки щодо впливу вуглеводневого компоненту на корозійний процес не має, тому вивчали вплив вуглеводневого компоненту на корозійну агресивність розчинів бішофіту. Зміни швидкості корозії сталі у розчинах бішофіту за часом експозиції розчину бішофіту проводили в інтервалі 0,5-8 год.



Параметри, які характеризують процес:

$u$  – швидкість корозії сталі,  $г/(м^2 \cdot год)$ .

Введемо позначення чинників, від яких визначалася корозійна активність розчинів бішофіту:

$x_1$  – час корозії ( $t$ , год),

$x_2$  – температура ( $T$ , °C),

$x_3$  – масова частка  $MgCl_2$  у розчині бішофіту ( $w$ , %),

$x_4$  – наявність конденсату.

П'ятим чинником була присутність в реакційному середовищі кисню  $O_2$  або вуглекислого газу  $CO_2$ .

Рівнів чиннику  $x_1$  було 5: 0,5, 1, 2, 3, 8 год.

Рівнів чиннику  $x_2$  було 4: 20, 60, 80, 110 °C.

Рівнів чиннику  $x_3$  було 4: 20, 22, 24, 29 %.

Рівнів чиннику  $x_4$  було 2: наявність та відсутність конденсату.

Умовні позначення рівнів чинників наведені в таблиці 2.7.

Таблиця 2.7

Умовні позначення рівнів чинників

Чинники	1	2	3	4	5	Розмірність
$x_1$	0,5	1	2	3	8	год
$x_2$	10	60	80	110	–	°C
$x_3$	20	22	24	29	–	%

Згідно з методикою планування повного чинникового експерименту необхідна кількість експериментів дорівнює [166]:

$$N = n_1 \cdot n_2 \cdot n_3 \cdot n_4 = 5 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 2 = 160, \quad (2.2)$$

де 4 – кількість чинників, що розглядаються;

$n_1, n_2, n_3, n_4$  – кількість рівнів відповідно 1-го, 2-го, 3-го, 4-го чинників.

Мінімальна кількість дослідів у повному чинниковому експерименті становить 160.

На основі експериментальних даних будуємо матрицю планування результатів експерименту [166-167]. Побудовані дві однакові матриці повного чинникового експерименту в кисневому та вуглекислотному середовищах, остільки всі чинники в обох середовищах ( $O_2$  та  $CO_2$ ) були ідентичні (таблиця 2.8).

Результати експериментів наведені на рисунках 3.4-3.7 (пункт 3.2.1) та у додатку Б (таблиці Б.1, Б.2).

Таблиця 2.8

**Матриця планування експерименту при дослідженні корозійної активності розчинів бішофіту в середовищі  $CO_2/O_2$**

№ досліду	X <sub>1</sub>		X <sub>2</sub>		X <sub>3</sub>		X <sub>4</sub>	№ досліду	X <sub>1</sub>		X <sub>2</sub>		X <sub>3</sub>		X <sub>4</sub>
	Код рівня	Час, год.	Код рівня	T, °C	Код рівня	C, %	Код рівня		Код рівня	Час, год.	Код рівня	T, °C	Код рівня	C, %	Код рівня
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	1	0,5	1	20	4	29	-	81	1	0,5	1	20	4	29	+
2	2	1	1	20	4	29	-	82	2	1	1	20	4	29	+
3	3	2	1	20	4	29	-	83	3	2	1	20	4	29	+
4	4	3	1	20	4	29	-	84	4	3	1	20	4	29	+
5	5	8	1	20	4	29	-	85	5	8	1	20	4	29	+
6	1	0,5	2	60	4	29	-	86	1	0,5	2	60	4	29	+
7	2	1	2	60	4	29	-	87	2	1	2	60	4	29	+
8	3	2	2	60	4	29	-	88	3	2	2	60	4	29	+
9	4	3	2	60	4	29	-	89	4	3	2	60	4	29	+
10	5	8	2	60	4	29	-	90	5	8	2	60	4	29	+
11	1	0,5	3	80	4	29	-	91	1	0,5	3	80	4	29	+
12	2	1	3	80	4	29	-	92	2	1	3	80	4	29	+
13	3	2	3	80	4	29	-	93	3	2	3	80	4	29	+
14	4	3	3	80	4	29	-	94	4	3	3	80	4	29	+
15	5	8	3	80	4	29	-	95	5	8	3	80	4	29	+
16	1	0,5	4	110	4	29	-	96	1	0,5	4	110	4	29	+
17	2	1	4	110	4	29	-	97	2	1	4	110	4	29	+
18	3	2	4	110	4	29	-	98	3	2	4	110	4	29	+
19	4	3	4	110	4	29	-	99	4	3	4	110	4	29	+
20	5	8	4	110	4	29	-	100	5	8	4	110	4	29	+
21	1	0,5	1	20	3	24	-	101	1	0,5	1	20	3	24	+

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
22	2	1	1	20	3	24	–	102	2	1	1	20	3	24	+
23	3	2	1	20	3	24	–	103	3	2	1	20	3	24	+
24	4	3	1	20	3	24	–	104	4	3	1	20	3	24	+
25	5	8	1	20	3	24	–	105	5	8	1	20	3	24	+
26	1	0,5	2	60	3	24	–	106	1	0,5	2	60	3	24	+
27	2	1	2	60	3	24	–	107	2	1	2	60	3	24	+
28	3	2	2	60	3	24	–	108	3	2	2	60	3	24	+
29	4	3	2	60	3	24	–	109	4	3	2	60	3	24	+
30	5	8	2	60	3	24	–	110	5	8	2	60	3	24	+
31	1	0,5	3	80	3	24	–	111	1	0,5	3	80	3	24	+
32	2	1	3	80	3	24	–	112	2	1	3	80	3	24	+
33	3	2	3	80	3	24	–	113	3	2	3	80	3	24	+
34	4	3	3	80	3	24	–	114	4	3	3	80	3	24	+
35	5	8	3	80	3	24	–	115	5	8	3	80	3	24	+
36	1	0,5	4	110	3	24	–	116	1	0,5	4	110	3	24	+
37	2	1	4	110	3	24	–	117	2	1	4	110	3	24	+
38	3	2	4	110	3	24	–	118	3	2	4	110	3	24	+
39	4	3	4	110	3	24	–	119	4	3	4	110	3	24	+
40	5	8	4	110	3	24	–	120	5	8	4	110	3	24	+
41	1	0,5	1	20	2	22	–	121	1	0,5	1	20	2	22	+
42	2	1	1	20	2	22	–	122	2	1	1	20	2	22	+
43	3	2	1	20	2	22	–	123	3	2	1	20	2	22	+
44	4	3	1	20	2	22	–	124	4	3	1	20	2	22	+
45	5	8	1	20	2	22	–	125	5	8	1	20	2	22	+
46	1	0,5	2	60	2	22	–	126	1	0,5	2	60	2	22	+
47	2	1	2	60	2	22	–	127	2	1	2	60	2	22	+
48	3	2	2	60	2	22	–	128	3	2	2	60	2	22	+
49	4	3	2	60	2	22	–	129	4	3	2	60	2	22	+
50	5	8	2	60	2	22	–	130	5	8	2	60	2	22	+
51	1	0,5	3	80	2	22	–	131	1	0,5	3	80	2	22	+
52	2	1	3	80	2	22	–	132	2	1	3	80	2	22	+
53	3	2	3	80	2	22	–	133	3	2	3	80	2	22	+
54	4	3	3	80	2	22	–	134	4	3	3	80	2	22	+
55	5	8	3	80	2	22	–	135	5	8	3	80	2	22	+
56	1	0,5	4	110	2	22	–	136	1	0,5	4	110	2	22	+
57	2	1	4	110	2	22	–	137	2	1	4	110	2	22	+
58	3	2	4	110	2	22	–	138	3	2	4	110	2	22	+
59	4	3	4	110	2	22	–	139	4	3	4	110	2	22	+

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
60	5	8	4	110	2	22	–	140	5	8	4	110	2	22	+
61	1	0,5	1	20	1	20	–	141	1	0,5	1	20	1	20	+
62	2	1	1	20	1	20	–	142	2	1	1	20	1	20	+
63	3	2	1	20	1	20	–	143	3	2	1	20	1	20	+
64	4	3	1	20	1	20	–	144	4	3	1	20	1	20	+
65	5	8	1	20	1	20	–	145	5	8	1	20	1	20	+
66	1	0,5	2	60	1	20	–	146	1	0,5	2	60	1	20	+
67	2	1	2	60	1	20	–	147	2	1	2	60	1	20	+
68	3	2	2	60	1	20	–	148	3	2	2	60	1	20	+
69	4	3	2	60	1	20	–	149	4	3	2	60	1	20	+
70	5	8	2	60	1	20	–	150	5	8	2	60	1	20	+
71	1	0,5	3	80	1	20	–	151	1	0,5	3	80	1	20	+
72	2	1	3	80	1	20	–	152	2	1	3	80	1	20	+
73	3	2	3	80	1	20	–	153	3	2	3	80	1	20	+
74	4	3	3	80	1	20	–	154	4	3	3	80	1	20	+
75	5	8	3	80	1	20	–	155	5	8	3	80	1	20	+
76	1	0,5	4	110	1	20	–	156	1	0,5	4	110	1	20	+
77	2	1	4	110	1	20	–	157	2	1	4	110	1	20	+
78	3	2	4	110	1	20	–	158	3	2	4	110	1	20	+
79	4	3	4	110	1	20	–	159	4	3	4	110	1	20	+
80	5	8	4	110	1	20	–	160	5	8	4	110	1	20	+

Користуючись планом, після проведення експериментів проводили пошук поліноміального рівняння регресії та підбір нелінійних рівнянь інших типів (пункт 3.2.1).

**2.5.3. Методика дослідження корозійних процесів у розчині бішофіту та ефективності поверхнево-активних речовин як інгібіторів корозії.** Умови досліджень корозійної агресивності розчинів бішофіту розглянуті у пункті 2.5.2.

Під час розробки універсального інгібуючого складу для комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії в експериментальній частині дисертації ставили задачу оцінки ефективності дії комплексного

інгібітору (швидкості корозії сталі та захисної дії інгібітору) з дотриманням головних технологічних параметрів процесу інгібування розчину бішофіту.

Значних корозійних руйнувань зазнають НКТ [136], тому експеримент проводили із максимально можливим наближенням до реальних умов промислового середовища: 1) при  $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 2) у присутності газового конденсату; 3) при постійному пропусканні корозійно-агресивного газу; 4) у турбулентному режимі 4) об'єктом дослідження обрано зразки сталі труб зі Р-110, які широко використовується як НКТ.

Для дослідження ефективності інгібіторів корозії використовували розчин бішофіту з масовою часткою  $\text{MgCl}_2$  24 % + 3 г/дм<sup>3</sup>  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Концентрацію оцтової кислоти обрали, виходячи з максимального вмісту низькомолекулярних карбонових кислот у пластових водах свердловин Північно-Східної України [71, С.43]. Як вуглеводневу фазу використовували освітлений конденсат, який має нейтральну реакцію середовища та постійний фракційний склад, як газоподібне середовище – вуглекислий газ або кисень.

Для визначення робочого дозування реагентів проведені дослідження залежності швидкості корозії від концентрації поверхнево-активної речовини (0,5-10 г/дм<sup>3</sup>) у розчині бішофіту.

Одним із головних параметрів, що впливає на швидкість корозії є іонний склад водної фази [64, 66, 68, 69]. Основним компонентом пластових вод Північно-Східної України є натрій хлорид  $\text{NaCl}$  [71]. Тому як модельне середовище пластової води обрали розчин 0,5 М  $\text{NaCl}$  + 3 г/дм<sup>3</sup>  $\text{CH}_3\text{COOH}$  у дистильованій воді.

Оскільки корозія газопромислового обладнання за участю  $\text{CO}_2$  та НВКК має зазвичай локальний характер, що характеризується виразками і пітингами, вивчення корозійних процесів у модельних середовищах проводили гравіметричним методом.

Сутність гравіметричного методу полягає в утримуванні приготовлених металевих зразків у розчині бішофіту, який містить або не

містить поверхнево-активну добавку, при певній температурі протягом встановленого часу з подальшою оцінкою захисної здатності комплексного інгібітору згідно з ГОСТом 9.505-86 або ГОСТом 9.502-82.

Матеріали: 1) зразки для досліджень представляли собою плоскі металеві пластинки з листової сталі Р-110 згідно з ГОСТом 9.905-82, прямокутної форми, розміром 20 x 30 x 4 мм. Кожен зразок мав отвір для фіксації та маркування поряд із отвором. Співвідношення поверхні зразка в  $\text{см}^2$  до об'єму досліджуваного розчину в  $\text{см}^3$  становило 1 : 57. 2) Аналітичні терези лабораторні загального призначення ГОСТ 24104-2001.

#### Підготовка до досліджень.

1. Зразки перед дослідженням ретельно очищали від оксигенвмісної плівки та продуктів корозії шліфувальною шкуркою № 120, потім дрібнозернистим абразивом № 240. Після шліфовки зразки знежирювали ацетоном. Ступінь знежирювання контролювали повним змочуванням водою поверхні зразка (розтікання краплі води) або за відсутністю на фільтрувальному папері темної плями розчинника.
2. Після знежирювання зразки витримували в ексікаторі протягом 1 години з поглиначем вологи (кальцій хлорид) та зважували з похибкою 0,0001 г. Підготовлені зразки виймали фільтрувальним папером або пластмасовим пінцетом.
3. Перед внесенням зразка в розчин бішофіту розраховували його площу. Довжину, ширину та висоту зразка у міліметрах вимірювали електронним штангенциркулем ГОСТ 166-89.
4. Готували розчин бішофіту визначеної концентрації шляхом розбавлення концентрованого розчину густиною  $1270 \text{ кг/м}^3$ .
5. Встановлену кількість поверхнево-активних речовини вносили в розчин бішофіту, попередньо зваживши їх на терезах з похибкою 0,0002 г, дозування реагентів об'ємним методом здійснювали за допомогою піпетки з ціною поділки  $0,01 \text{ см}^3$ .

6. У корозійну установку наливали досліджуваний розчин загальним об'ємом 800 см<sup>3</sup>.

Проведення досліджень. Корозійні дослідження проводили в термостатичній установці, зображеній на рис. 2.3 [71]. Вона представляє собою скляну посудину, в яку заливали досліджуваний розчин і поміщали фторпластовий циліндр із зразками-свідками та пропелерною мішалкою.

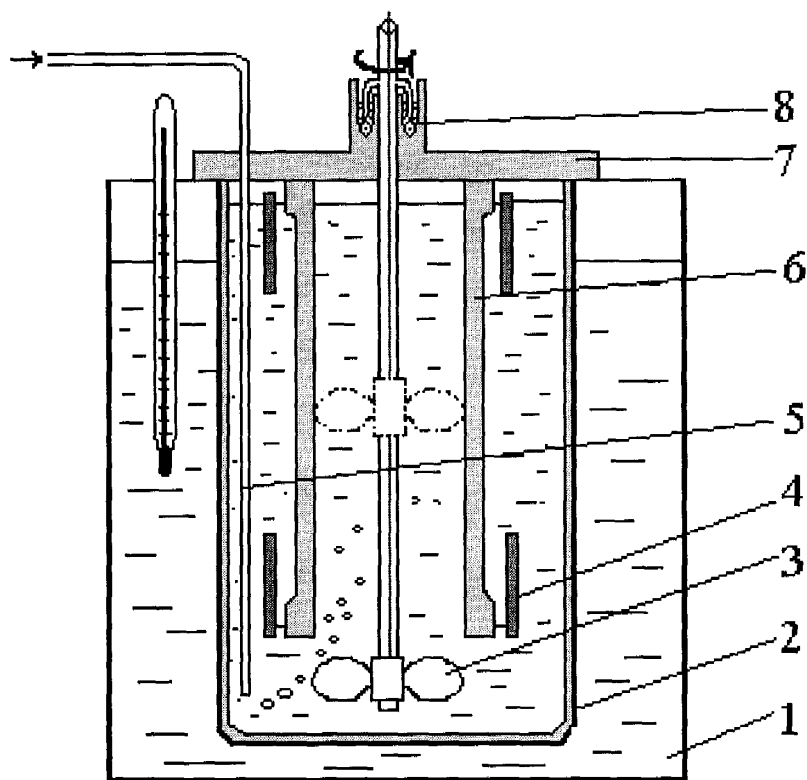


Рис. 2.3. Схема установки для дослідження корозії:

- 1 – термостат;
- 2 – скляна камера;
- 3 – мішалка;
- 4 – зразки;
- 5 – трубка для подачі газу;
- 6 – фторпластовий циліндр;
- 7 – кришка;
- 8 – гідроотвір.

Комірку приєднували до електродвигуна, який обертав мішалку. Під час обертання мішалки у фторпластовому циліндрі створювались колові рухи рідини в ламінарному режимі зі швидкістю потоку 0,3-0,5 м/с. Коли пропелер мішалки встановлювався під нижньою частиною циліндра, то під час обертання його зі швидкістю 1400 об/хв. відбувався коловий рух рідини в турбулентному режимі. При цьому швидкість руху потоку в ділянці розміщення зразків-свідків становила 7-8 м/с. Крім колового руху, відбувалася також циркуляція рідини через малий циліндр за рахунок створення подразнення під час обертання мішалки.

#### Обробка результатів досліджень.

Швидкість корозії визначали за втратою маси металу зразків-свідків, які були поміщені в досліджуване середовище, в одиницю часу за формулою 2.3 [168]:

$$v = \frac{\Delta m}{S \tau} \quad (2.3)$$

де  $v$  – швидкість корозії зразка, г/(м<sup>2</sup>·год);

$\Delta m$  – втрата маси під час дослідження, г;

$S$  – площа поверхні зразка, м<sup>2</sup>;

$t$  – час дослідження, год.

Захисну дію поверхнево-активних речовин ( $Z$ ) розраховували за формулою 2.4 [168]:

$$Z = \frac{v_0 - v_1}{v_0} 100, \% \quad (2.4)$$

де  $v_0$  – швидкість корозії зразка без інгібітору корозії, г/(м<sup>2</sup>·год);

$v_1$  – швидкість корозії зразка з інгібітором корозії, г/(м<sup>2</sup>·год).

Результати вимірювань аналізували з використанням методів математичної статистики ГОСТ 9.905-82.

Частина корозійних досліджень проводили на газопромислах безпосередньо на усті свердловини кількома методами: гравіметричним та за вмістом іонів заліза.



**2.5.4. Визначення ефективності стабілізаторів іонів заліза колориметричним методом.** Вплив реагентів на стійкість розчинних форм заліза визначали таким чином. Готували розчин бішофіту з масовою часткою  $\text{MgCl}_2$  24 %. В кожну пробу вносили  $\text{FeSO}_4$  з розрахунку 500 мг металу на  $1 \text{ дм}^3$  бішофіту та еквівалентну на вказану концентрацію заліза кількість утримувачів заліза.

Отримані розчини витримували в термостаті при температурі  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Відбір проб із посудини проводили з певними інтервалами (на 1-й, 3-й, 6-й, 12-й, 16-й, 22-й та 30-й дні). Відібрану пробу фільтрували через мембрани з розміром пор  $0,45 \text{ }\mu$  і визначали у фільтраті концентрацію розчинного заліза. Зменшення концентрації розчиненого металу розглядали як міру утримування заліза в розчині.

Вміст заліза в розчині визначали колориметричним методом згідно з КНД 211.1.4.040-95. Метод ґрунтується на властивості сульфосаліцилової кислоти утворювати з солями заліза забарвлені комплекси. Оптичну густину забарвленого комплексу вимірювали за допомогою фотометра КФК-3 при  $\lambda = 410\text{-}440 \text{ нм}$ . Робоча довжина кювети – 1 см. Вміст іонів заліза в досліджуваному розчині визначали за градувальним графіком. Концентрацію заліза у досліджуваній пробі обчислювали за формулою 2.5:

$$C = C_{гр.} \cdot 100 / V, \quad (2.5)$$

де  $C_{гр.}$  – концентрація заліза, встановлена за графіком,  $\text{мг/дм}^3$ ;

$V$  – об'єм проби,  $\text{см}^3$ .

Похибка визначення становила  $0,35\text{-}1,0 \text{ мг/дм}^3$ .

**2.5.5. Визначення ступеня та кінетики осадження кальцій сульфату.** Для дослідження впливу поверхнево-активних речовин на осадження кальцій сульфату були створені умови досліду, які відповідали реальним умовам знесульфатування бішофіту.

Перед проведенням досліду в розчин бішофіту з масовою часткою  $\text{MgCl}_2$  24 % вносили  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  у розрахунку  $28,38 \text{ г/дм}^3$ . У мірний

циліндр об'ємом 100 мл поміщали необхідну кількість приготовленого розчину бішофіту з масовою часткою  $\text{MgCl}_2$  24% та з добавкою ПАР концентрацією 0,1 %. У розчин вносили розраховану кількість висушеного до постійної маси кальцій хлориду. Через деякий час після початкового помутніння відбувалося масове спонтанне утворення зародків твердої фази. На цьому етапі вміст мірного циліндра перемішували. Після початку осадоутворення перемішування припиняли і подальше осадження відбувалося в статичних умовах.

Отримані розчини витримували в термостаті при температурі 20 °С 168 годин. Вміст сульфатів в осаді визначали гравіметричним методом. Через 7 діб осад фільтрували через фільтр «синя стрічка», декантували, промивали гарячою дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іон. Після цього фільтр підсушували на плитці в тиглі, обвуглювали в тигельній печі при температурі 500 °С, прожарювали при температурі 800 °С і після охолодження зважували. Ступінь осадження кальцій сульфату  $X$  у % визначали за формулою 2.6:

$$X = \frac{m}{m_0} \cdot 100\%, \quad (2.6)$$

де  $m$  – маса кальцій сульфату в осаді, г;

$m_0$  – маса кальцій сульфату, що відповідає вихідній концентрації сульфат-іонів у розчині, г.

Паралельно візуально визначали характер осадження за зміною об'єму осаду та структуру кристалів під мікроскопом Olympus BX 41 (2005, Японія) зі збільшенням у 100 разів.

**2.5.6. Дослідження розчинності NaCl у комплексному інгібіторі методом розчинності.** Фазові рівноваги в досліджуваних системах вивчали ізотермічним методом розчинності [169-170], який дозволяє встановити точне молекулярне співвідношення компонентів.

Вивчення фазових станів і властивостей насичених розчинів проводили в термостатованих умовах при  $-10$ ,  $25$ ,  $60$  °C. Використовували рідинні та сухоповітряні термостати з електричним підігрівом. Температура в них підтримувалась автоматично спеціальним регулятором із точністю  $\pm 0,1$  °C. Для пришвидшення досягнення стійкого рівноважного стану фаз вміст посудини з досліджуванним розчином систематично переміщували за допомогою скляних або магнітних мішалок. Вибір виду мішалок визначали конструкцією термостату і реакційної посудини, а також температурним фактором.

Момент встановлення рівноваги контролювали за незмінністю складу рідкої фази хімічними аналізом. Перед відбором проб рідкої фази їх перемішування припиняли, а розчин відстоювали не менше доби.

Відбір проб із посудини розчинності здійснювали спеціальним скляним пробовідбірником за допомогою форвакуумного насосу. Всі операції проводили в температурному режимі, який відповідав температурі досліджуваного розчину.

**2.5.7. Методи статистичної обробки даних.** Отримані у експериментах кількісні показники піддавали аналізу з використанням методів математичної статистики з розрахунком середніх вибірових значень ( $M$ ), дисперсії ( $\sigma$ ) та помилок середніх значень ( $m$ ) у групах показників [171-173].

Вірогідність відмінностей отриманих результатів для різних груп визначалася за допомогою t-критерію надійності Стьюдента. Відмінності вважали статистично доведеними при загальноприйнятій імовірності помилки  $p < 0,05$ .

Для аналізу взаємозв'язків кількісних параметрів, які вивчалися, проводили підбір апроксимаційного рівняння методом найменших квадратів. Визначали параметри поліноміальних парних та множинних апроксимаційних залежностей квази-Ньютонівським методом. Остільки

поведінка поліноміальних залежностей не завжди відповідає характеру спостережуваних зв'язків, проводили також пошук інших нелінійних залежностей.

Пошук нелінійних апроксимаційних рівнянь для оцінки характеру парних зв'язків проводили із використанням загальних нелінійних моделей (лінійна, логарифмічна, інверсна, квадратична, кубічна, логістична, S-подібна, показникова, степенева, логістична, S-подібна, показникова та модель росту) [171, 173, 174].

Також проводили пошук множинних кореляційних залежностей з використанням комбінованих моделей. За основу для побудови комбінованих залежностей брали моделі, що дозволяли отримати найвищі коефіцієнти кореляції під час аналізу парних залежностей швидкості корозії від кожного з незалежних факторів за умови незмінних інших незалежних факторів. Для оцінки параметрів функцій використали квази-ньютонівський метод з критерієм конвергенції 0,0001.

Квази-ньютонівський метод – це процедура нелінійного оцінювання, що обчислює на кожному кроці значення функції в різних точках для оцінювання першої та другої похідних, і використовує ці дані для визначення напрямку зміни параметрів і мінімізації функції втрат [171, 174].

Для отриманих прогнозованих значень проводили перевірку визначенням коефіцієнта кореляції прогностичних даних з експериментальними. Коефіцієнт кореляції вважали вірогідним у разі імовірності помилки  $p < 0,05$ , яка визначалась шляхом співставлення із критичним значенням за таблицею залежності розмірів дослідної групи, коефіцієнтів кореляції та імовірності помилок [171-174].

Отримані залежності (комбіновані та поліноміальні) порівнювали за величиною коефіцієнту кореляції, величиною похибки коефіцієнтів кореляції та величиною похибки параметрів апроксимаційних рівнянь.

## Висновки до розділу 2

1. Масова частка  $\text{MgCl}_2$  у бішофітових розчинах Затуринського родовища становить 28,5 %, що характеризує їх як якісну сировину для використання як інгібітору гідратуутворення в процесах видобування та підготовляння газу. Досліджені розчини бішофіту містять сульфат-іони, масова частка яких становить близько 0,8 %, тому потребують знесульфатування. Хімічний аналіз розчинів бішофіту проведено згідно з ГОСТом 7759-73 такими методами: на вміст іонів  $\text{K}^+$  і  $\text{Na}^+$  – полум'яно-фотометричним,  $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{Ca}^{2+}$  – комплексонометричним,  $\text{Cl}^-$  – меркуриметричним,  $\text{Br}^-$  – гіпохлоритним йодометричним і  $\text{SO}_4^{2-}$  – гравіметричним.

2. Встановлено, що катіоноактивні поверхнево-активні речовини KI-1M, St, СРК та амфотерні поверхнево-активні речовини ЕМ та КАПБ відповідають поставленим вимогам для використання їх у технологічних процесах під час видобування і підготовляння газу та можуть бути використані у складі комплексного інгібітору на основі бішофіту. Як стабілізатори іонів заліза обрані мінеральні кислоти (хлоридна, оцтова, мурашина кислоти) та комплексонометричні – лимонна, щавлева кислоти і ЕДТА.

3. Вплив поверхнево-активних речовин на гідратуутворення природних газів проводили у динамічних умовах на спеціально сконструйованій лабораторній установці з використанням пропану як гідратуотворюючого газу.

4. Швидкість корозії зразків сталі у розчинах бішофіту і захисну дію ПАР визначали гравіметричним методом згідно з ГОСТом 9.502-82 та ГОСТом 9.505-86, ефективність стабілізаторів іонів заліза – колориметричним методом згідно з КНД 211.1.4.040-95, вплив ПАР на осадження кальцій сульфату – гравіметричним методом згідно з ГОСТом 7759-73.

## РОЗДІЛ 3

**ЛАБОРАТОРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ З РОЗРОБЛЕННЯ  
РЕЦЕПТУРИ КОМПЛЕКСНОГО ІНГІБІТОРУ  
ГІДРАТОУТВОРЕННЯ ТА КОРОЗІЇ**

**3.1. Умови гідратування газів з добавкою поверхнево-активних речовин**

Експериментальне визначення рівноважних параметрів утворення гідратів технічного пропану для чистої води показало похибку значення тиску порівняно з розрахованим на 10-17 кПа (рис. 3.1). При цьому як розрахункові використали значення рівноважного тиску гідратування пропану отримані з використанням відомої програми CSMnYD [6]. Згідно з даними [94, 98] середнє відхилення експериментальних даних рівноважного тиску гідратування від розрахованого за CSMnYD не перевищує 9 %

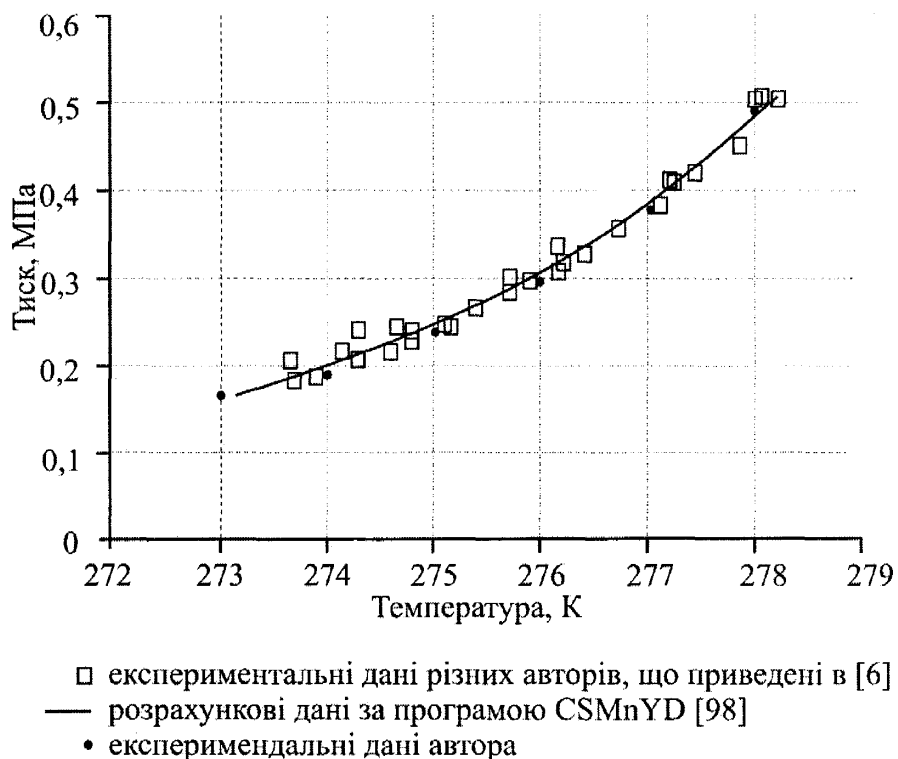


Рис. 3.1. Рівноважні умови гідратування пропану в чистій воді.

для сумішей газів і ще менше для індивідуальних газів [6]. Це нижче, ніж розбіжності між експериментальними даними різних авторів. Таким чином, спостерігається відчутний збіг експериментальних даних з розрахованими. Це свідчить про достовірність отриманих результатів, отриманих на обладнанні, що використовується.

Вважали, що, присутність гідратуотворюючих домішок ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{CO}_2$ ) у складі використаного технічного пропану практично не впливає на його рівноважні умови гідратуутворення. Розрахункові значення рівноважних умов гідратуутворення для технічного пропану збігаються з рівноважними умовами гідратуутворення для пропану (таблиця 3.1) [98]. Це дозволяє не враховувати вплив домішок на умови та особливості утворення гідратів, що взагалі не характерно для суміші газів. Вище вже згадувалося, що домішок пропану, мольна частка якого становить більше 0,2 %, в метані призводить до утворення змішаних гідратів структури КС-II, тоді як чистий метан утворює гідрати зі структурою КС-I.

Таблиця 3.1

**Вплив гідратуотворюючих домішок у складі технічного пропану на його розрахункові рівноважні умови гідратуутворення [98]**

Температура, К	273	274	275	276	277	278
Тиск, кПа (пропан техн.)	173,4	215,2	263,7	325,1	403,5	501,8
Тиск, кПа (пропан чистий)	169,1	210,8	258,5	319,3	396,2	493,5

Експериментальне визначення рівноважних параметрів утворення гідратів технічного пропану для розчинів бішофіту різної концентрації показало, що значення  $\Delta T$  на 0,5-1 °С нижче розрахованих (рис. 3.2). При цьому для розрахунків інгібіторного ефекту розчинів бішофіту використали апроксимаційне рівняння В.І. Сьоміна [112].

Отримані залежності антигідратних властивостей розчинів бішофіту різної концентрації, наведені на рис. 3.2, дозволили обрати за зниженням температури гідратоутворення розчини з масовою часткою  $MgCl_2$  24 % як основу комплексного інгібітору, оскільки вони задовольняють вимоги до нього, поставлені у постановці задач за значенням  $\Delta T$  та вартістю (є дешевшими, ніж більш концентровані розчини). Крім того менша густина розчинів зумовлює менший порівняно з концентрованими розчинами мінімально необхідний дебіт газу, що забезпечить винесення рідини з вибою свердловини, та розширює межі використання бішофіту.

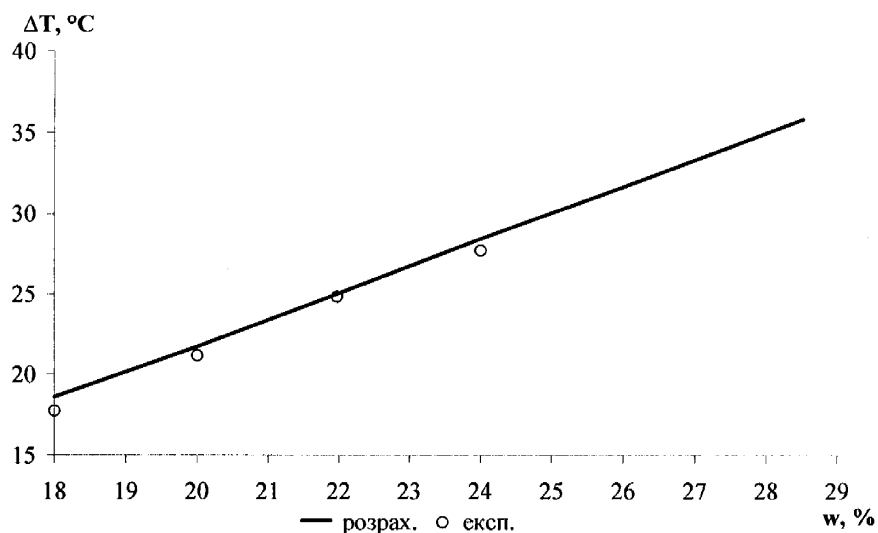


Рис. 3.2. Експериментальні і розрахункові дані зниження температури гідратоутворення розчинів бішофіту різної концентрації.

Експериментально визначені рівноважні тиски гідратоутворення для досліджуваних розчинів з масовою часткою ПАР (КІ-1М, КАПБ) 0,1 %. Вони відрізнялись від розрахункових даних для води і бішофіту відповідно не більше, ніж на 14-21 кПа.

Таким чином, можна вважати, що досліджувані добавки ПАР з масовою часткою у розчині 0,1 % не змінюють рівноважні умови утворення гідратів пропану. Висновок впливає з того факту, що поверхнево-активні



речовини в малій концентрації не можуть помітно вплинути на хімічний потенціал води в розчині, який визначається з формули 3.1:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(1 - x) \quad (3.1)$$

де  $\mu_0$  – хімічний потенціал чистої води,

$x$  – мольна частка ПАР у розчині, %.

Водночас за припущення, що добавка поверхнево-активної речовини якимось чином бере участь в утворенні гідратів, рівноважні умови в системі розчин ПАР – гідрат – газ можуть відрізнятися від рівноваги для чистої води. Однак наведені вище експериментальні дані, як і дані інших дослідників [102-106], не виявили впливу невеликих добавок ПАР (масова частка 0,1 %) на рівноважні умови гідратоутворення газів.

Про гідратовідкладення робили висновок, коли вся рідина в реакторі переходила у тверду фазу, фіксували умови. Обробка газової суміші в реакторі поверхнево-активними речовинами (водний розчин з масовою часткою КІ-1М 0,1 %, водний розчин з масовою часткою КАПБ 0,1 %, розчин бішофіту з масовою часткою  $MgCl_2$  24 % та КІ-1М 0,1 %, розчин бішофіту з масовою часткою  $MgCl_2$  24 % та КАПБ 0,1 %) сприяла суттєвому збільшенню пропускної здатності реактора до моменту утворення в ньому гідратної пробки та зниженню температури гідратовідкладення на 6 °С. Отримані результати свідчать не про уповільнення гідратоутворення, а про зменшення швидкості гідратовідкладення. Пористі гідрати, утворені в присутності ПАР, є зародками процесу гідратоутворення. Їх виносить потік газу. Це й зумовлює видиме зниження температури гідратоутворення.

Тип формування гідратів у присутності ПАР повністю відрізнявся від контрольного дослідів. Так, у присутності ПАР гідрат формувалася на поверхні розчину та на стінках реактора (рис. 3.3). У контрольному досліді з дистильованою водою гідрат утворювався як суцільне тіло в усьому об'ємі реактора, заповненого рідиною. Аналогічний гідрат отримали з бішофіту.

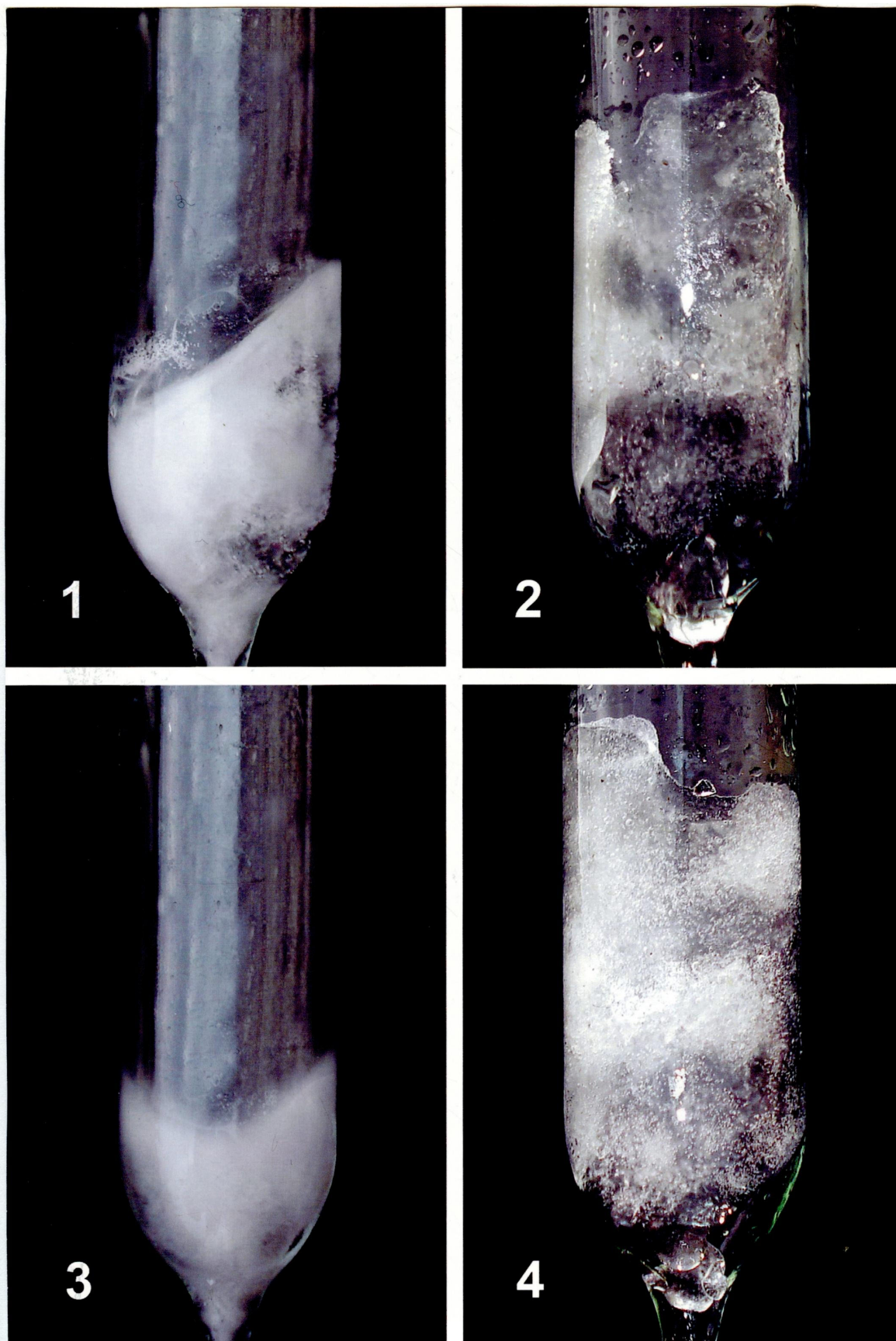


Рис. 3.3. Гідрат у системі ПАР – бішофіт/вода – пропан, отриманий із:

- 1 – води;
- 2 – водного розчину з масовою часткою ПАР 0,1%;
- 3 – розчину бішофіту з масовою часткою  $MgCl_2$  24 %;
- 4 – розчину бішофіту з масовою часткою  $MgCl_2$  24 % та ПАР 0,1 %.

У випадку гідратоутворення у присутності ПАР основний ріст гідратів спостерігався на стінках реактора. При цьому міжфазна поверхня вода – газ залишалася вільною і не заростала гідратною кіркою, як це мало місце для гідратоутворення з чистої води без ПАР і з розчину бішофіту. Як правило, початок кристалізації був пов'язаний із випаданням гідратів у місцях контакту рідина – газ – бокова поверхня стінки реактора. Гідрати на стінках реактора кристалізувалися у вигляді окремих зерен, утворюючи відкриту пористу структуру. Фронт кристалізації поширювався вгору по стінках реактора (рис. 3.3 (2, 4)).

За останніми даними це відбувається через зміну механізму формування гідратів у присутності ПАР [98-99]. Під дією капілярних сил до фронту гідратоутворення з об'єму реактору мігрує рідина, що сприяє постійному оновленню міжфазної поверхні рідина – газ на фронті гідратоутворення.

Гідрати на стінці реактора являли собою крихку масу і зовні нагадували мокрий сніг. Ріст гідратів на стінках реактора супроводжувався зниженням рівня вільної води в реакторі. Знаючи площу поперечного перетину реактора  $S$  і вимірюючи величину зниження рівня води в реакторі  $\Delta h$ , можна визначити об'єм води, що перемістився на стінки реактора  $\Delta V = S \cdot \Delta h$ . Однак тільки частина цієї води бере участь в утворенні гідратів. Її можна розрахувати за кількістю газу, який витратився на гідратоутворення пропану, виходячи зі складу утворених гідратів  $C_3H_8 \cdot 17H_2O$ . Визначення фазового складу водногідратної маси на стінках реактора у початковий момент її утворення показало, що масова частка гідратів у ній становила лише 5-8 %, а решта припадає на рідину. До моменту переходу всього розчину з об'єму реактора на його стінки частка гідратів у крихкій масі становила 15 %. Адгезія таких гідратів до стінок реактора була незначною, та під час струшування реактора гідратна маса легко відокремлювалася від стінок. З переходом води в гідрат і зменшенням кількості рідини в гідратній масі сила її зчеплення зі стінками реактора

зростала. При цьому гідрати набували сніжно-білого кольору. Процес гідратоутворення завершувався повним перетворенням води (90-100 %) у гідрат.

Дані зарубіжних учених про вплив ПАР на гідратоутворення метану [175], етану [99], природного газу [176] дали змогу зробити висновок про те, що виявлені нами особливості утворення гідратів пропану в присутності ПАР мають загальний характер, і підтвердили правильність зробленого вибору на користь пропану для вивчення процесу гідратоутворення.

Таким чином, на основі експериментальних досліджень виявлена можливість використання сумішей термодинамічних і кінетичних інгібіторів гідратоутворення, що представляє практичну цінність для розробки технології антигідратного захисту газопромислового обладнання. Основою комплексного інгібітору за зниженням температури гідратоутворення обрали розчини бішофіту з масовою часткою  $MgCl_2$  24 %. До складу комплексного інгібітору на основі бішофіту як антиагломератного інгібітору гідратоутворення можуть входити катіоноактивна ПАР КІ-1М і амфотерна ПАР КАПБ, які дозволяють знизити температуру гідратовідкладення на 6 °С.

### **3.2. Лабораторні дослідження корозійної активності розчинів бішофіту та захисної дії поверхнево-активних речовин як інгібіторів корозії у його розчинах**

Експериментальна частина роботи з визначення корозійної активності бішофіту здійснена в кілька етапів.

На першому етапі проведені дослідження розчинів бішофіту різної концентрації з виявленням причин зростання швидкості корозії внаслідок зміни низки факторів (пункт 2.5.2):

- концентрації магній хлориду;

- температури;
- присутності агресивних компонентів ( $\text{CO}_2/\text{O}_2$ );
- часу експозиції металу;
- присутності конденсату.

На другому етапі досліджували поверхнево-активні речовини, застосування яких у розчині бішофіту дозволить вирішити проблему захисту всього промислового обладнання, починаючи з підземного обладнання і закінчуючи захистом установок комплексної підготовки газу.

**3.2.1. Лабораторні дослідження корозійної активності розчинів бішофіту.** Як відомо, під час промислового використання розчинів електrolітів важливе значення має вивчення корозійних властивостей реагентів. У зв'язку з цим проведені дослідження з визначення корозійної агресивності розчинів бішофіту в різних умовах.

Виміряні швидкості корозії розчинів бішофіту з масовою часткою  $\text{MgCl}_2$  20, 22, 24, 29 % залежно від температури в інтервалі 20-110 °С. Досліджено швидкості корозії в присутності вуглекислого газу і кисню, в присутності газового конденсату і без нього. Крім того, визначені закономірності зміни швидкості корозії розчинів бішофіту в часі.

Результати визначення швидкості корозії сталі Р-110 в досліджуваних розчинах бішофіту подані у додатку Б (таблиці Б.1, Б.2). Порівняння за методом Стьюдента значень швидкості корозії при різних значеннях температури або при різних значеннях вмісту бішофіту та за наявності і відсутності конденсату показало, що у відповідні часові моменти в усіх парах значень наявні вірогідні відмінності ( $p < 0,05$ ) як у середовищі з  $\text{CO}_2$ , так і у середовищі з  $\text{O}_2$ .

Із наведених у додатку Б даних випливає, що корозійна активність розчинів бішофіту у вуглекислотному середовищі вища, ніж у кисневому.

Середня швидкість корозії у вуглекислотному середовищі вища, ніж у кисневому в 1,29-1,55 рази без вуглеводневого конденсату; в 0,95-1,33 рази за наявності вуглеводневого конденсату.

Корозійна активність розчинів бішофіту обернено пропорційна їх концентрації. Швидкість корозії в бішофіті зі зменшенням концентрації від 29 до 20 % у вуглекислотному середовищі зростає в 2,10 рази, в кисневому середовищі – в 1,85-2,05 рази.

Зі зростанням температури від 20 до 110°C швидкість корозії збільшується як у присутності вуглекислого газу, так і в присутності кисню. Швидкість корозії сталі з підвищенням температури від 20 до 110 °C зростає в кисневому середовищі у 2,94-3,37 рази, у вуглекислотному – в 4,05-4,11 рази. Закономірність зміни швидкості корозії вказують на уповільнення корозії у часі, вочевидь, через утворення захисної плівки на поверхні металу.

У наступній серії експериментів разом із розчинами бішофіту в установку вводили конденсат, об'ємна частка якого у розчині становила 25 %. В досліджуваному інтервалі температур завжди формувалась нестійка однорідна емульсія типу «масло у воді». Парне порівняння і середніх, і індивідуальних швидкостей корозії як у кисневому, так і у вуглекислотному середовищах у присутності конденсату та без нього показало наявність вірогідної різниці ( $p < 0,001$ ). У середовищі  $O_2$  за наявності газового конденсату швидкість корозії зменшується в 1,24 рази, у середовищі  $CO_2$  – у 1,53 рази.

Підбір параметрів апроксимаційного поліноміального рівняння здійснювали, використовуючи метод найменших квадратів.

Першим етапом був підбір апроксимаційних поліноміальних рівнянь третього порядку (рівняння 3.2):

$$y = a + b_1x_1 + b_2x_1^2 + b_3x_1^3 + c_1x_2 + c_2x_2^2 + c_3x_2^3 + d_1x_3 + d_2x_3^2 + d_3x_3^3, \quad (3.2)$$

де  $y$  – швидкість корозії,  $г/(м^2 \cdot год)$ ;

$a, b_1, b_2, b_3, c_1, c_2, c_3, d_1, d_2, d_3$  – константи;

$x_1$  – час корозії, год;

$x_2$  – температура, °C;

$x_3$  – масова частка  $MgCl_2$  у розчині бішофіту, %.

Параметри кожного рівняння підбирали окремо для середовища з  $O_2$  та  $CO_2$  за відсутності чи наявності конденсату.

Прогнозовані за рівнянням та експериментальні дані швидкості корозії мають високий ступінь кореляційного зв'язку ( $R=0,942-0,965$ ) і низьке значення залишкової помилки (таблиця 3.2). Як видно із таблиці 3.3, сталі коефіцієнти апроксимаційних поліноміальних рівнянь третього порядку залежності швидкості корозії в розчинах бішофіту в обох середовищах (кисневому та вуглекислотному) для температури (усі три члени  $c_1, c_2, c_3$ ), концентрації бішофіту (усі три члени  $d_1, d_2, d_3$ ) та вільний член ( $a$ ) визначаються ненадійно отримані показники вірогідності для коефіцієнтів рівняння значно перевищують рівень 0,05.

Таблиця 3.2

**Оцінка кореляційного зв'язку поліноміального рівняння  
третього порядку залежності швидкості корозії в розчинах бішофіту**

Середовище	R	R <sup>2</sup>	Пояснена дисперсія, %	Залишкова помилка	Ступенів свободи
$O_2$ без конденсату	0,951	0,9046	90,46	14,44	70
$O_2$ з конденсатом	0,942	0,8881	88,81	9,69	70
$CO_2$ без конденсату	0,964	0,9295	92,95	14,84	70
$CO_2$ з конденсатом	0,965	0,9310	93,10	6,23	70

Тому проводили підбір апроксимаційних поліноміальних рівнянь другого порядку (рівняння 3.3):

$$y = a + b_1 x_1 + b_2 x_1^2 + c_1 x_2 + c_2 x_2^2 + d_1 x_3 + d_2 x_3^2, \quad (3.3)$$

де  $y$  – швидкість корозії;

$a, b_1, b_2, c_1, c_2, d_1, d_2$  – константи, фактори ті ж самі.

Таблиця 3.3

Коефіцієнти та оцінка параметрів апроксимативного поліноміального рівняння третього порядку залежності швидкості корозії в розчинах бішофіту з масовою часткою  $MgCl_2$  20-29 % в інтервалі температур 20-110 °С

Параметр рівняння	Коефіцієнт рівняння									
	A <sub>0</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>
У середовищі, що містило O <sub>2</sub> , без конденсату										
Величина коефіцієнту	-9,471	-3,385	0,902	-0,069	0,034	<-0,001	<0,001	2,004	-0,094	0,001
p-рівень	0,883	<0,001	<0,001	<0,001	0,446	0,808	0,849	0,805	0,781	0,769
У середовищі, що містило O <sub>2</sub> , з конденсатом										
Величина коефіцієнту	13,746	-2,254	0,585	-0,044	0,017	<0,001	<0,001	-1,019	0,031	<-0,001
p-рівень	0,793	<0,001	<0,001	<0,001	0,647	0,994	0,966	0,878	0,912	0,931
У середовищі, що містило CO <sub>2</sub> , без конденсату										
Величина коефіцієнту	29,423	-1,841	0,441	-0,032	0,041	<-0,001	<0,001	-2,606	0,083	<-0,001
p-рівень	0,651	<0,001	0,009	0,029	0,366	0,956	0,992	0,751	0,809	0,845
У середовищі, що містило CO <sub>2</sub> , з конденсатом										
Величина коефіцієнту	27,005	-1,214	0,291	-0,021	0,030	<-0,001	<0,001	-2,693	0,096	-0,002
p-рівень	0,522	<0,001	0,008	0,026	0,308	0,864	0,895	0,614	0,668	0,703



Використання поліному другого порядку дало подібний результат. Як видно з таблиці 3.4, сталі коефіцієнти апроксимаційних поліноміальних рівнянь другого порядку ненадійно визначаються у кисневому середовищі для температури (коефіцієнт  $c_2$ ) та концентрації бішофіту (коефіцієнти  $d_1$ ,  $d_2$ ), у вуглекислотному середовищі – для температури (коефіцієнт  $c_2$ ), отримані показники вірогідності значно перевищують рівень 0,05. Прогнозовані за рівнянням та експериментальні дані швидкості корозії мають високий ступінь кореляційного зв'язку ( $R=0,930-0,962$ ) і низьке значення залишкової помилки (таблиця 3.5).

Таблиця 3.4

**Коефіцієнти та оцінка параметрів апроксимаційного  
поліноміального рівняння другого порядку залежності швидкості  
корозії в розчинах бішофіту**

Параметр рівняння	Коефіцієнт рівняння						
	$A_0$	$B_1$	$B_2$	$C_1$	$C_2$	$D_1$	$D_2$
У середовищі, що містило $O_2$ , без конденсату							
Величина коеф.	8,347	-1,413	0,124	0,025	<-0,001	-0,374	0,005
p-рівень	0,041	<0,001	<0,001	0,002	0,494	0,259	0,433
У середовищі, що містило $O_2$ , з конденсатом							
Величина коеф.	8,529	-0,986	0,085	0,018	<-0,001	-0,446	0,007
p-рівень	0,008	<0,001	<0,001	0,004	0,644	0,086	0,188
У середовищі, що містило $CO_2$ , без конденсату							
Величина коеф.	16,234	-0,914	0,076	0,040	<-0,001	-0,996	0,016
p-рівень	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,519	0,001	0,010
У середовищі, що містило $CO_2$ , з конденсатом							
Величина коеф.	10,689	-0,604	0,050	0,026	<-0,001	-0,660	0,011
p-рівень	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,578	0,001	0,008

**Оцінка кореляційного зв'язку поліноміального рівняння  
другого порядку залежності швидкості корозії в розчинах бішофіту**

Середовище	R	R <sup>2</sup>	Пояснена дисперсія, %	Залишкова помилка	Ступенів свободи
O <sub>2</sub> без конденсату	0,934	0,8730	87,30	19,24	73
O <sub>2</sub> з конденсатом	0,930	0,8653	86,53	11,66	73
CO <sub>2</sub> без конденсату	0,961	0,9245	92,45	15,90	73
CO <sub>2</sub> з конденсатом	0,962	0,9257	92,57	6,70	73

Результати досліджень свідчать, що поліноміальні рівняння дають низький рівень надійності параметрів. Тому ми намагалися підібрати більш адекватні рівняння, які краще описують експериментальні дані.

Аналіз експериментальних даних показав, що усі залежності мають нелінійний характер. Пошук нелінійних апроксимаційних рівнянь для оцінки характеру парних зв'язків проводили із використанням загальних нелінійних моделей.

Параметри отриманих залежностей виявилися різними, при цьому найкращі коефіцієнти кореляції в усіх випадках забезпечувала степенева залежність (рівняння виду  $y = b_0 \cdot x^{b_1}$ ) з різними коефіцієнтами  $b_0$  та  $b_1$ . Для побудови множинного регресійного рівняння використали комбінацію отриманих залежностей виду (рівняння 3.4):

$$y = b_0 \cdot x_1^{b_1} \cdot x_2^{b_2} \cdot x_3^{b_3}, \quad (3.4)$$

де  $y$  – швидкість корозії, г/(м<sup>2</sup>·год);

$x_1$  – час, год;

$x_2$  – температура, °С;

$x_3$  – масова частка MgCl<sub>2</sub> у розчині бішофіту, %.

Підбір коефіцієнтів множинної кореляції проводили квази-Ньютонівським методом з критерієм конвергенції 0,0001. У результаті пошуку коефіцієнтів рівняння множинної нелінійної регресії отримали ряд

залежностей. Співставлення отриманих залежностей показало, що існує також залежність коефіцієнту  $b_2$  (температурної залежності) від концентрації бішофіту. Це урахували введенням у регресійне рівняння додаткової поправки, і заключні рівняння отримали такий вигляд:

$$y = b_0 \cdot x_1^{b_1+b_4 \cdot C} \cdot x_2^{b_2} \cdot x_3^{b_3} \quad (3.5)$$

Як показало дослідження, округлення коефіцієнтів  $b_1, b_2, b_3, b_4$  не істотно впливає на результат. У рівняння підставляли округлені значення коефіцієнтів. Коефіцієнти кореляції отриманих залежностей з експериментальними даними перевищують 0,99 і мають показники надійності  $p < 0,001$ .

У середовищі  $O_2$  без конденсату рівняння має такий вигляд (комбінована апроксимаційна модель):

$$y = 17,16 \cdot x_1^{(-0,14-0,02 \cdot C)} \cdot x_2^{0,67} \cdot x_3^{-1,53} \quad (3.6)$$

Ступенів свободи – 75.

Коефіцієнт кореляції експериментальних та розрахункових даних  $R=0,999$ , коефіцієнт детермінації  $R^2=0,9986$ , частка поясненої дисперсії 99,86%, показник надійності коефіцієнта кореляції  $p < 0,001$ .

Залишкова сума квадратів: 0,146.

При аналізі даних отриманих у середовищі  $O_2$  з конденсатом поправка температурної залежності на концентрацію бішофіту виявилася неістотною. Надійний результат для опису швидкості корозії у цьому середовищі дало використання такої комбінованої апроксимаційної моделі:

$$y = 56,71 \cdot x_1^{-0,58} \cdot x_2^{0,63} \cdot x_3^{-1,93} \quad (3.7)$$

Ступенів свободи – 76.

Коефіцієнт кореляції експериментальних та розрахункових даних  $R=0,998$ , коефіцієнт детермінації  $R^2=0,9967$ , частка поясненої дисперсії 99,67%, показник надійності коефіцієнта кореляції  $p < 0,001$ .

Залишкова сума квадратів: 1,103.

У середовищі  $CO_2$  без конденсату надійний результат показало використання такої комбінованої апроксимаційної моделі:

$$y = 23,29 \cdot x_1^{(0,48-0,03 \cdot C)} \cdot x_2^{0,82} \cdot x_3^{-1,73} \quad (3.8)$$

Ступенів свободи – 75.

Коефіцієнт кореляції експериментальних та розрахункових даних  $R=0,999$ , коефіцієнт детермінації  $R^2=0,9978$ , частка поясненої дисперсії 99,78%, показник надійності коефіцієнта кореляції  $p<0,001$ .

Залишкова сума квадратів: 0,441.

У середовищі  $\text{CO}_2$  у присутності конденсату найбільш надійний результат дало використання комбінованої апроксимаційної моделі:

$$y = 14,98 \cdot x_1^{(0,36-0,03 \cdot C)} \cdot x_2^{0,83} \cdot x_3^{(-1,73)} \quad (3.9)$$

Ступенів свободи – 75.

Коефіцієнт кореляції експериментальних та розрахункових даних  $R=0,999$ , коефіцієнт детермінації  $R^2=0,9992$ , частка поясненої дисперсії 99,92%, показник надійності коефіцієнта кореляції  $p<0,001$ .

Залишкова сума квадратів: 0,473.

На рис. 3.4-3.7 наведені розрахункові та експериментальні залежності швидкості корозії сталі у розчинах бішофіту з масовою часткою  $\text{MgCl}_2$  20-29 % в інтервалі температур 20-110 °C у кисневому та вуглекислотному середовищі за наявності вуглеводневого конденсату та без нього.

Отримані дані підтвердили, що при сумісній дії температури і  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  слід очікувати корозійної агресивності розчинів бішофіту. Корозійний процес за цих умов лімітується часом. Таке збільшення інтенсивності корозії вказує на необхідність застосування з бішофітом інгібіторів корозії, що дозволить сумістити антигідратний та антикорозійний захист газопромислового обладнання і, як наслідок, збільшити термін його використання та ступінь надійності газовидобування. На базі проведеного етапу дослідної роботи для подальших досліджень були обрані розчини бішофіту з масовою часткою  $\text{MgCl}_2$  24 %, оскільки вони мають достатні антигідратні властивості (підрозділ 3.1) у поєднанні з помірною корозійною агресивністю.

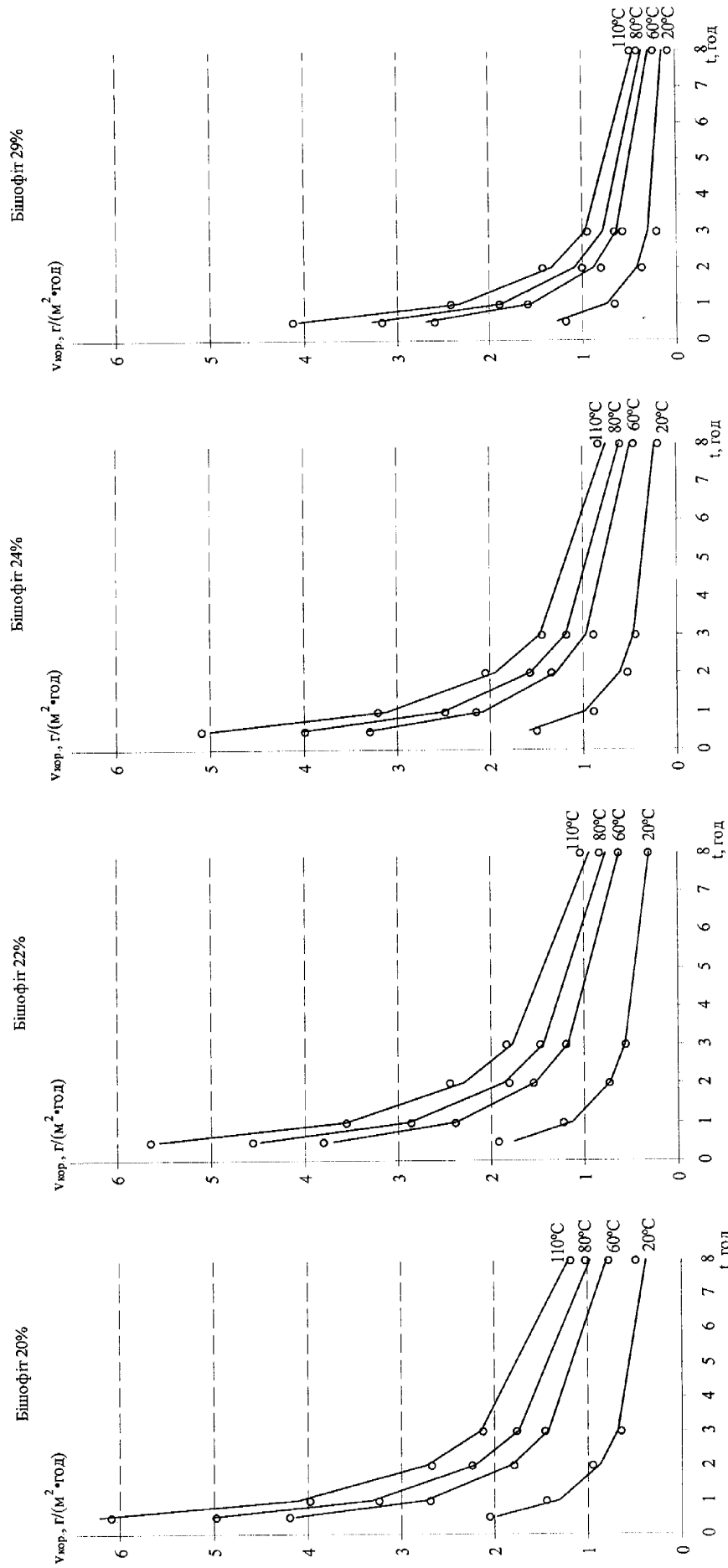


Рис. 3.4. Швидкість корозії сталі в розчинах бішофіту з масовою часткою  $MgCl_2$  20-29 % в інтервалі температур 20-110 °С у кисневому середовищі без вуглеводневого конденсату:

— розрахункові дані за формулою 3.6;

○ експериментальні дані.

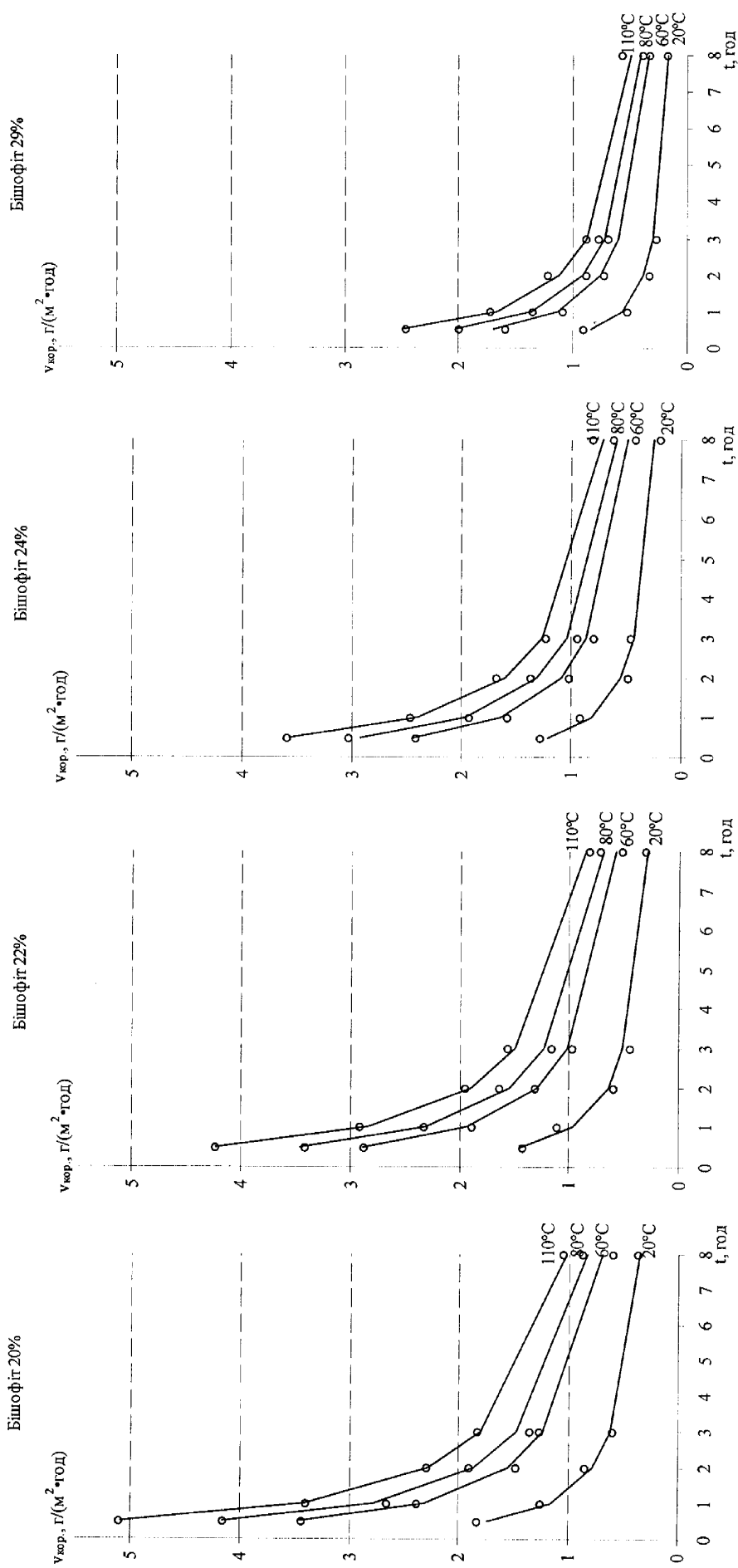


Рис. 3.5. Швидкість корозії сталі в розчинах бішофіту з масовою часткою  $MgCl_2$  20-29 % в інтервалі температур 20-110 °С у кисневому середовищі за наявності вуглеводневого конденсату:

— розрахункові дані за формулою 3.7;

○ експериментальні дані.

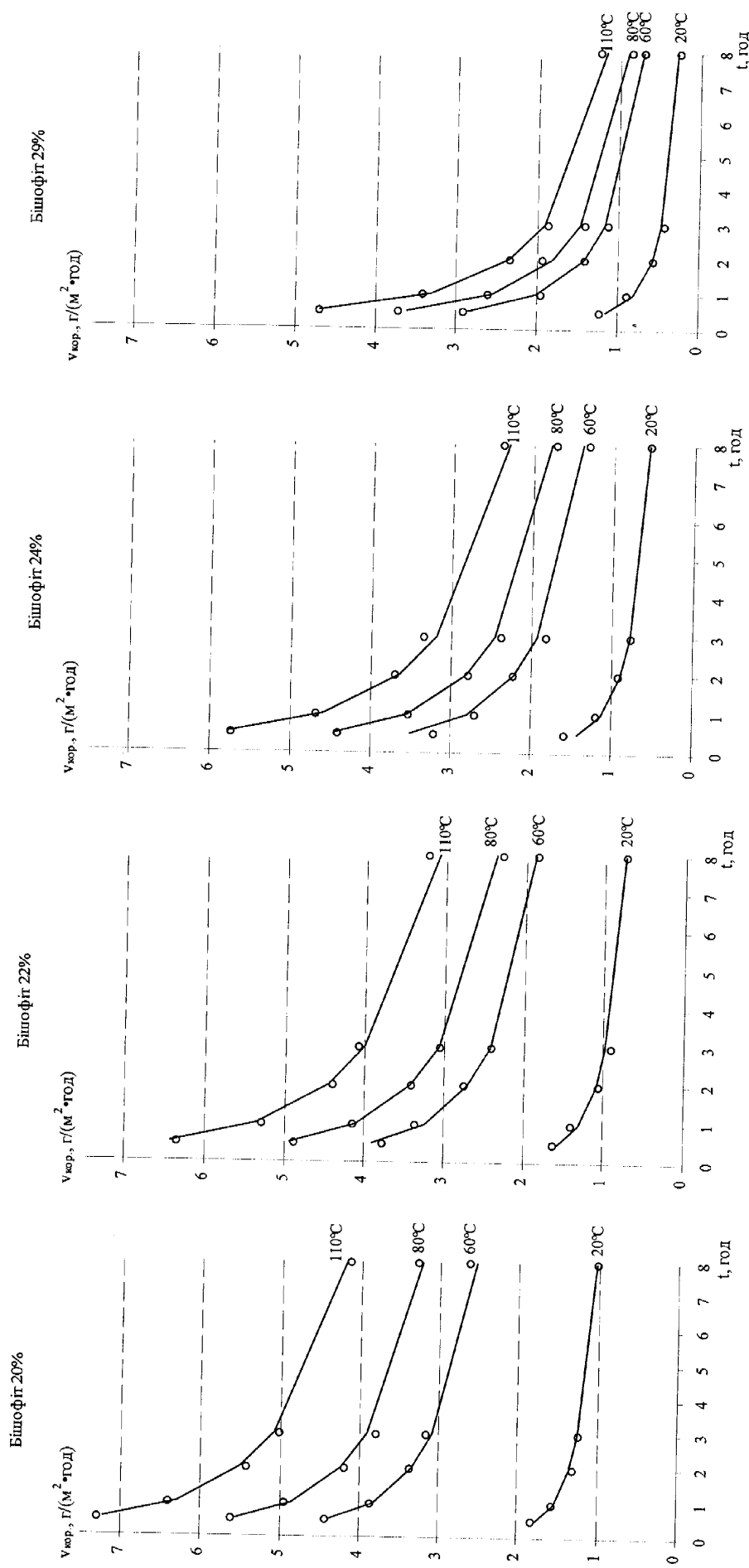


Рис. 3.6. Швидкість корозії сталі в розчинах бішофіту з масовою часткою  $\text{MgCl}_2$  20-29 % в інтервалі температур 20-110 °С у вуглекислотному середовищі без вуглеводневого конденсату:

— розрахункові дані за формулою 3.8;

○ експериментальні дані.

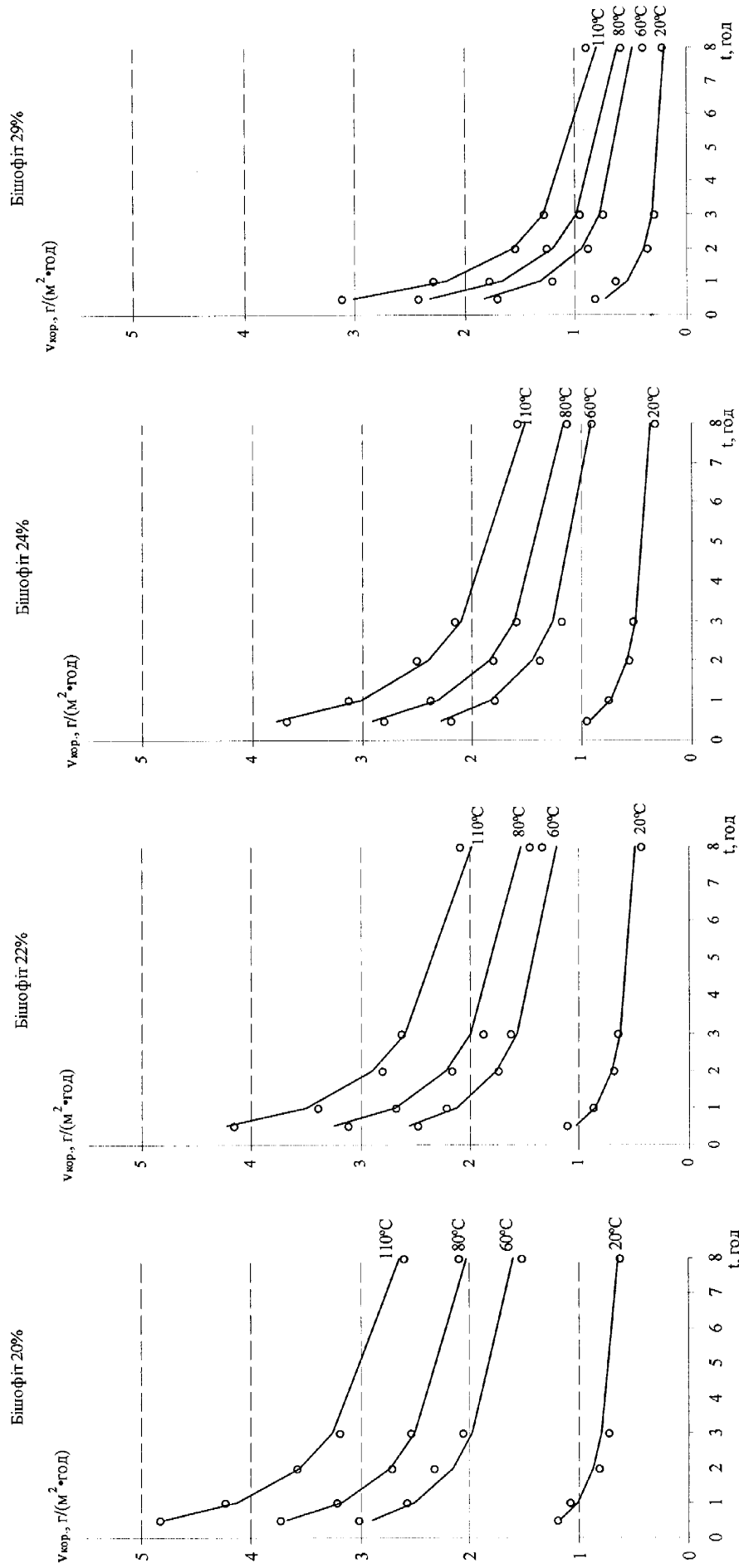


Рис. 3.7. Швидкість корозії сталі в розчинах бішофіту з масовою часткою  $\text{MgCl}_2$  20-29 % в інтервалі температур 20-110 °С у вуглекислотному середовищі за наявності вуглеводневого конденсату:

— розрахункові дані за формулою 3.9;

○ експериментальні дані.



**3.2.2. Вплив концентрації поверхнево-активних речовин на ефективність їх захисної дії в розчині бішофіту.** При виборі антикорозійного компоненту комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії були проведені дослідження поверхнево-активних речовин: КІ-1М, СРК, ЕМ, St, КАПБ. Захисні властивості цих речовин вивчалися в умовах, аналогічних реальним умовам експлуатації свердловин (пункт 2.5.3). Виходячи з цього, досліджено вплив поверхнево-активних речовин на швидкість корозії металічних пластинок із сталі Р-110 в кислому середовищі при температурі 80 °С.

Візуально оцінена розчинність реагентів у модельованому середовищі. Оцінювали здатність реагентів утворювати справжні або колоїдні розчини та їх стійкість. Усі реагенти добре розчиняються у водному розчині, що вказує на те, що застосування всіх реагентів можливе в промислових газопроводах, які транспортують обводнену продукцію за умови їх високих захисних властивостей.

Результати корозійних досліджень представлені в додатку В.

Отримані залежності швидкості корозії від концентрації, наведені на рис. 3.8, 3.9, дозволили виділити мінімальну необхідну концентрацію реагентів, для досліджуваних реагентів – 1-2 мг/дм<sup>3</sup>.

Парне порівняння швидкості корозії у середовищах CO<sub>2</sub> та O<sub>2</sub> показало, що швидкість корозії вірогідно відрізняється при наявності ПАР КІ-1М, St та СРК ( $p < 0,05$ ), при наявності реагентів ЕМ, КАПБ, КАПБ+10% КІ-1М швидкість корозії у різних середовищах вірогідно не відрізняється. Статистично доведено, що у середовищі CO<sub>2</sub> швидкість корозії відрізняється при наявності інгібіторів КІ-1М, St, СРК, КАПБ+10% КІ-1М ( $p < 0,005$ ), за виключенням ЕМ та КАПБ (де достовірної різниці не було  $p > 0,005$ ).

Аналогічний результат одержали внаслідок порівняння швидкостей корозії за наявності досліджуваних ПАР у середовищі O<sub>2</sub>.

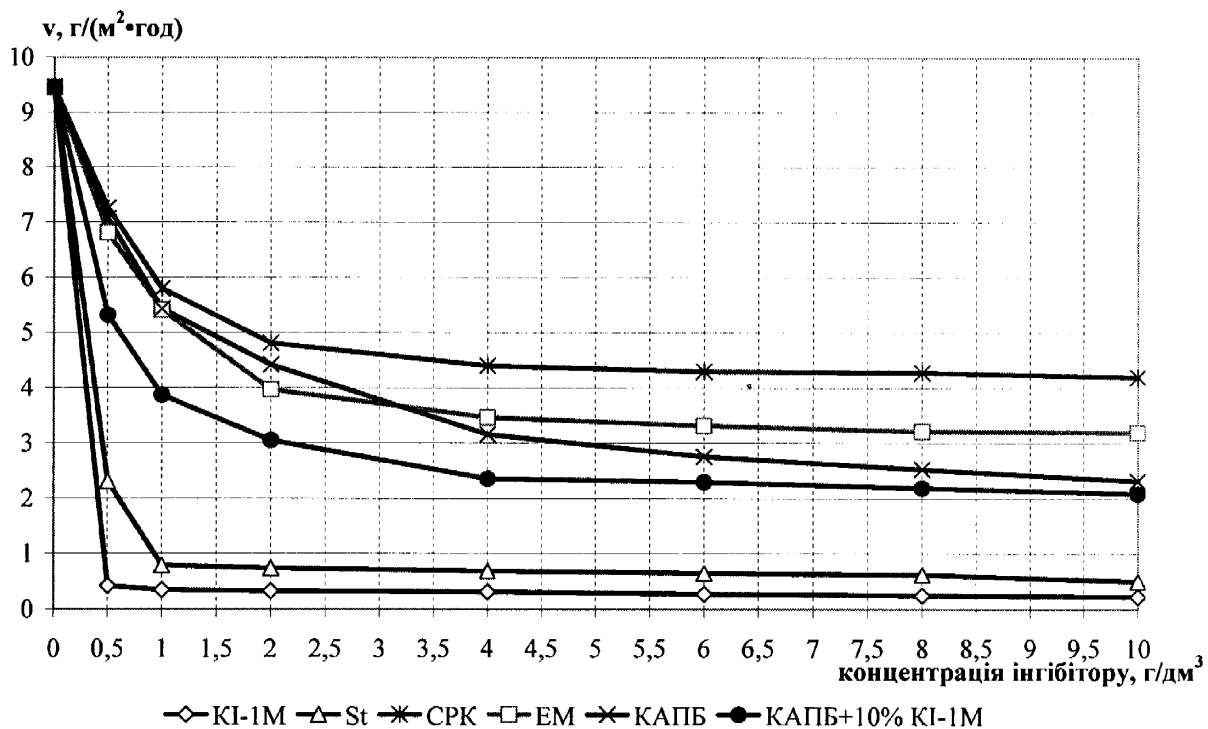


Рис. 3.8. Залежність швидкості корозії сталі від концентрації ПАР у розчині бішофіту ( $w_{\text{MgCl}_2} = 24\%$ ) ( $T=80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 0,1\text{ МПа}$ ,  $t = 2\text{ год}$ ).

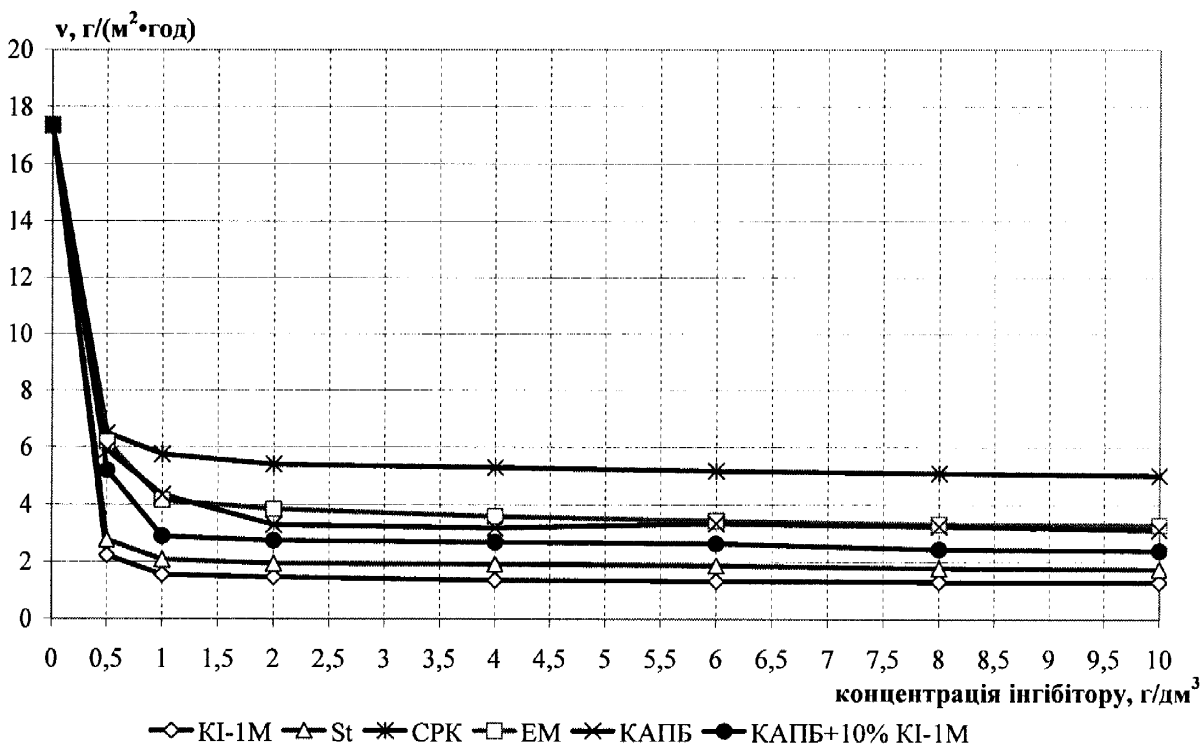


Рис. 3.9. Залежність швидкості корозії сталі від концентрації ПАР у розчині бішофіту ( $w_{\text{MgCl}_2} = 24\%$ ) ( $T=80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0,1\text{ МПа}$ ,  $t = 2\text{ год}$ ).

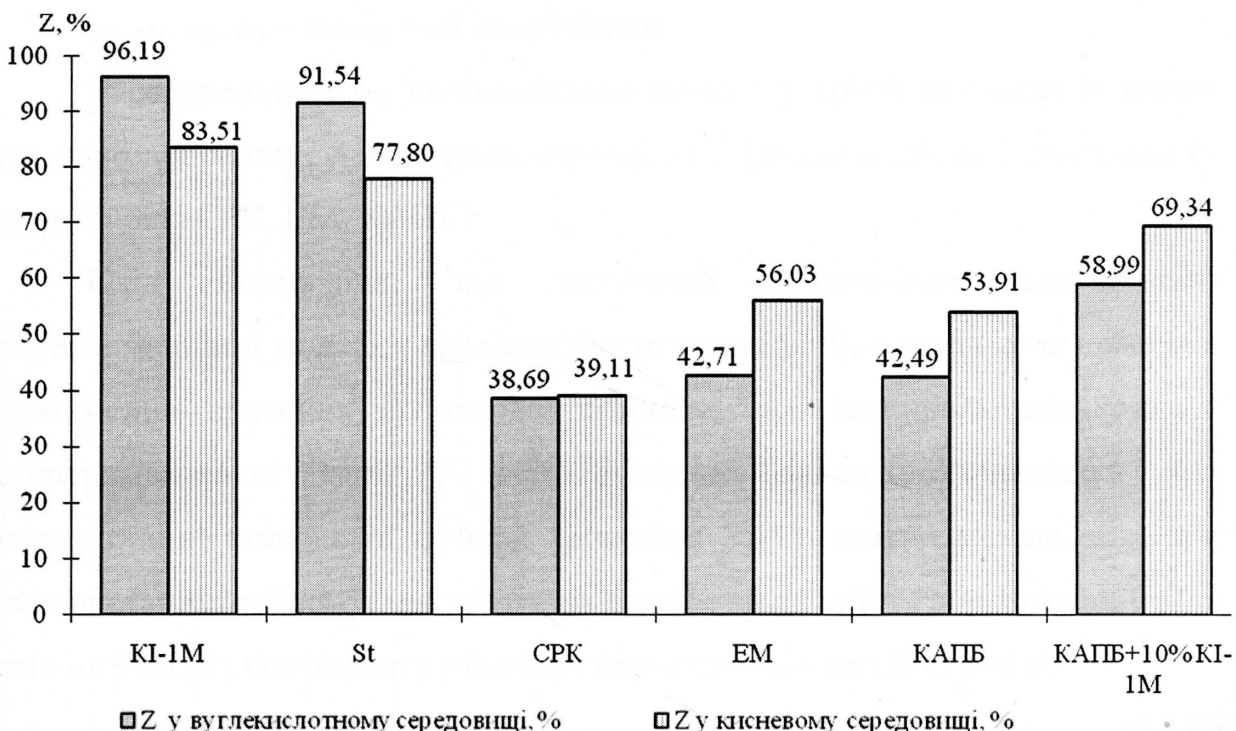


Рис. 3.10. Ступінь захисту ПАР у розчині бішофіту ( $w_{\text{MgCl}_2} = 24\%$ ) ( $P_{\text{CO}_2/\text{O}_2} = 0,1$  МПа,  $T = 80$  °С,  $t = 2$  год,  $3$  г/дм<sup>3</sup>  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , концентрація інгібіторів  $1$  г/дм<sup>3</sup>, об'ємна частка конденсату  $25$  %).

Найвищий інгібіторний ефект при вмісті реагентів у розчині  $1$  г/дм<sup>3</sup> виявили ПАР KI-1M, St, відповідно  $83,51$ - $96,19$  % і  $77,80$ - $91,54$  % (рис. 3.10). Решта реагентів мають менший ступінь захисту при відповідній концентрації.

Внаслідок математичної обробки даних підібрали поліноміальні та степеневі математичні моделі. У середовищі з  $\text{O}_2$  поліноміальні рівняння (формула 3.10) дають низький рівень надійності параметрів (додаток Д), отримані показники вірогідності для коефіцієнтів значно перевищують рівень  $0,05$ :

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3, \quad (3.10)$$

де  $y$  – швидкість корозії, г/(м<sup>2</sup>·год);

$x$  – концентрація інгібітору, г/дм<sup>3</sup>;

$a_0, a_1, a_2, a_3$  – емпіричні коефіцієнти

У середовищі  $\text{CO}_2$  поліноміальна модель у трьох випадках із шести так само добре описує експериментальні дані (додаток Д), як і степенева (у присутності СРК, ЕМ, КАПБ):

Слід відзначити, що важливим показником адекватності апроксимаційної моделі, окрім коефіцієнту кореляції, є залишкова помилка. Чим менше значення залишкової помилки, тим точніше модель описує експериментальні дані. У всіх випадках залишкова помилка при використанні степеневої функції (рівняння 3.11) істотно менша, ніж при використанні поліному, що вказує на значно вищу якість апроксимації. Для всіх інгібіторів коефіцієнти рівняння визначаються надійно  $p < 0,05$ .

$$y = b_0 + (b_1 \cdot x + b_2)^{-3}, \quad (3.11)$$

де  $y$  – швидкість корозії,  $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ ;

$x$  – концентрація інгібітору,  $\text{г}/\text{дм}^3$ ;

$b_0, b_1, b_2$  – емпіричні коефіцієнти.

Коефіцієнти та оцінка параметрів нелінійного апроксимаційного рівняння наведені в таблиці 3.6,  $p < 0,05$ .

Таблиця 3.6

**Коефіцієнти та оцінка параметрів  
апроксимаційного рівняння 3.11**

ПАР	Коефіцієнти рівняння			Оцінка параметрів апроксимаційного рівняння			
	$b_0$	$b_1$	$b_2$	R	$R^2$	Пояснена дисперсія, %	Залишкова помилка
1	2	3	4	5	6	7	9
Для середовища $\text{O}_2$							
KI-1M	1,35	1,28	0,34	0,999	0,9997	99,97	0,01
St	1,85	1,24	0,40	0,999	0,9999	99,99	0,02

Продовж. табл. 3.6

1	2	3	4	5	6	7	9
СРК	5,21	0,93	0,43	0,999	0,9992	99,92	0,11
ЕМ	3,41	0,60	0,42	0,999	0,9992	99,92	0,13
КАПБ	3,21	0,60	0,41	0,999	0,9995	99,95	0,09
КАПБ + KI-1M	2,49	0,65	0,41	0,999	0,9985	99,85	0,28
Для середовища CO <sub>2</sub>							
KI-1M	0,28	2,85	0,48	0,999	0,9999	99,99	0,01
St	0,57	0,74	0,48	0,999	0,9978	99,78	0,15
СРК	4,16	0,26	0,57	0,999	0,9971	99,71	0,07
ЕМ	3,14	0,24	0,54	0,999	0,9977	99,77	0,08
КАПБ	2,35	0,15	0,52	0,998	0,9965	99,65	0,16
КАПБ + KI-1M	2,20	0,32	0,52	0,999	0,9984	99,84	0,07

Таким чином, детальне вивчення антикорозійних властивостей досліджуваних поверхнево-активних речовин свідчить, що найбільш ефективним інгібітором корозії є KI-1M, який виявив найнижчу порівняно з іншими реагентами швидкість корозії сталі в системах бішофіт – низькомолекулярні карбонові кислоти – вуглекислий газ / кисень – вуглеводень із дозуванням 1 г/дм<sup>3</sup>.

Слід відмітити вплив досліджуваних ПАР на швидкість корозії сталі Р-110 та їх захисну дію у модельному середовищі пластових вод Північно-Східної України (розчин 0,5 М NaCl + 3г/л CH<sub>3</sub>COOH у дистильованій воді).

Всі досліджувані ПАР у модельному середовищі пластових вод проявляють захисну дію більше 90 % із дозуванням 1 г/дм<sup>3</sup> (рис. 3.11), що задовольняє вимоги нормативних документів до інгібіторів корозії та дозволяє рекомендувати їх до використання на газопромислових об'єктах.

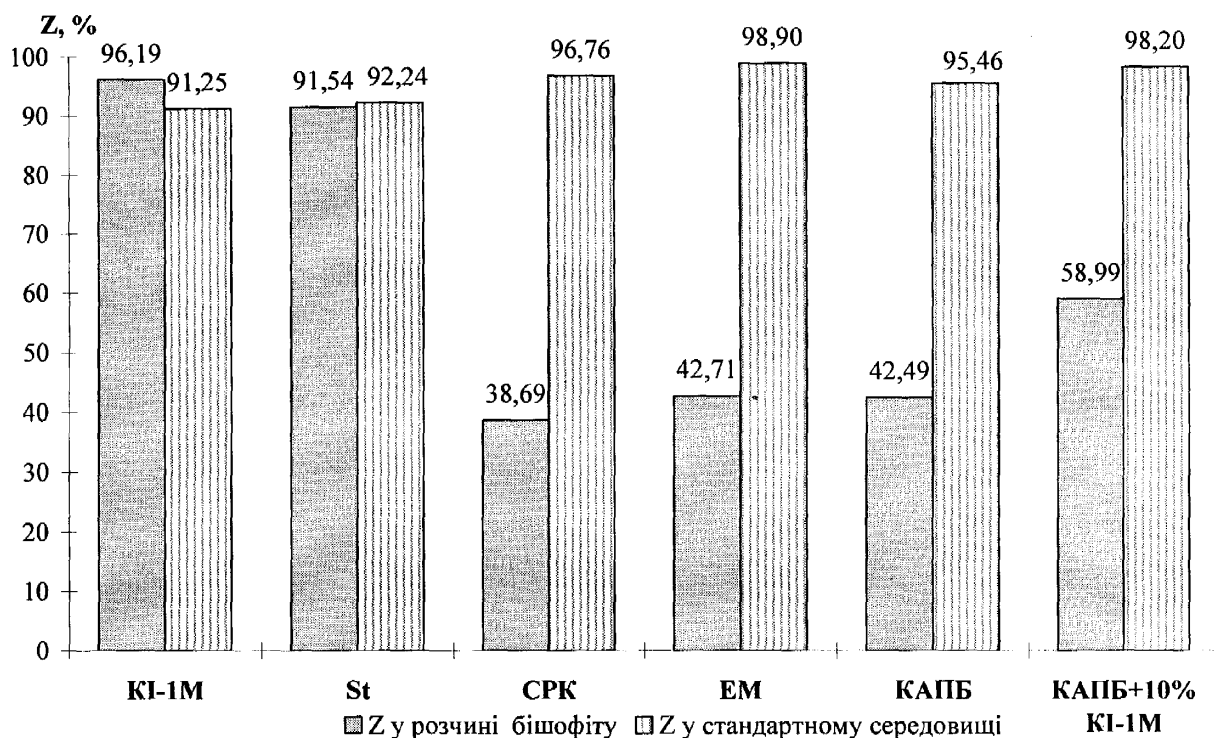
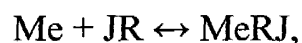


Рис. 3.11. Ступінь захисту від корозії в розчинах бішофіту і модельному середовищі пластової води Північно-Східної України з масовою часткою ПАР 0,1 % ( $t = 2$  год,  $T = 80$  °С,  $P_{\text{CO}_2} = 0,1$  МПа).

Захисні властивості ПАР у бішофітному середовищі в 1,01-2,50 раза мають меншу ефективність (рис. 3.11). Особливо відчутно знижують свою ефективність ПАР: СРК, ЕМ та КАПБ, у 2,45-2,50 раза. Реагент KI-1M у розчинах бішофіту практично не змінює свою ефективність (збільшує у 1,05 раза). Ступінь захисту більше 90 % виявлено в присутності поверхнево-активних речовин St та KI-1M.

Отримані значення швидкості корозії пояснюються тим, що поверхнево-активні речовини СРК, ЕМ і КАПБ, здатні до комплексоутворення з металами і частково витрачаються на утворення комплексних сполук з іонами магнію і кальцію, які присутні у розчині бішофіту:



де  $Me$  – сольватований іон металу;

$J$  – неорганічний іон поверхнево-активної речовини;

$R$  – вуглеводневий іон поверхнево-активної речовини.

Нітрогенвмісні ПАР KI-1M та St утворюють на поверхні металу плівку гідрофобного характеру, яка є бар'єром, що екранує на межі метал-агресивне середовище.

У переважній більшості ПАР є менш полярною речовиною, ніж компоненти об'ємної фази, або має малополярний радикал. Адсорбуючись, ПАР заміщує полярну поверхню, менш полярним прошарком, зрівнюючи різницю полярності фаз [136].

Ефективність комплексних інгібіторів по відношенню до модельного середовища пластових вод Північно-Східної України наведена на рисунку 3.12. Як видно з отриманих даних, розчин бішофіту гальмує процес вуглекислотної корозії. Всі досліджувані комплексні системи забезпечують ступінь захисту металу більше 90 °С.

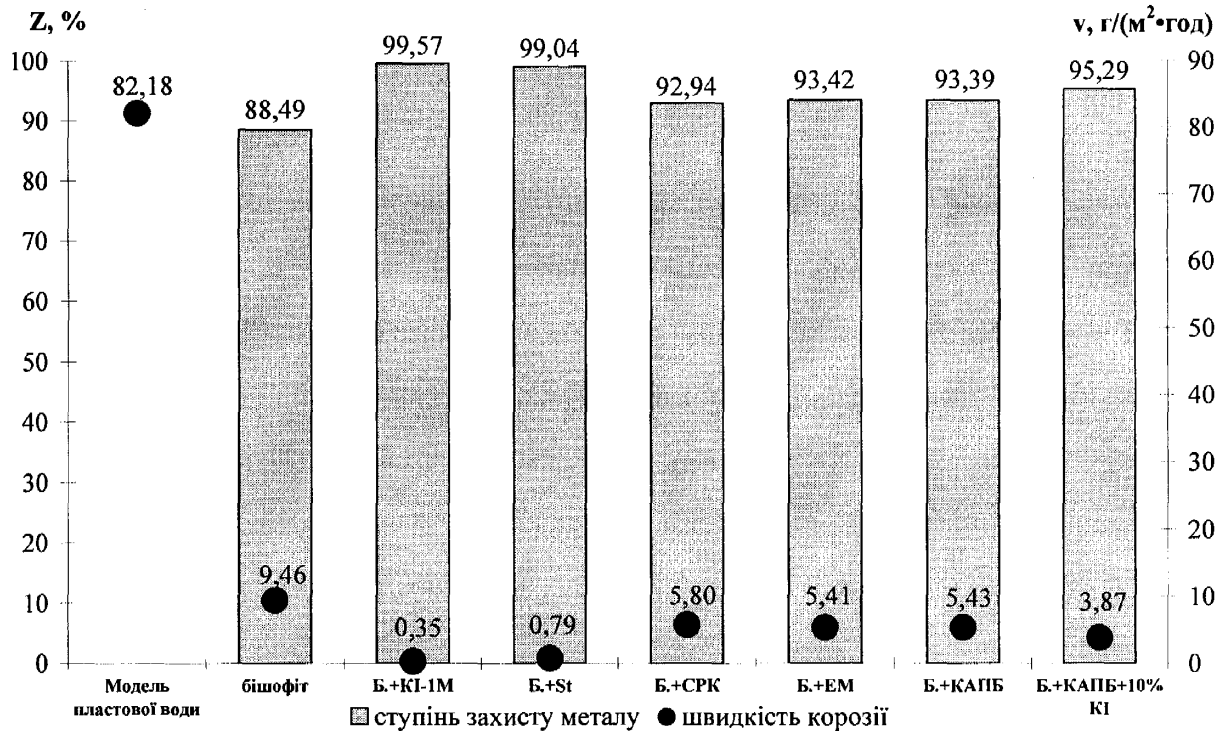


Рис. 3.12. Ступінь захисту від корозії сталі Р-110 у розчинах комплексних інгібіторів на основі бішофіту ( $t = 2$  год,  $T = 80$  °С,  $P_{CO_2} = 0,1$  МПа).

Таким чином, найбільш ефективним інгібітором корозії є комплексний інгібітор, що містить масову частку  $MgCl_2$  24 % та KI-1M 0,1 %, який виявив ступінь захисту металу 99,57 % по відношенню до модельного середовища пластових вод Північно-Східної України. Отже, застосування розчину бішофіту з масовою часткою  $MgCl_2$  24 % та добавкою інгібітору корозії KI-1M доцільне для промислових газопроводів.

### 3.3. Вибір стабілізатора іонів заліза

Під час видобування і підготовляння газу на Чутівському, Байрацькому, Східно-Полтавському, Сахалінському, Загорянському, Степнянському, Яблунівському, Котелевському, Тимофіївському, Юліївському, Кавердинському та інших родовищах виявлено, що пластова вода пересичена іонами заліза внаслідок інтенсивної корозії. Окиснення іонів заліза супроводжується утворенням завислих форм із поступовим осадженням у наземному обладнанні і апаратах установок з підготовки газу, що порушує їх роботу.

Як було зазначено в літературному огляді (підрозділ 1.2), для стабілізації іонів заліза та попередження осадовідкладень на практиці найчастіше використовують кислоти, а також комплекси. При виборі стабілізатора іонів заліза досліджено ряд сполук: хлоридна кислота  $HCl$ , оцтова кислота  $CH_3COOH$ , мурашина кислота  $HCOOH$ , лимонна кислота  $C_6H_8O_7$  – комплексоутворювач, щавлева кислота  $C_2H_4O_2$  – комплексоутворювач, сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА) – комплексон.

Основною реакцією, яка визначає корисний ефект від введення стабілізатора іонів заліза, є реакція зв'язування залізовмісних речовин реагентами.

Метою лабораторних експериментів було: відтворення умов суміщення розчинів бішофіту і пластових вод із вихідним високим вмістом



іонів заліза та оцінка стійкості розчинних форм заліза в присутності стабілізаторів.

У чистому бішофіті концентрація розчинного заліза вже першого дня зменшилась до  $0 \text{ мг/дм}^3$ , в присутності стабілізаторів концентрація іонів заліза різко зросла. Рівень концентрації, на якому відбулася стабілізація, перевищує вихідну концентрацію розчинного заліза ( $495,6 \text{ мг/дм}^3$ ) в бішофіті на  $14-65,2 \text{ мг/дм}^3$  в розчинах з різними стабілізаторами заліза. Збільшення концентрації розчинного заліза в дослідах із стабілізаторами, очевидно, пов'язано з відновленням іонів заліза, що знаходяться у вихідному розчині бішофіту в дисперсному стані.

Згідно з літературними даними [177], в дистильованій воді «напівокиснення» двовалентного заліза становить близько 4 хвилин. У розчинах бішофіту цей час виявився також дуже коротким – менше 1 доби. В подальшому протягом досліду (дослід тривав 1 місяць) концентрація розчинного заліза в пробах практично не змінювалася ( $\pm 1,2-2,5 \text{ мг/дм}^3$ ).

У результаті дослідження встановили, що найбільш ефективними реагентами є ЕДТА, щавлева та лимонна кислоти, які утворюють стійкі розчинні форми заліза, забезпечують ступінь утримування іонів заліза в розчинному стані  $92,6-98,4 \%$  протягом 30 діб (рис. 3.13). На підставі результатів розрахунку ефективної концентрації стабілізаторів, наведених на рис. 3.13, були виділені лимонна і щавлева кислоти, остільки на утримування однакової кількості іонів заліза потрібно лимонної кислоти в 1,68, а щавлевої кислоти – в 1,94 рази менше, ніж ЕДТА.

Для остаточного вибору проведені корозійні дослідження реагентів при температурі  $106^\circ\text{C}$ . У результаті дослідження отримані дані, що дозволили обрати стабілізатором іонів заліза для розчинів бішофіту лимонну кислоту, яка спричиняє в 1,81 рази меншу корозію, ніж щавлева кислота. Із наведених на рис. 3.14 даних випливає, що використання всіх стабілізаторів заліза має супроводжуватися додатковим введенням інгібітору корозії.

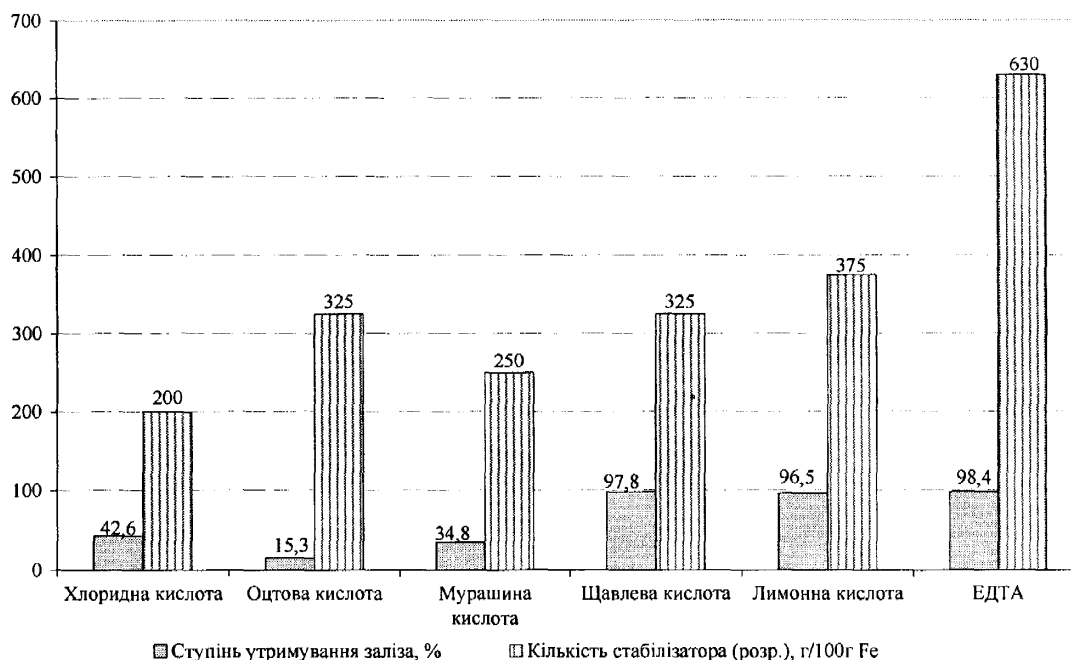


Рис. 3.13. Характеристики стабілізаторів іонів заліза.

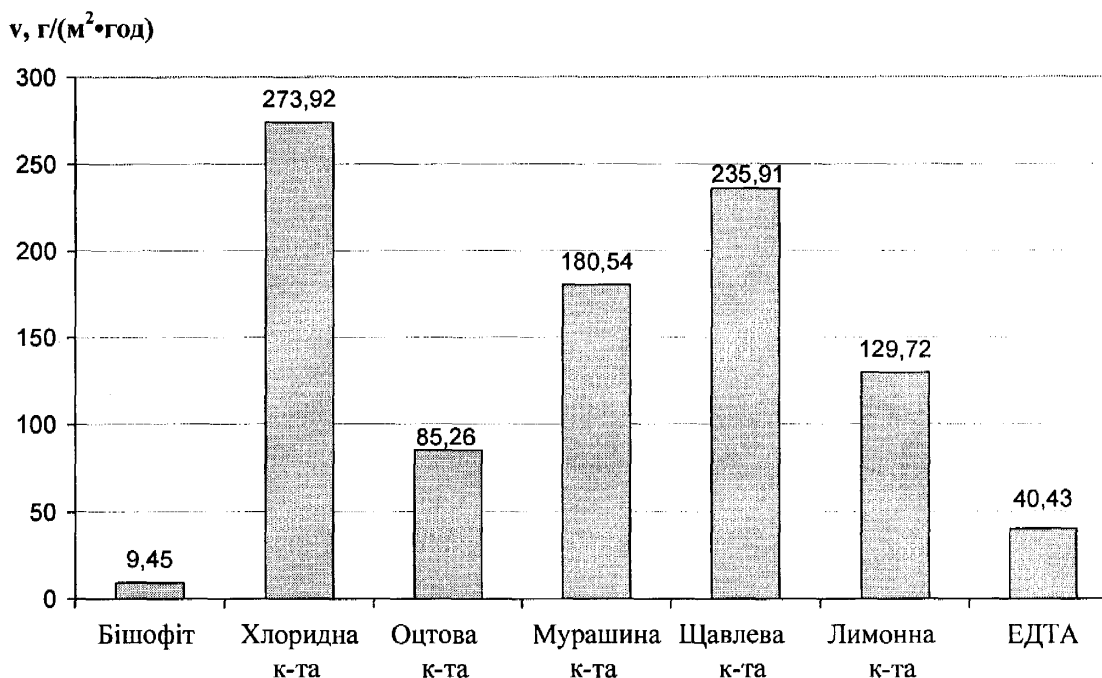


Рис. 3.14. Швидкість корозії сталі в розчині бішофіту (24 %  $MgCl_2$ ) в присутності стабілізаторів іонів заліза з масовою часткою 0,5 %.

Установлено, що лимонна кислота є ефективним стабілізатором іонів заліза – забезпечує ступінь утримування іонів заліза 96,5 % у розчині бішофіту з масовою часткою  $MgCl_2$  24 %, і рекомендована як складова комплексного інгібітору.

### 3.4. Дослідження впливу поверхнево-активних речовин і стабілізаторів іонів заліза на осадоутворення в розчині бішофіту при його знесульфатуванні

Негативний вплив на експлуатаційні властивості бішофіту здійснюють сульфат-іони. Внаслідок контакту неочищеного бішофітного розчину з пластовими водами хлоркальцієвого типу на стінках підземного обладнання свердловин, наземних комунікаціях і апаратах установок з підготовляння газу відкладаються сульфатовмісні солі [120, 150]. Правильний вибір технології підготовки бішофіту може забезпечити цілковите попередження відкладень гіпсу на всьому шляху руху продукції – від вибою до пунктів підготовляння газу, а також сприятиме збереженню ємнісних та фільтраційних характеристик колекторів.

Найбільш широко використовується хімічне очищення бішофіту від сульфат-іонів за допомогою осадження кальцій хлоридом з утворенням гіпсу [109, 178]. До переваг методу слід віднести його низьку вартість. Однак низький ступінь осадження сульфатів, чимала кількість побічних продуктів і, як наслідок, значні втрати інгібітору, довготривалість осадження через повільне розшарування твердої та рідкої фази, а також технологічні труднощі видалення осаду є основними причинами, що обмежують його використання на газопромислах.

Для вирішення цієї проблеми необхідне застосування каталізаторів осадження, що дають змогу одночасно здійснити швидке знесульфатування бішофіту та застерегти висолювання хлоридів. Досліджена кристалізація кальцій сульфату з водного розчину бішофіту з масовою часткою  $MgCl_2$  24 % в присутності поверхнево-активних речовин. Процеси кристалізації кальцій сульфату в присутності різних поверхнево-активних речовин суттєво відрізняються (рис. 3.15) [179].

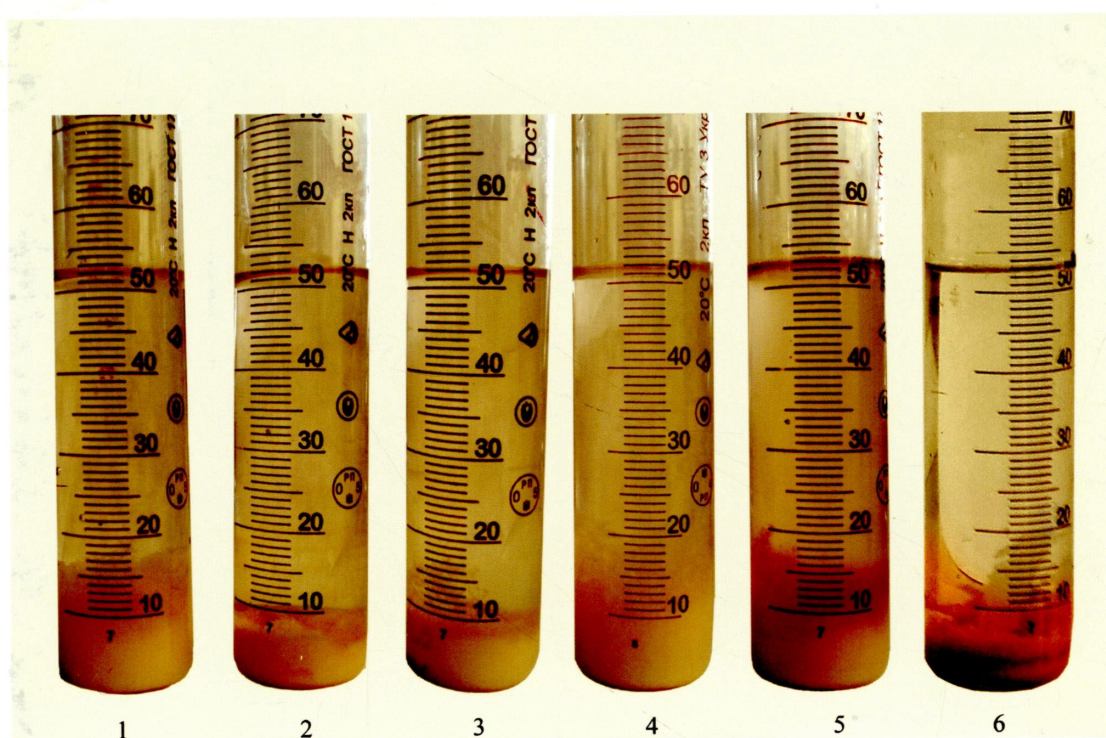
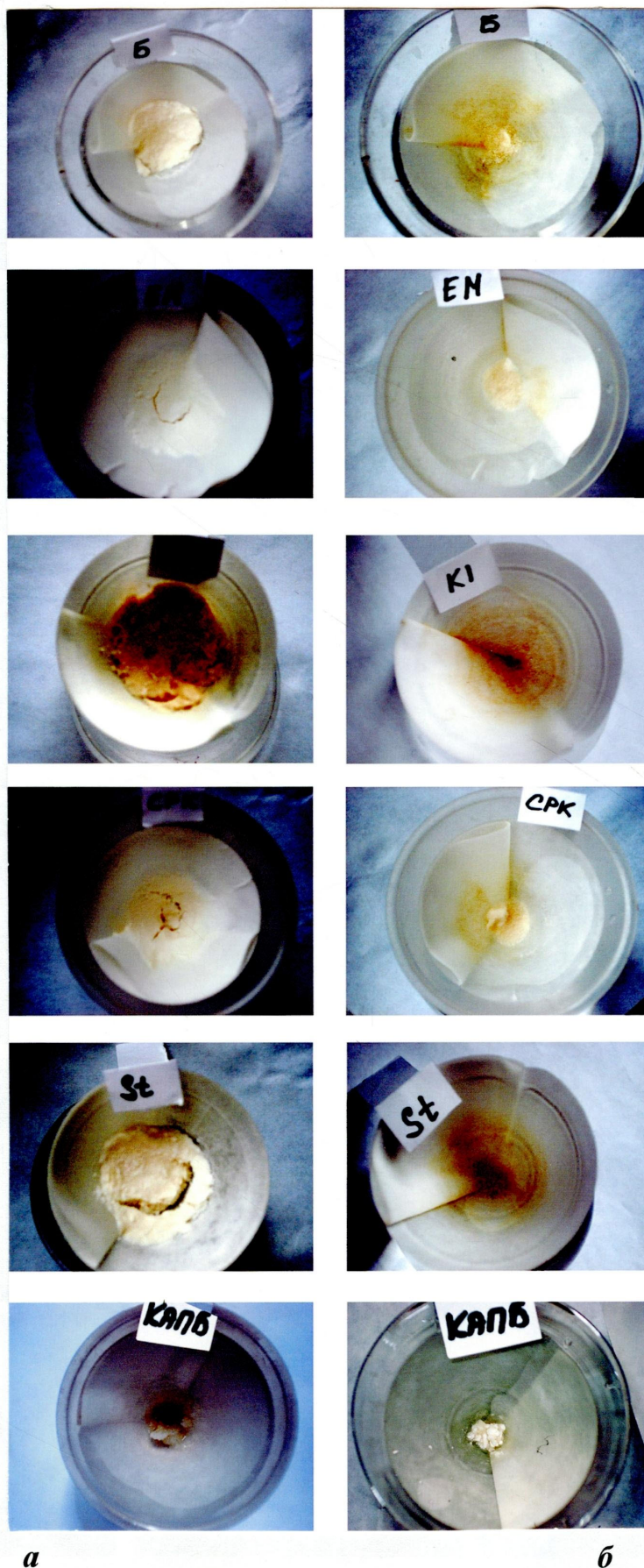


Рис. 3.15. Осадоутворення у розчині бішофіту з масовою часткою  $\text{MgCl}_2$  24 % при знесульфатуванні у присутності ПАР, масова частка яких становить 0,1 %:

- 1 – без ПАР;
- 2 – ЕМ;
- 3 – СРК;
- 4 – St;
- 5 – КІ-1М;
- 6 – КАПБ.

На рис. 3.16 подані непромитий і промитий від хлоридів осад на фільтрі. Осади з добавкою амфотерних ПАР мають візуально менший порівняно з контрольним дослідом об'єм, а з добавкою катіонних ПАР – більш крихку структуру та крупні кристали.

Спостереження за отриманими кристалами під мікроскопом Olympus VX 41 (2005, Японія) зі збільшенням у 100 разів виявили відмінність в їх розмірах і формі (рис. 3.17).



*a* *б*  
 Рис. 3.16. Осади на фільтрі:  
*a* – непромитий;  
*б* – промитий від хлоридів.

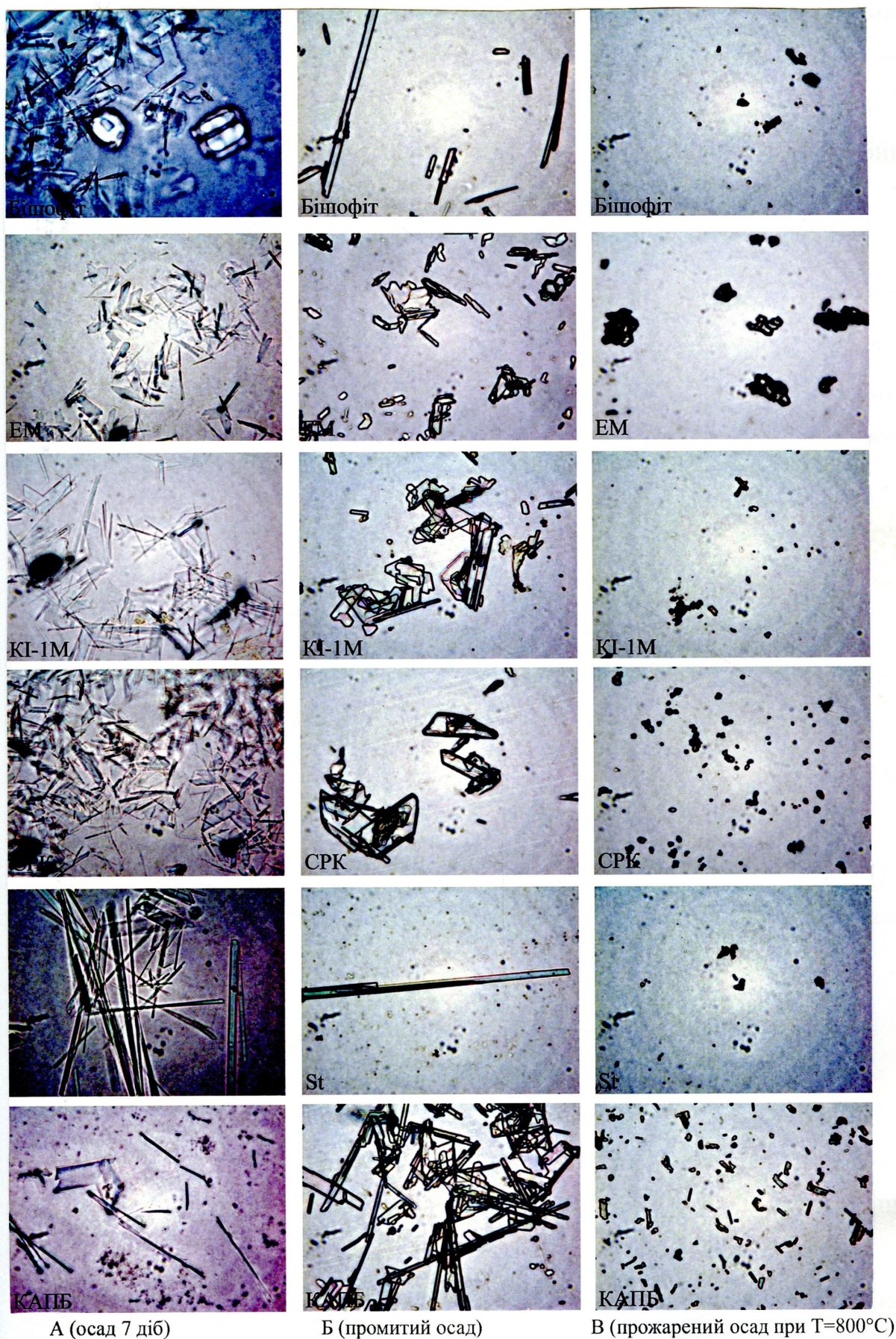


Рис. 3.17. Структура кристалів осаду (масова частка ПАР – 0,1 %).

У непромитому осаді, утвореному з чистого бішофіту, без додавання ПАР, формується група тісно розміщених кристалів різної форми. Додавання катіоноактивних ПАР (KI-1M, St) до вихідного розчину призводить до зменшення сторонніх утворень та випадання голкоподібних кристалів різної довжини.

Структура кристалів кальцій сульфату без додавання ПАР і з додаванням катіоноактивних ПАР приблизно однакова. Кристали мають голчасту форму і відрізняються довжиною. Однак додавання амфотерних ПАР (ЕМ і КАПБ) та катіонної ПАР СРК призводить до утворення більш крупних пластинчатих кристалів, діаметр і товщина яких значно зростають, а довжина зменшується.

Після прожарювання осаду при температурі 800 °С структура кристалів з різними добавками ПАР та контрольного досліду приблизно однакова.

Позитивний вплив добавок ПАР очевидний, остільки в присутності цих реагентів осад утворюється у вигляді тонкої дисперсії, яку легко, на відміну від аморфного осаду, видалити з ємності, де відбувається знесульфатування бішофіту.

Як видно з таблиці 3.7, ступінь осадження кальцій сульфату з водного розчину бішофіту з масовою часткою  $MgCl_2$  24 % у присутності поверхнево-активних речовин ( $w = 0,1$  %) зменшується в ряді:

КАПБ > ЕМ > СРК > St > KI-1M,

а об'єм осаду, навпаки, в цьому порядку зростає.

Результати дослідження показали, що надлишкове введення осаджувача  $CaCl_2$  більш, ніж у 4 рази в присутності всіх поверхнево-активних речовин призводить до зменшення ступеня осадження  $CaSO_4$ , при цьому об'єм осаду не змінюється.

Результати експериментів свідчать, що серед досліджених поверхнево-активних речовин ЕМ, КАПБ та СРК є ефективними каталізаторами осадження сульфатів та інгібіторами висолювання хлоридів.

**Вплив кількості осаджувача на ступінь осадження кальцій сульфату в присутності поверхнево-активних речовин(w=0,1%)**

Середовище	ПАР	Масова частка кальцій хлориду, %					
		1		6		10	
		Об'єм осадку, %	Ступінь осадження CaSO <sub>4</sub> , %	Об'єм осадку, %	Ступінь осадження CaSO <sub>4</sub> , %	Об'єм осадку, %	Ступінь осадження CaSO <sub>4</sub> , %
Розчин бішофіту (w(MgCl <sub>2</sub> )=24 %)	–	20,00	5,60	29,02	12,10	30,10	15,21
	KI-1M	16,92	1,60	23,07	3,60	24,60	2,66
	St	23,08	4,80	38,46	10,30	39,50	6,37
	СРК	3,08	19,96	13,84	48,20	15,20	49,54
	ЕМ	3,01	28,65	12,30	68,20	13,80	49,51
	КАПБ	1,50	40,31	3,08	88,96	3,90	62,34

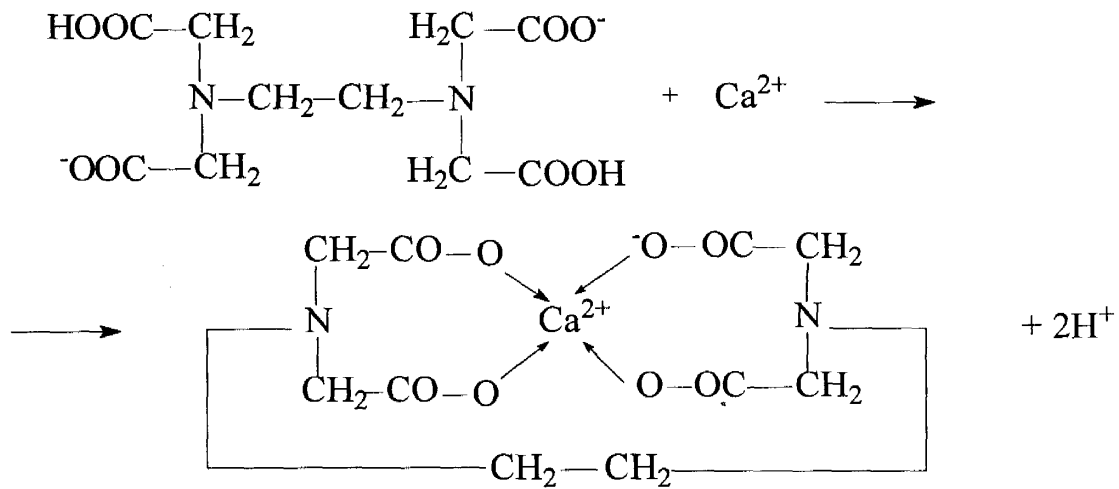
На практиці при підготовці бішофіту можлива наявність у розчині одночасно стабілізаторів іонів заліза та каталізаторів осадження, тому подальша робота спрямована на дослідження спільного впливу компонентів на осадження кальцій сульфату.

Аналіз результатів дослідів з впливу стабілізаторів іонів заліза на осадження сульфатів (таблиця 3.8) свідчить, що комплекси щавлева кислота та ЕДТА підвищують ступінь осадження CaSO<sub>4</sub> в 6,87-7,85 раза, хлоридна, оцтова, мурашина та лимонна кислоти практично не впливають на ступінь осадження CaSO<sub>4</sub>.

Характерно, що в присутності комплексонів об'єм осадку різко зменшується (рис. 3.18).

Це обумовлено тим, що щавлева кислота і ЕДТА утворюють стійкі комплекси з лужноземельними металами, більшу перевагу в комплексоутворенні має іон Ca<sup>2+</sup>, ніж іон Mg<sup>2+</sup>, в якого значення константи стійкості нижче [117]:



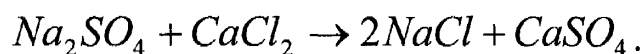


Таблиця 3.8

Ступінь осадження кальцій сульфату в присутності поверхнево-активних речовин та стабілізаторів іонів заліза,  $T = 20^\circ\text{C}$

Середовище	Стабілізатор іонів заліза ( $w = 0,5\%$ )	Ступінь осадження $\text{CaSO}_4$ , %					
		Поверхнево-активна речовина ( $w=0,1\%$ )					
		–	КІ-1М	St	СРК	ЕМ	КАПБ
Бішофіт ( $w(\text{MgCl}_2) = 24\%$ )	–	12,10	3,60	10,30	48,20	68,20	88,96
	Хлоридна к-та	12,00	2,30	8,40	7,80	8,30	8,50
	Оцтова к-та	11,30	3,20	9,60	7,90	9,30	9,60
	Мурашина к-та	10,80	2,50	8,35	7,81	8,29	8,75
	Лимонна к-та	11,20	4,50	11,20	20,21	55,52	78,91
	Щавлева к-та	83,09	70,85	78,67	68,60	88,95	97,62
	ЕДТА	94,94	30,50	75,29	76,35	98,56	99,69

Згідно з розрахунками внесена кількість ЕДТА зв'язує 1/25 частину іонів кальцію (1,5%). Як свідчать результати дослідів, цього достатньо, щоб знизити концентрацію  $\text{CaCl}_2$  нижче межі розчинності для системи  $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  [180]. Введення комплексонів у розчин кількістю, що здатна утримати 1,5%  $\text{CaCl}_2$ , пригнічує процес висолювання і сприяє протіканню реакції осадження:



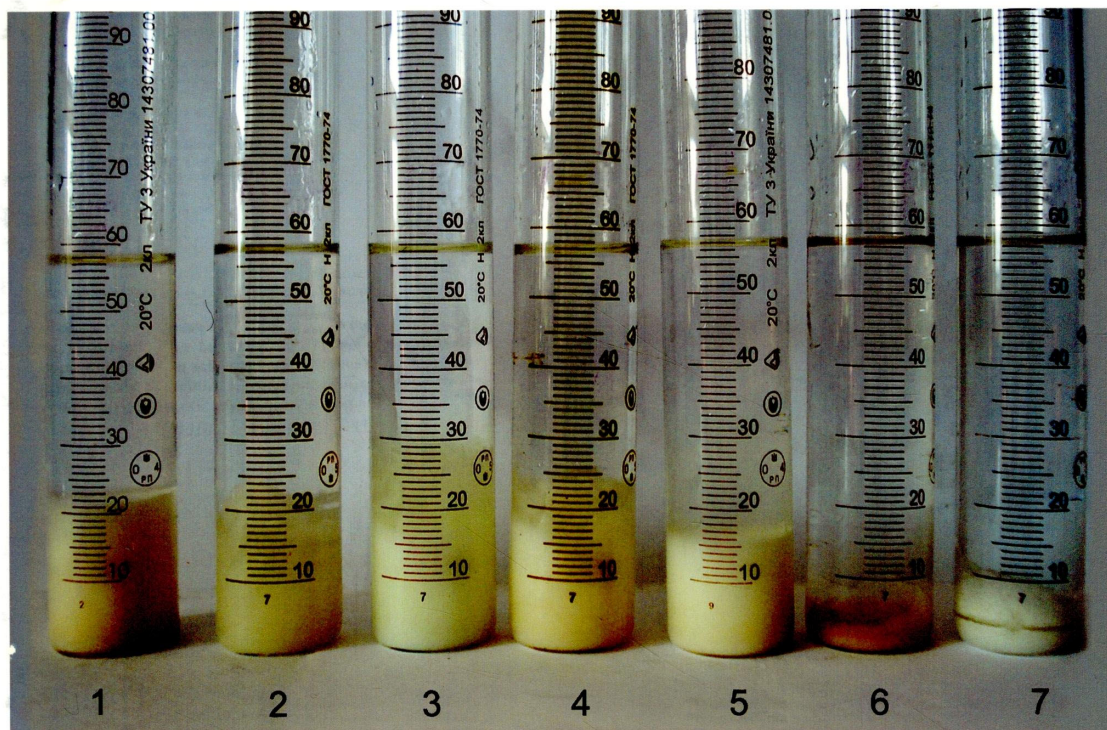


Рис. 3.18. Осадоутворення у розчині бішофіту з масовою часткою  $MgCl_2$  24 % при знесульфатуванні у присутності стабілізаторів заліза, масова частка яких у розчині становить 0,5 %:

- 1 – без стабілізатора;
- 2 – лимонна кислота;
- 3 – хлоридна кислота;
- 4 – оцтова кислота;
- 5 – мурашина кислота;
- 6 – щавлева кислота;
- 7 – ЕДТА.

Нижчий ступінь осадження в пробі з щавлевою кислотою зумовлений тим, що щавлева кислота зв'язує меншу кількість  $Ca^{2+}$ , ніж ЕДТА при однаковій концентрації.

Результати досліджень взаємного впливу стабілізаторів іонів заліза та поверхнево-активних речовин дозволили розкрити механізм дії останніх.

Аналізуючи дані, наведені в таблиці 3.8 (рис. 3.19), можна зробити висновок, що поверхнево-активні речовини ЕМ, СРК та КАПБ справляють комплексоутворюючу дію на іони лужноземельних металів.

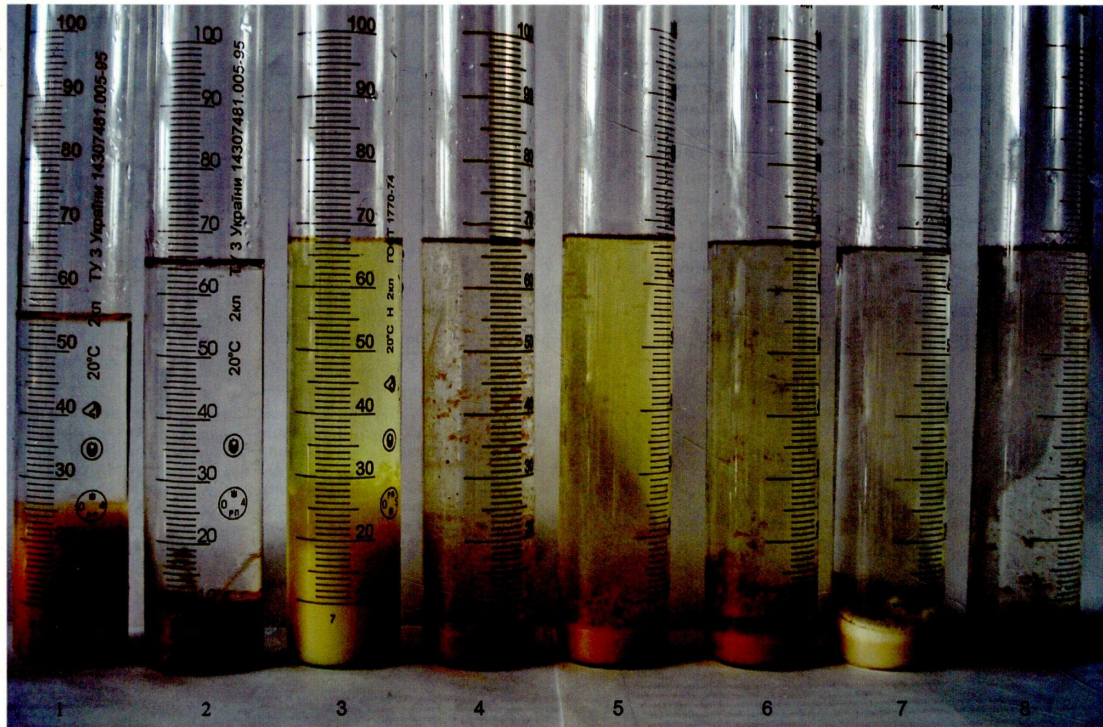


Рис. 3.19. Осадоутворення у розчині бішофіту ( $w_{\text{MgCl}_2} = 24\%$ ) при знесульфатуванні у присутності КАПБ ( $w=0,1\%$ ) і стабілізаторів іонів заліза ( $w=0,5\%$ ):

- 1 – без КАПБ і стабілізатора;
- 2 – без стабілізатора;
- 3– хлоридна кислота;
- 4 – оцтова кислота;
- 5 – мурашина кислота;
- 6 – лимонна кислота;
- 7 – щавлева кислота;
- 8 – КАПБ.

Це підтверджується тим фактом, що в присутності сильних кислот ступінь осадження кальцій сульфату різко зменшується, через руйнування комплексних сполук, перенасичення розчину  $\text{CaCl}_2$  та випадання хлоридів в осад. Хлоридна, мурашина та оцтова кислоти практично рівною мірою зменшують ступінь осадження  $\text{CaSO}_4$ , а саме в 6,10-10,47 раза, в присутності цих поверхнево-активних речовин. Часткове зменшення ступеня осадження  $\text{CaSO}_4$  (у 1,22-4,72 раза) спостерігається при використанні лимонної кислоти. Незначний вплив лимонної кислоти можна пояснити її слабкими кислотними властивостями. Ще одним підтвердженням комплексоутворюючої здатності СРК, ЕМ та КАПБ до  $\text{Ca}^{2+}$  є синергізм у сумішах цих поверхнево-активних речовин із комплексонами (щавлева кислота і ЕДТА), що виявляється в покращенні властивостей суміші, ніж у кожній ПАР окремо. Введення комплексону КАПБ у проби зі стабілізаторами іонів заліза зумовило зменшення об'єму осаду (рис. 3.19).

За результатами досліджень рекомендується використання поверхнево-активних речовин (КАПБ, СРК, ЕМ), здатних до комплексоутворення, як каталізаторів осадження сульфатів при знесульфатуванні бішофіту.

### **3.5 Розроблення рецептури комплексного інгібітору гідратоутворення і корозії OV-07 на основі бішофіту**

Задачею розроблення рецептури комплексного інгібітору гідратоутворення і корозії є досягнення необхідного зниження температури гідратоутворення та швидкості корозії газопромислового обладнання, що задовольняє попередження гідратоутворення та корозії під час видобування та підготовляння вуглеводневої сировини.

Основними критеріями вибору рецептури комплексного інгібітору гідратоутворення та корозії на основі бішофіту є: здатність знижувати рівноважну температуру гідратоутворення  $\Delta T > 25$ ; ступінь захисту від

корозії >90 % (ГОСТ 9.506-87); низька вартість; сумісність з пластовими водами; можливість регенерації інгібітору в промислових умовах з малими втратами; нетоксичність; вибухо- та пожежобезпечність.

На властивості комплексного інгібітору впливають такі чинники:

- масова частка  $MgCl_2$  у розчині бішофіту, %;
- масова частка інгібітору корозії, %;
- масова частка антиагломертаного інгібітору гідратоутворення, %;
- масова частка стабілізатора іонів заліза, %.

На підставі результатів поведених лабораторних досліджень (підрозділи 3.1-3.4) виділені компоненти комплексного інгібітору гідратоутворення та корозії, а саме (масова частка, %): розчин бішофіту 22-26 %, амфотерна ПАР КАПБ – 0,05-0,25 %, катіонна ПАР КІ-1М – 0,05-0,25 % та лимонна кислота – 0,1-0,9 %.

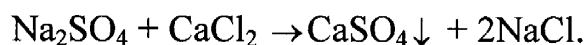
Розчин бішофіту є електролітом, який за рахунок іонів  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  і  $Cl^-$  притягують до себе диполі води. Взаємодія між диполями води і йонами інгібітору має електростатичний характер, вона більш сильна, ніж взаємодія між молекулами газу і води [5, 109]. Отримані залежності антигідратних властивостей розчинів бішофіту різної концентрації, наведені на рис. 3.2, дозволили обрати за зниженням температури гідратоутворення розчини з масовою часткою  $MgCl_2$  22-26 % як основу комплексного інгібітору, оскільки вони задовольняють вимоги до нього, поставлені у постановці задач за значенням  $\Delta T$  (25-34 °С) та вартістю (є дешевшими, ніж більш концентровані розчини). Крім того менша густина розчинів зумовлює менший порівняно з концентрованими розчинами мінімально необхідний дебіт газу, що забезпечить винесення рідини з вибою свердловини, та розширює межі використання бішофіту.

Катіонна поверхнево-активна речовина КІ-1М є інгібітором вуглекислотної корозії металу (рис. 3.8-3.9). Комплексний інгібітор – розчин бішофіту з масовою часткою  $MgCl_2$  24 % та КІ-1М 0,1 % виявив

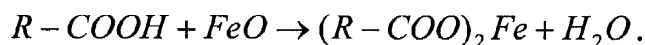
ступінь захисту металу 99,15 % по відношенню до модельного середовища пластових вод Північно-Східної України.

До складу комплексного інгібітору на основі бішофіту як антиагломератного інгібітору гідратуутворення введена амфотерна ПАР КАПБ (підрозділ 3.1).

Одночасно амфотерна поверхнево-активна речовина КАПБ є каталізатором осадження кальцій сульфату (підрозділ 3.4):



У підрозділі 3.3 встановлено, що лимонна кислота є ефективним стабілізатором іонів заліза – забезпечує ступінь утримування іонів заліза 96,5 % у розчині бішофіту з масовою часткою  $\text{MgCl}_2$  24 %, і рекомендована як складова комплексного інгібітору. Стабілізатор іонів заліза вводиться для утримання іонів заліза в розчині інгібітору, тобто попереджає їх окиснення та випадання у вигляді оксидів, для запобігання погіршення технологічних властивостей комплексного інгібітору. Процес утримування іонів заліза відбувається згідно реакції:



Умовні позначення рівнів чинників наведені в таблиці 3.9.

Таблиця 3.9

#### Умовні позначення рівнів чинників та їх інтервали варіації

Чинники	1	2	3	4	5	Інтервали варіації	Розмірність
$x_1$	22	23	24	25	26	1	%
$x_2$	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,05	%
$x_3$	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,05	%
$x_4$	0,1	0,2	0,5	0,6	0,9	0,1-0,2	%

Для вибору рецептури комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії обрані експериментальні склади інгібітору з різної концентрацією

компонентів (таблиця 3.10), ефективність яких порівнювали з прототипом комплексного інгібітору – інгібітором ІГК.

Таблиця 3.10

## Склади комплексного інгібітору

№ складу	Сполука	Масова частка, %
1	2	3
1	Магній хлорид	22
	КАПБ	0,05
	КІ-1М	0,05
	Лимонна кислота	0,1
	Вода	77,8
2	Магній хлорид	23
	КАПБ	0,1
	КІ-1М	0,1
	Лимонна кислота	0,2
	Вода	76,6
3	Магній хлорид	24
	КАПБ	0,15
	КІ-1М	0,15
	Лимонна кислота	0,5
	Вода	75,2
4	Магній хлорид	25,0
	КАПБ	0,20
	КІ-1М	0,20
	Лимонна кислота	0,7
	Вода	73,9
5	Магній хлорид	26
	КАПБ	0,25
	КІ-1М	0,25

1	2	3
	Лимонна кислота	0,9
	Вода	72,6
6	ІГК	
	Магній хлорид	24
	відходи марки «Соапстоку»	1,5
	Вода	74,5

Дослідження з визначення інгібуючої здатності складу щодо утворення газових гідратів проводили на лабораторній установці за методикою, яка описана у пункті 2.5.1.

Одержані результати досліджень (таблиця 3.11) свідчать про зниження температури гідратоутворення у присутності складу 2-4 більше на відміну від прототипу на 5,2-6,7 °С. Подальше підвищення концентрації розчину бішофіту та амфотерної поверхнево-активної речовини КАПБ у незначній мірі впливає на антигідратні властивості комплексного інгібітору, однак призводить до збільшення вартості інгібітору.

Таблиця 3.11

**Умови утворення гідратів пропану при їх інгібуванні складом інгібітору, який пропонується, і складом ІГК**

Склад	Рівноважна температура утворення гідратів, °С	Агрегатний стан гідрату
1	мінус 30,2	крихкий
2	мінус 33,3	крихкий
3	мінус 34,1	крихкий
4	мінус 34,8	крихкий
5	мінус 35,0	крихкий
ІГК	мінус 28,1	суцільний



Швидкість корозії та ступінь захисту розробленого складу інгібітору наведені в таблиці 3.12. Захисну дію інгібіторів оцінювали за шкалою, яка наведена в ГОСТ 9.505-86.

Таблиця 3.12

**Швидкість корозії сталі при дії інгібуючих складів**  
( $P_{CO_2} = 0,1$  МПа,  $T = 80$  °С,  $t = 2$  год, турбулентний режим)

Склад	Швидкість корозії, г/(м <sup>2</sup> ·год)	Ступінь захисту, %	Оцінка захисної дії інгібіторів корозії
1	1,98	97,59	добра
2	0,71	99,14	добра
3	0,68	99,17	добра
4	0,66	99,2	добра
5	0,65	99,21	добра
ІГК	3,90	95,25	задовільна

Результати досліджень показують, що склади 2-4, що відповідає масовій частці інгібітору корозії 0,1-0,2 % (катионної ПАР КІ-1М) має достатній ступінь захисту металу (ГОСТ 9.505-86). Подальше підвищення концентрації ПАР не суттєво впливає на ефективність захисної дії, але призводить до підвищення вартості інгібітору.

Досліджено вплив стабілізатору іонів заліза на утримання іонів заліза в розчиненому стані у розчині інгібітору. В розчин інгібітору додатково вводили надлишок іонів заліза та перекис водню, суміш кип'ятили протягом 1 год кожної доби. Вміст іонів заліза у розчині визначали через 7 діб колориметричним методом. Результати досліджень, наведені в таблиці 3.13, свідчать, що вміст стабілізатора іонів заліза у межах 0,2-0,5 % забезпечує ступінь утримання іонів заліза 96,5-97,4 %, що в 64,3-64,9 раза перевищує ступінь утримання іонів заліза, яку досягають в умовах ІГК. Вихід за нижні межі концентрації погіршує властивість інгібітору

утримувати іони заліза, а за верхні межі приводить до незначного його підвищення.

Таблиця 3.13

**Ступінь утримання іонів заліза у запропонованому  
інгібіторі порівняно з ІГК**

<b>Склад</b>	<b>Вміст іонів заліза у розчині, мг/мл</b>	<b>Ступінь утримання, %</b>
1	829,53	82,6
2	973,15	96,5
3	978,17	97,4
4	984,19	98,0
5	990,22	98,6
ІГК	15,06	1,5

На підставі проведених лабораторних досліджень встановлені найбільш ефективні склади комплексного інгібітору гідратоутворення та корозії, які відповідають поставленим у постановці задач вимогам.

Встановлено, що рецептура комплексного інгібітору гідратоутворення та корозії OV-07, яка містить (масова частка, %): магній хлориду – 23-25, амфотерну ПАР КАПБ – 0,1-0,2, катіонну ПАР КІ-1М – 0,1-0,2 та лимонну кислоту – 0,2-0,5 – забезпечує підвищення антигідратної та антикорозійної ефективності комплексного інгібітору на основі бішофіту, підвищення його технологічних властивостей в умовах інтенсивної корозії обладнання при підвищеному вмісту іонів заліза в розчині та попередження випадання їх у тверду фазу.

Склад призначений одночасно для попередження гідратоутворення і корозії в умовах винесення свердловиною пластових вод з вихідним високим вмістом іонів заліза <math><600 \text{ мг/дм}^3</math>.

На розроблений склад комплексного інгібітору гідратоутворення та корозії отриманий патент України на корисну модель № 32436 [181].

### Висновки до розділу 3

1. Установлено, що при введенні до складу комплексного інгібітору на основі бішофіту як антиагломератного інгібітору гідратуутворення катіоноактивної ПАР КАПБ та KI-1M, масова частка яких у розчині становить 0,1 %, температура відкладання гідратів знижується на 6°C.

2. Інтенсивності корозії у розчинах бішофіту під впливом фізико-хімічних чинників (особливо високих температур та присутність агресивних компонентів) вказує на необхідність застосування з бішофітом інгібіторів корозії, що дозволить сумістити антигідратний та антикорозійний захист газопромислового обладнання і, як наслідок, збільшити термін його використання та ступінь надійності газовидобування.

3. Катіоноактивна поверхнево-активна речовина KI-1M з масовою часткою 0,1 % є найбільш ефективним інгібітором корозії в кисневому і вуглекислотному середовищі для розчинів бішофіту. Найбільш ефективним інгібітором корозії по відношенню до модельного середовища пластових вод Північно-Східної України є комплексний інгібітор на основі розчину природного бішофіту, що містить частку  $MgCl_2$  24 % та KI-1M 0,1 %, який виявив ступінь захисту металу 99,57 %.

4. Установлено, що лимонна кислота є ефективним стабілізатором іонів заліза – забезпечує ступінь утримування іонів заліза 96,5 % у розчині бішофіту з масовою часткою  $MgCl_2$  24 %.

5. Поверхнево-активні речовини, які справляють комплексоутворюючу на іони лужноземельних металів, покращують осадження кальцій сульфату та попереджують висолювання хлоридів під час знесульфатування бішофіту. При підготовці бішофіту рекомендується використання як каталізатора осадження сульфатів та інгібітору висолювання хлоридів добавки амфотерної ПАР КАПБ масовою часткою

0,1 %. Це дозволяє збільшити ступінь осадження  $\text{CaSO}_4$  на 76,86 %, зменшити об'єм утвореного осаду в 9,4 рази.

6. Розроблено новий склад комплексного інгібітору гідратуутворення і корозії OV-07 (масова частка, %): магній хлорид – 23-25, амфотерна ПАР КАПБ – 0,1-0,2, катіонна ПАР КІ-1М – 0,1-0,2 та лимонна кислота – 0,2-0,5, який забезпечує підвищення антигідратної та антикорозійної ефективності комплексного інгібітору на основі бішофіту, покращує його технологічні властивості в умовах інтенсивної корозії обладнання при підвищеному вмісту іонів заліза в розчині і попереджує випадання їх у тверду фазу (патент на корисну модель України № 32436).

## РОЗДІЛ 4

### ТЕХНОЛОГІЯ ПОПЕРЕДЖЕННЯ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ ТА КОРОЗІЇ ПІД ЧАС ВИДОБУВАННЯ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СИРОВИНИ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ КОМПЛЕКСНОГО ІНГІБІТОРУ НА ОСНОВІ БІШОФІТУ

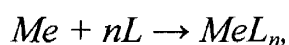
#### 4.1. Технологія приготування комплексного інгібітору гідратоутворення та корозії OV-07

На підставі результатів, отриманих при розробленні складу комплексного інгібітору гідратоутворення та корозії, розроблена технологія його приготування.

Технологія приготування комплексного інгібітору гідратоутворення та корозії OV-07, наведена на рис. 4.1, ґрунтується на механічному перемішуванні компонентів за певною послідовністю: 1) попередня обробка бішофіту каталізатором осадження сульфатів; 2) обробка бішофіту кальцій хлоридом; 3) видалення осаду; 4) приготування інгібітору робочої концентрації; 5) введення інгібітору корозії; 6) введення стабілізатора заліза.

У резервуар-змішувач 2 подають неочищений бішофіт із свердловини №1 Затуринського родовища (підрозділ 2.2) і каталізатор осадження солей КАПБ із ємності 3 у співвідношенні 1000:1. Каталізатор осадження сульфатів забезпечує найбільш повне і швидке осідання насамперед кальцій сульфату, запобігає випаданню хлоридів і покращує антигідратні властивості основного компоненту – магній хлориду.

Каталізатор осадження, а саме: амфотерна поверхнево-активна речовина КАПБ, – знімає перенасичення іонів металу в розчині, зв'язуючи частину іонів кальцію в комплексні сполуки:



де  $Me$  – метал, що утворює комплексну сполуку;

$L$  – ліганди;

$n$  – кількість лігандів.

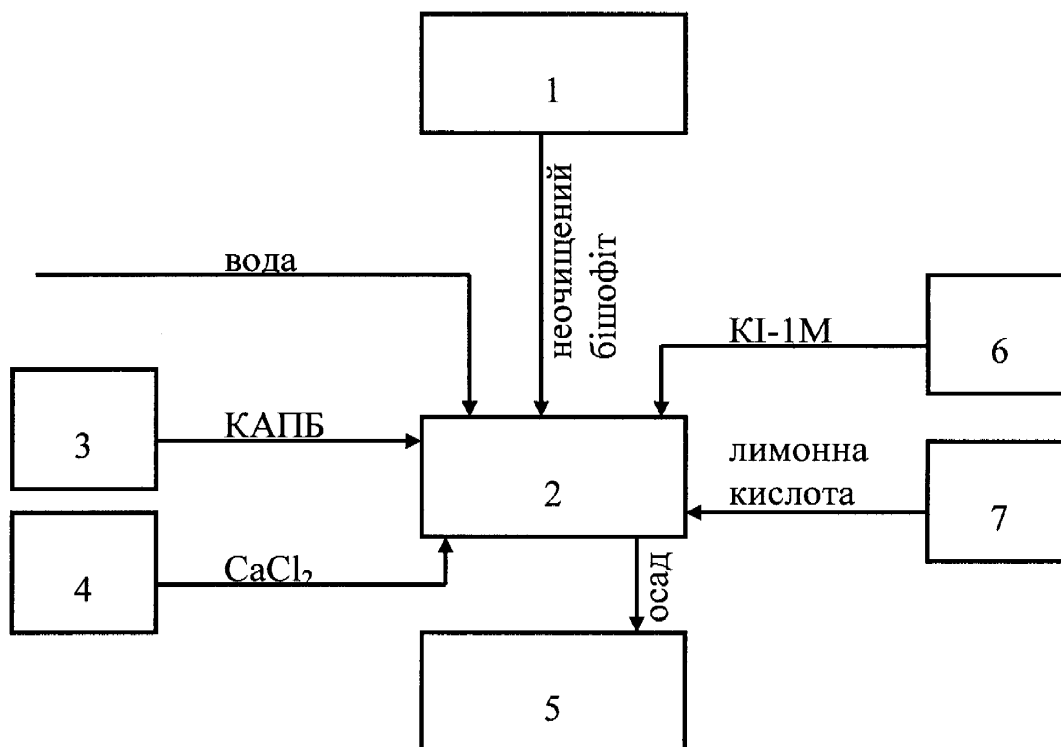


Рис. 4.1. Технологічна схема приготування комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії OV-07:

- 1 – резервуар для неочищеного бішофіту;
- 2 – резервуар-змішувач для компонентів комплексного інгібітору;
- 3 – ємність з каталізатором осадження  $\text{CaSO}_4$ ;
- 4 – ємність із  $\text{CaCl}_2$ ;
- 5 – резервуар для утвореного осаду;
- 6 – ємність з інгібітором корозії;
- 7 – ємність зі стабілізатором іонів заліза.

Для отримання гомогенного розчину суміш у ємності 2 перемішують шляхом циркуляції не менше 10 разів, після чого в резервуар подають сухий кальцій хлорид 4, і циркуляція триває до протягом 30 хв. Розрахунок концентрації осаджувача проводять в залежності від вихідної кількості сульфат-іонів у бішофіті. Необхідну для обробки бішофіту кількість кальцій хлориду розраховують за рівнянням 4.1:

$$m_{CaCl_2} = 1,16 \cdot m_c \cdot V_{бiш.}, \quad (4.1)$$

де  $m_c$  – маса сульфат іонів на 1 м<sup>3</sup> бішофіту, кг;

$V_{бiш.}$  – об'єм бішофіту, м<sup>3</sup>.

Введена кількість кальцій хлориду не повинна перевищувати 4-кратного надлишку (підрозділ 3.4).

Час витримування розчину залежить від температури навколишнього середовища і становить 2-3 доби. Розчин вважають знесульфатованим, якщо масова частка сульфат-іонів в ємності у верхньому, середньому та нижньому прошарках рідини не перевищує 0,2 %. Утворений осад видаляють шляхом відкачування насосним агрегатом у збірну ємність 5 через нижній дренажний патрубок.

Після повного видалення твердої фази готують розчин бішофіту з масовою часткою MgCl<sub>2</sub> 24 % за формулою 4.2 [182]:

$$m_2 = \frac{m_1(w_1 - w_3)}{w_3}, \quad (4.2)$$

де  $m_1$  – маса розчину бішофіту з масовою часткою MgCl<sub>2</sub>  $w_1$ , кг;

$m_2$  – маса води, яку необхідно додати для отримання розчину бішофіту потрібної концентрації  $w_3$ .

Для цього в ту саму ємність 2 при перемішуванні додають розраховану кількість води. В отриманий очищений розчин магній хлориду через верхній отвір вносять інгібітор корозії KI-1M з резервуару 6, проводять одноразову циркуляцію насосним агрегатом, після чого додають розрахункову кількість стабілізатора іонів заліза – суху лимонну кислоту – і продовжують циркуляцію розчину. Концентрацію стабілізатора розраховують за формулою 4.3. Вона залежить від кількості іонів заліза, яку потрібно втримати:

$$m_{лим.к} = 3,75 \cdot m_{Fe} \cdot V_{бiш.}, \quad (4.3)$$

де  $m_{лим.к}$  – маса лимонної кислоти, кг;

$m_{Fe}$  – маса заліза в 1 м<sup>3</sup>, кг/м<sup>3</sup>;

$V_{бш.}$  – об'єм бішофіту, м<sup>3</sup>.

Простота технології дає можливість виготовляти інгібітор безпосередньо на газопромислі. Фізико-хімічні характеристики утвореного інгібітору наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

**Фізико-хімічні характеристики комплексного інгібітору OV-07**

Показники	Характеристика
Зовнішній вигляд	Прозора безбарвна рідина масляниста на дотик
Густина (20 °С), кг/м <sup>3</sup>	1200-1230
Мінералізація, кг/м <sup>3</sup>	Не менше 320
Температура початку кипіння, °С	Не менше 110
Розчинність у воді	Повністю
Розчинність у спиртах	Повністю
Розчинність у вуглеводнях	Частково диспергує
Масова частка, % <ul style="list-style-type: none"> <li>• іонів магнію</li> <li>• магній хлориду</li> <li>• натрій хлориду</li> <li>• сульфат-іонів</li> <li>• кальцій хлориду</li> <li>• нерозчинного осаду</li> <li>• інгібітору корозії КІ-1М</li> <li>• амфотерної ПАР КАПБ</li> <li>• лимонної кислоти</li> </ul>	<p>6-8</p> <p>23-25</p> <p>4-6</p> <p>не більше 0,2</p> <p>не більше 0,5</p> <p>не більше 0,2</p> <p>не менше 0,1</p> <p>не менше 0,1</p> <p>0-0,5</p>
Інгібіторний ефект у двофазному середовищі, 3 кг/м <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH, насиченому CO <sub>2</sub> в турбулентному режимі при 80 °С	Більше 96,4



На підставі тривалих випробувань ефективності застосування технології приготування комплексного інгібітору на основі бішофіту, з урахуванням концентрації сульфат-іонів у готовому інгібіторі, подальшого розбавлення інгібітору та насичення іонами заліза, встановлено питомі витрати регентів на 1 м<sup>3</sup> рідини. У розчин неочищеного бішофіту густиною 1270-1290 кг/м<sup>3</sup> додають 0,1-0,3 м<sup>3</sup> води, обробляють КАПБ – 1,2-2,4 кг, вносять 13-20 кг безводного CaCl<sub>2</sub>, лимонну кислоту – 0,75-1 кг, інгібітор корозії KI-1M – 1,2-2,4 кг.

На зазначений спосіб підготовки і приготування комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії OV-07 отриманий патент України на корисну модель № 32753 [183].

#### **4.2. Розроблення способу хімічної регенерації комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії OV-07**

Дослідно-промислові випробування комплексного інгібітору OV-07 показали, що в процесі циркуляції в системі свердловина – УКПГ антигідратні, антикорозійні і технологічні характеристики його погіршуються.

Зміна антигідратних властивостей інгібітору пов'язана зі зменшенням концентрації основного компонента – MgCl<sub>2</sub>, внаслідок розбавлення його пластовою водою, висолювання NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>; технологічних втрат; накопичування продуктів корозії (Fe(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Fe(OOR)<sub>2</sub>).

Відновлення антикорозійних, антигідратних і технологічних властивостей комплексного інгібітору OV-07 здійснюють за допомогою хімічної та теплової регенерації.

Одна з найважливіших проблем сумісності пластової води і комплексного інгібітору – імовірність кристалізації натрій хлориду. Для найбільш точного визначення передумов його осадження внаслідок

змішування пластової води і комплексного інгібітору необхідно виявити межі розчинності NaCl у комплексному інгібіторі.

Результати дослідження фазової рівноваги в системі бішофіт – NaCl, інгібітор OV-07 – NaCl наведені в таблиці 4.2. Спостерігається збільшення розчинності натрій хлориду в розчині комплексного інгібітору порівняно з бішофітом, що можна пояснити наявністю в складі інгібітору амфотерної ПАР КАПБ (підрозділ 3.4). Таким чином, допустимий поріг засолення комплексного інгібітору зростає порівняно з бішофітом у 1,4-1,6 раза. Це явище може бути використано в процесі практичного застосування інгібітору, оскільки дозволяє розширити допустимі межі засолення інгібітору.

Таблиця 4.2

**Розчинність у системах бішофіт – NaCl, інгібітор OV-07 – NaCl**

Досліджуваний розчин	Розчинність солей, %					
	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	NaCl
	-10°C		25°C		60°C	
Бішофіт	24,86	1,01	24,86	2,78	24,86	2,92
Інгібітор OV-07	25,25	1,48	25,25	4,5	25,25	4,88

Для дослідження сумісності пластових вод із інгібітором, який використовується, був визначений їх індивідуальний хімічний склад. Як видно з таблиці 4.3, пластову воду можна віднести до хлоридно-натрієвого типу, а комплексний інгібітор OV-07 – до хлоридно-магнієвого типу.

З метою оцінки можливості використання відпрацьованого інгібітору були здійснені спеціальні дослідження. Експерименти проводили з використанням пластових вод різних родовищ. Зразок інгібітору змішували з пластовою водою у співвідношеннях, що відповідають нормам витрат інгібітору для відповідної свердловин. Аналіз таблиці 4.4 свідчить, що у всіх випадках відбувається розбавлення комплексного інгібітору. При цьому значення коефіцієнта розбавлення розчину для різних свердловин

Хімічний склад проб пластової води родовищ Полтавської області і комплексного інгібітору OV-07

№ з/п	Пластова вода родовища	Густина, кг/м <sup>3</sup>	рН	Компоненти мінералізації, г/л						
				Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	сума іонів
1.	Інгібітор OV-07	1220	–	77,824	1,002	7,162	239,355	0,671	0,019	326,033
2.	Карайкозівське №3	1147	5,40	4,408	18,537	58,446	135,445	0,177	0,293	217,306
3.	Сх.-Полтавське №7	1026	5,20	0,516	1,653	9,688	19,261	0,171	0,011	31,300
4.	Сахалінське № 19	1050	4,85	1,520	1,503	32,922	57,785	0,109	–	93,839
5.	Байрацьке №35	1000	5,00	0,041	0,240	0,611	1,031	0,549	0,185	2,657
6.	Кавердинське №2	1130	5,47	2,128	14,028	55,428	116,428	0,683	–	188,695
7.	Кавердинське №10	1010	6,27	0,364	0,801	4,041	8,599	0,195	–	14,000
8.	Прирічне №3	1035	6,00	1,994	3,807	84,068	129,845	0,274	16,460	236,448
9.	Сх.-Полтавське №51	1175	5,50	13,376	13,527	85,905	195,030	0,610	–	308,448
10.	Загорянське №2	1104	5,00	2,432	8,517	54,842	106,380	0,561	0,013	172,745

відрізняється в залежності від режиму роботи свердловини, дебіту та складу пластової води і становить 1,3-21,7, а відпрацьований реагент після I ступеня сепарації може містити в своєму складі масову частку:  $MgCl_2$  – 2,1-19,5 %,  $CaCl_2$  – 0,02-4,1 %,  $NaCl$  – 6,1-22,8 %. Продукт добре розчинний у будь-яких співвідношеннях.

Для визначення граничних умов ефективного використання хімічного способу регенерації комплексного інгібітору OV-07 з роздільника P-1 проведені розрахунки, які показали, що розбавлення інгібітору з доцільною подальшою його регенерацією не перевищує 2 (масова частка  $MgCl_2$  не нижче 13 %). Питомі витрати концентрованого бішофіту становлять від  $2,5 \text{ м}^3$  на  $1 \text{ м}^3$  відпрацьованої рідини і зменшуються зі збільшенням у ній концентрації  $MgCl_2$ .

Хімічна регенерація здійснюється таким чином: у відпрацьований інгібітор вводять (масова частка, %): розраховану кількість концентрованого бішофіту ( $w_{MgCl_2} = 28-29 \%$ ), катіонну ПАР St 0,1 % (підрозділ 3.4), сухий кальцій хлорид 1,5 %; і перемішують протягом 1-2 год. Після відстоювання осад солей видаляють. Отриманий розчин використовують для приготування комплексного інгібітору OV-07 згідно з технологією приготування (підрозділ 4.1).

Крім цього варіанту способу регенерації, автор розглянув також можливість застосування відомого технічного вирішення проблеми попередження гідратуутворення із застосуванням стічних вод, зокрема, води, яку отримують з роздільника P-1.

Виконаний автором аналіз показав, що реалізація на свердловині такого прийому не потребує додаткових затрат. Для цього необхідно перекачати рідину в ємність і внести інгібітор корозії. Як видно з таблиці 4.4, ефективна щодо попередження гідратуутворення масова частка солей у відпрацьованій рідині становить  $>16 \%$  і дозволяє рекомендувати повторне її використання як інгібітору гідратуутворення.

Таблиця 4.4

## Прогноз антигідратних властивостей рідини з роздільника Р-1 різних родовищ Полтавської області

№ з/п	Родовище	Коеф. розбавлення	Співвідношення		Густина рідини, кг/м <sup>3</sup>	Склад відпрацьованої рідини після I ступеня сепарації, % мас.				ΔT <sub>гдр.</sub> °C
			OV-07	пластова вода		MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	NaCl	мініералізація	
1.	Карайкозівське №3	13,0	1	12,0	1153	3,4	4,1	12,2	19,7	10,8
2.	Сх.-Полтавське №7	1,3	1	0,3	1175	19,5	0,1	5,1	24,7	20,9
3.	Сахалінське № 19	5,6	1	4,6	1080	5,4	0,3	7,5	13,2	7,3
4.	Байрацьке №35	1,5	1	0,5	1142	16,9	0,02	4,0	20,9	16,0
5.	Кавердинське №2	2	1	1,0	1175	13,7	1,7	8,9	24,3	12,8
6.	Кавердинське №10	6,5	1	5,5	1119	4,2	0,2	1,7	6,1	3,4
7.	Прирічне №3	4,7	1	3,7	1075	6,5	0,8	15,5	22,8	12,5
8.	Сх.-Полтавське №51	8,3	1	7,3	1180	7,0	2,8	16,9	26,6	14,6
9.	Загорянське №2	21,7	1	20,7	1109	2,1	2,0	12,2	16,3	9,0

У результаті проведених досліджень визначена необхідність проведення хімічного аналізу пластової води і води з роздільників із метою виявлення або виключення ймовірності повторного використання реагенту. Доведено, що для кожного конкретного родовища, виходячи з індивідуального складу та дебіту пластової води, необхідний ретельний підбір способів регенерації комплексного інгібітору.

#### **4.3. Технологічна схема теплової регенерації комплексного інгібітору OV-07**

При неповному циклі використання комплексного інгібітору відбувається його розбавлення лише конденсаційною водою, яка присутня в газовому потоці після I ступеня сепарації. Відпрацьований інгібітор з накопичувальної ємності відразу направляється на теплову регенерацію (рис. 4.2). На площадці для теплової регенерації розміщені: два блоки полум'яної регенерації KB-1 і KB-2 із запірною і регулювальною арматурою; конденсаційна колона К; два відцентрові насоси, які змонтовані на рамах блоків регенерації.

Відпрацьований інгібітор подається насосами із насосної Н на вхід у верхній дефлегматор, розміщений у випарній колоні, нагрівається висхідним потоком парів води і надходить у нижній дефлегматор буферної ємності. Надалі нагрітий інгібітор надходить у колону випарювання на зрошування, звідки подається у полум'яний випарювач. У ньому рівень рідини підтримується автоматичним рівнеміром, а надлишок рідини через зливну трубу скидається у буферну ємність БЄ. Інгібітор, що потрапив у буферну ємність, циркуляційними насосами знову подається на зрошування. Коли густина рідини становить  $1230-1250 \text{ кг/м}^3$  регенований інгібітор тими ж насосами відвантажується в накопичувальні ємності. Газ власних потреб проходячи через газосепаратор надходить на два пальника і на запалювання основних пальників. Швидкість зростання температури не

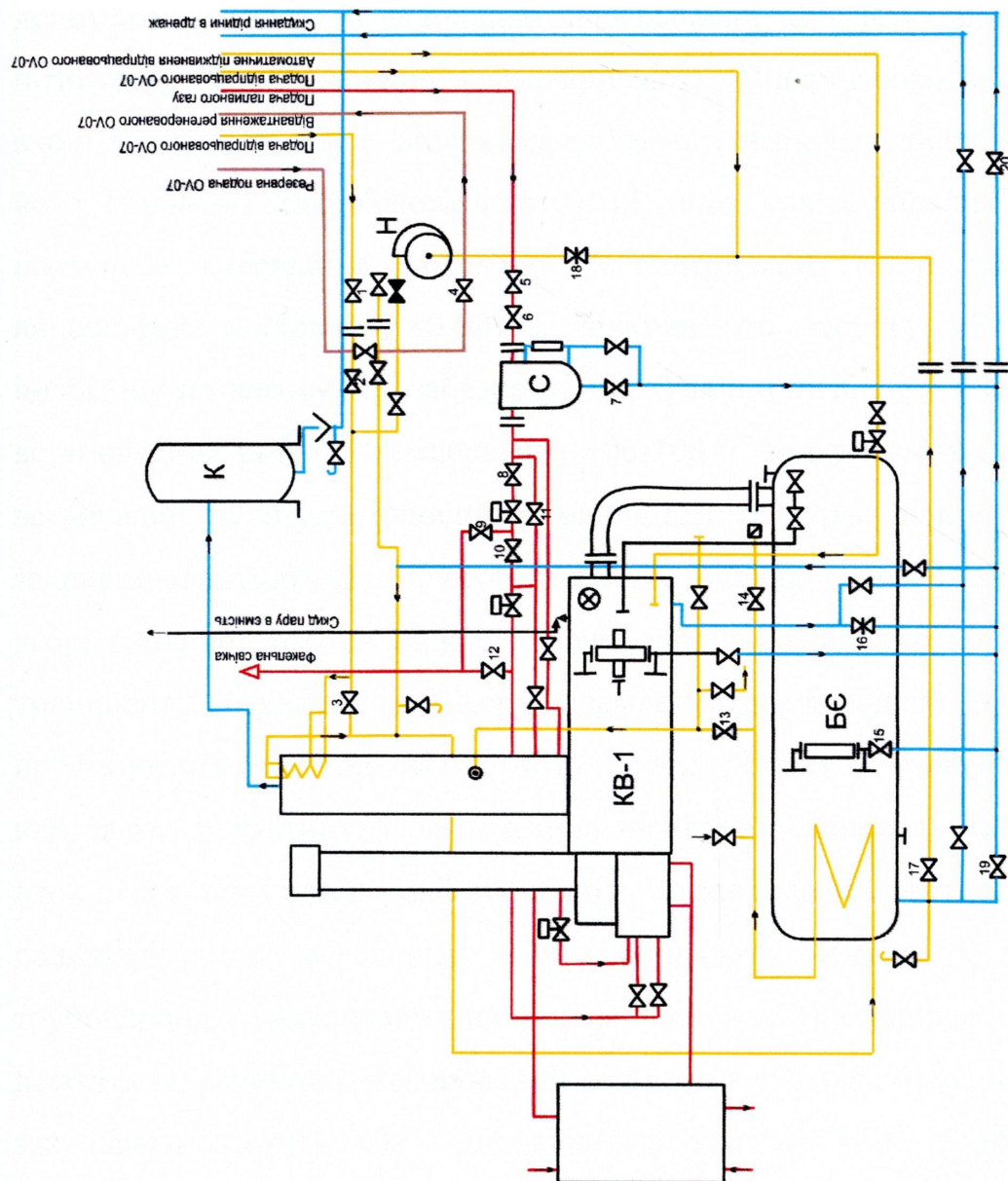


Рис. 4.2. Технологічна схема блоку теплової регенерації комплексного інгібітору OV-07.

повинна перевищувати  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  за годину. На газопроводах встановлені запірні і регулювальні арматури, свічкова лінія для випуску газу в атмосферу під час ремонтних робіт або продування газової лінії.

Схема впровадження теплової регенерації комплексного інгібітору подана на рис. 4.2. Відкриваючи вентилі 1, 2, 13, блок регенерації за допомогою насосів Н заповнюють визначеною кількістю відпрацьованого інгібітору. Надалі вентилі 1, 2 закривають. Відкривають вентилі 5, 6 на вході паливного газу в сепаратор, подають газ на запальник і підпалюють його. Повільно відкривають вентиль 11, підпалюють паливник і починають поступове нагрівання інгібітору у випарювачі. Коли температура у випарювачі становить  $80\text{-}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , відкривають засувку 17, 18 на лінії інгібітору до насоса, що забезпечує циркуляцію інгібітору в системі. Після встановлення робочої температури  $106\text{-}108\text{ }^{\circ}\text{C}$  відкривають вентилі 8, 10 і встановлюють автоматичне підтримання температур за допомогою клапана, закривши вентиль 11. За необхідності у випадку зниження температури вгорі випарної колони нижче робочої, повільно відкривають вентиль 3 і зменшують дозування інгібітору в дефлегматор, доводячи температуру до проектної. Періодично відбирають проби рідини з буферної ємності і вимірюють її густину. Коли густина інгібітору становить  $1230\text{-}1250\text{ кг/м}^3$  блок полум'яної регенерації зупиняють: 1) закривають вентилі 5, 6 на вході паливного газу в систему; 2) відкривають вентилі 9, 12 і газ із трубопроводів направляють на факельну свічку; 3) відкривають засувку 4 і насосом відкачують регенерований інгібітор в ємності; 4) зупиняють насос, закривають засувку 18; 5) відкривають вентилі 7, 14, 15, 16, 17, 19, 20 і випускають інгібітор з блоку регенерації в дренажну ємність. Регенерований інгібітор повертається в систему для повторного використання.

Серйозним негативним наслідком вищевказаного способу – ймовірність засолення інгібітору натрій хлоридом, що зумовлює осадоутворення в установках регенерації. Щоб уникнути цього явища,



необхідно здійснювати контроль за масовою часткою натрій хлориду в роздільнику Р-2 на рівні  $< 1,4\%$ . При отриманні позитивних результатів аналізу воднобішофітового розчину на вміст NaCl рекомендовано застосовувати теплову регенерацію інгібітору, оскільки її реалізація не потребує додаткових затрат і заощаджує компоненти інгібітору.

#### **4.4. Технологія попередження гідратуутворення та корозії під час видобування вуглеводневої сировини із застосуванням комплексного інгібітору OV-07**

Технологія інгібіторного захисту газопромислового обладнання від гідратуутворення та корозії полягає у введенні комплексного інгібітору в потік газу перед місцем можливого гідратуутворення. Основними пунктами введення інгібітору є устя свердловини, системи промислового збирання вуглеводневої сировини, НТС, теплообмінне обладнання.

Залежно від видобувних характеристик свердловини, рівноважних умов гідратуутворення технологія комплексного інгібіторного захисту може здійснюватися за двома схемами (рис. 4.3): повний і напівзамкнений цикл використання.

Повний цикл використання комплексного інгібітору полягає в введення його на вибій свердловини 10 і теплообмінне 3 обладнання УКПГ (рис 4.4). Розрахована кількість комплекснодіючого інгібітору гідратуутворення та корозії подається в міжтрубний простір за допомогою насосів 9. Залитий у свердловину реагент проходить через затрубний простір і далі з флюїдом по колоні насосно-компресорних труб досягає устя, забезпечуючи безгідратний режим у стовбурі свердловини і фонтанній арматурі викидного трубопроводу та інгібуючи їх внутрішню поверхню від вуглекислотної корозії. Потім, проходячи по шлейфові 11, рухається до сепаратора I ступеня С-1 2, інгібує внутрішню поверхню викидного трубопроводу, поверхню газозбірних установок. Можливе додаткове

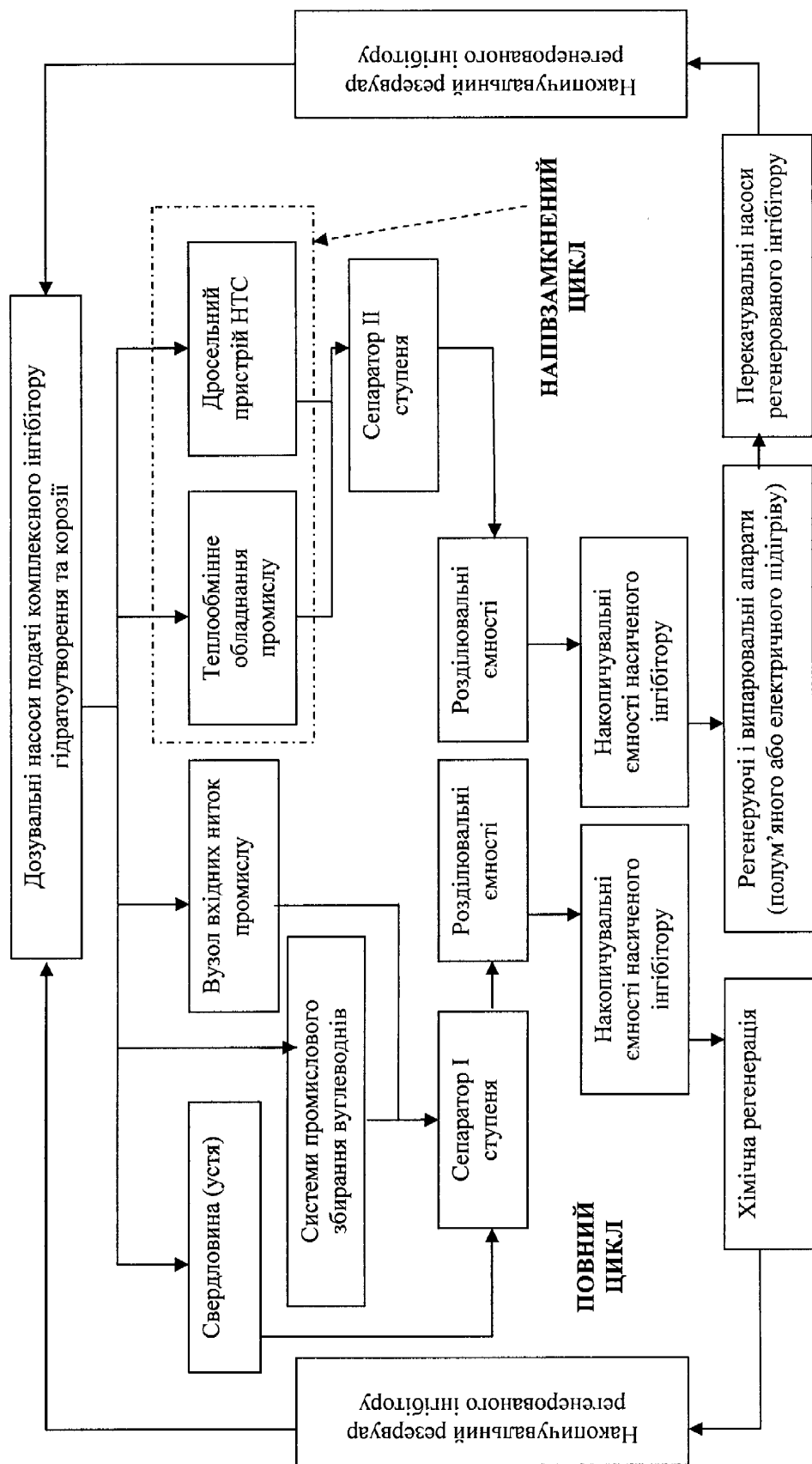


Рис. 4.3. Схема використання комплексного інгібітору гідратутворення та корозії під час видобування і підготовки природного газу до подальшого транспортування.

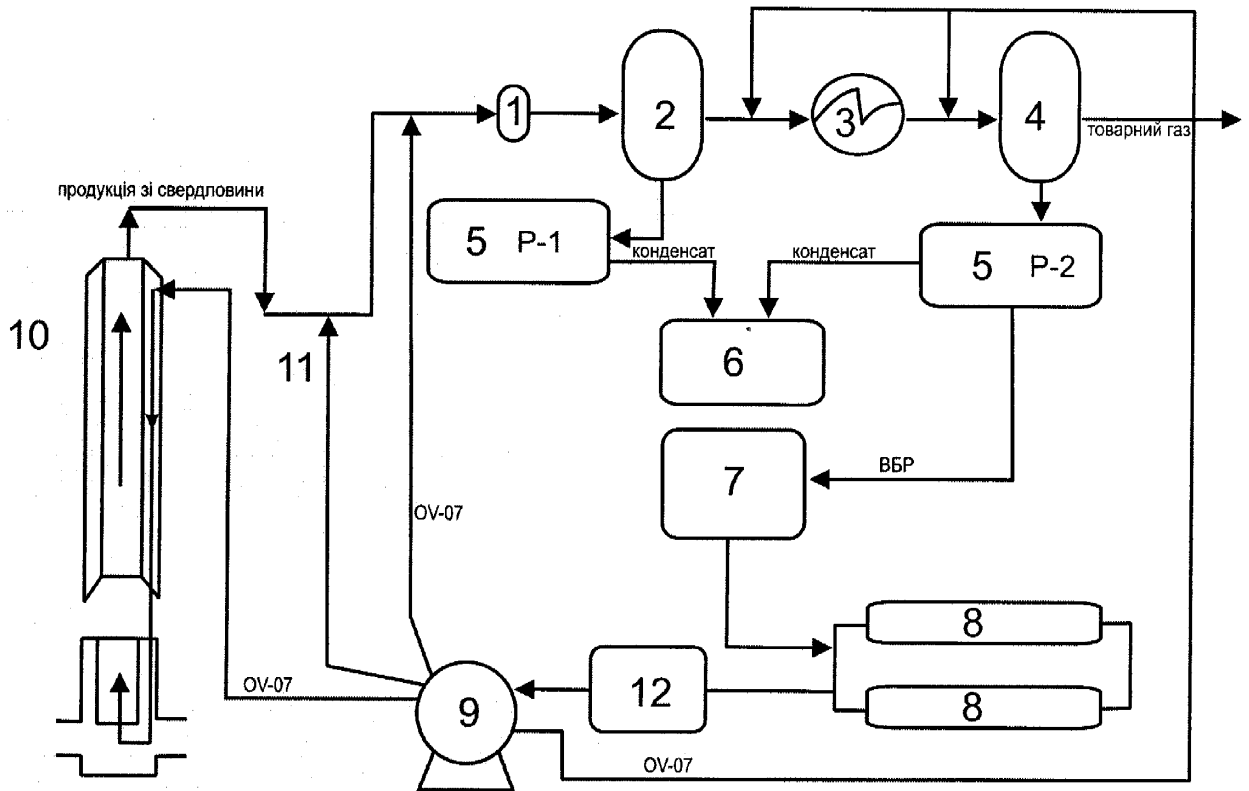


Рис. 4.4. Схема циркуляції комплексного інгібітору OV-07 на газоконденсатному родовищі:

- 1 – вузол входу в УКПГ;
- 2 – сепаратор I ступеня;
- 3 – теплообмінник;
- 4 – сепаратор II ступеня;
- 5 – розділювальні ємності;
- 6 – конденсатозбірник;
- 7 – накопичувальні ємності відпрацьованого інгібітору з водою;
- 8 – установка регенерації;
- 9 – дозувальні насоси подачі комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії;
- 10 – свердловина;
- 11 – шлейф;
- 12 – ємність регенованого інгібітору.

введення інгібітору в системи промислового збирання вуглеводневої сировини, у вузол вхідних ниток промислу 1, дросель перед НТС 4. Розподіл інгібітору в свердловину і шлейф здійснюється автоматичним пристроєм.

Рідина (вода і конденсат), що виділяється в сепараторах 2 4, збирається в розділювальні ємності 5, з яких вода подається в накопичувальні ємності 7, а вуглеводнева рідина – у конденсатозбірник 6. Відпрацьований інгібітор надходить у накопичувальну ємність 7, звідки подається на регенерацію.

Поряд із повним циклом розроблений і випробуваний напівзамкнений цикл використання комплексного інгібітору. Він передбачає введення комплексного інгібітору в теплообмінне обладнання 3 і за необхідності перед дроселем НТС УКПГ 4, де внаслідок зміни термобаричних умов створюються умови для гідратоутворення.

Цей метод особливо ефективний на родовищах, де в стовбурах і шлейфах свердловин гідратоутворення не спостерігається. Основний ефект від застосування напівзамкненого циклу використання комплексного інгібітору гідратоутворення та корозії полягає в позитивному виділенні інгібітору на II ступені сепарації С-2, збереженні концентрації внаслідок відсутності розбавлення пластовими водами, а отже, зменшенні часу та витрат енергії на регенерацію.

Принципова технологічна схема обробки газу запропонованою технологією подана на рис. 4.4.

Для реалізації технології на УКПГ крім монтажу блоку регенерації (підрозділ 4.3), інших робіт з реконструкції установки не має потреби.

Нормування витрат інгібітору включає врахування всіх ланок його втрат як технологічних, так і на інші виробничі потреби (тобто норма є сумою всіх видів втрат з урахуванням коефіцієнту запасу, а також повернення хімреагенту у технологічний цикл). Виробничі втрати інгібітору, які виникають під час регенерації, зберігання, перевезень

рекомендується визначати експрес-статистичним методом (мається на увазі статистичний аналіз фактичних витрат інгібітору через яку-небудь ланку витрат за певний період часу), а інші втрати можуть оцінюватися з використанням розрахунково-аналітичних підходів. Що стосується повернення відпрацьованого реагенту в технологічний цикл, то у цьому випадку мається на увазі наявність установок регенерації відпрацьованого інгібітору, а також використання рециркуляційних технологій використання інгібітору гідратоутворення. У роботі В.Г. Квона запропоновано уточнений методичний підхід до нормування інгібіторів гідратоутворення [185].

Групова норма витрат інгібітору  $H$  по всіх УКПГ газовидобувного підприємства визначається таким чином:

$$H = \frac{\sum H_i \cdot Q_i}{\sum Q_i},$$

де  $H_i$  – індивідуальна норма витрат інгібітору для кожної УКПГ, кг/1000 м<sup>3</sup>;

$Q_i$  – видобуток газу для кожної УКПГ за певний період часу (місяць, квартал, рік), млн.м<sup>3</sup>.

Індивідуальною нормою  $H_i$  витрат інгібітору приймаються питомі витрати інгібітору на УКПГ, що розраховуються за формулою:

$$H_i = H_T - H_B + \sum g_i,$$

де  $H_T$  – норма витрат на технологічний процес;

$H_B$  – норма питомої кількості інгібітору, що повертається цикл;

$\sum g_i$  – норми суми додаткових (виробничих) витрат.

Норму витрат інгібітору на технологічний процес для кожної установки підготовки газу визначають як суму норм витрат інгібітору в свердловини, шлейфи та на технологічний процес НТС, тобто на кожній індивідуальній ділянці технологічного процесу.

Норму витрат на кожній індивідуальній ділянці розраховують за формулою:

$$H_{T,i} = q \cdot K,$$

де  $q$  – мінімально-необхідні (теоретичні) витрати інгібітору;

$K$  – коефіцієнт запасу на невраховані фактори, що коливається в діапазоні 1,05-1,25.

Теоретичні витрати OV-07 визначаються за рівнянням матеріального балансу для нелетких інгібіторів [186]:

$$q = \frac{(W_1 - W_2)C_2}{C_1 - C_2}, \quad (4.4)$$

де  $q$  – питомі витрати нелеткого інгібітору, кг/1000 м<sup>3</sup> газу;

$W_1$  – вологість газу до введення інгібітору, кг/1000 м<sup>3</sup> газу;

$W_2$  – вологість газу в точці захисту, кг/1000 м<sup>3</sup> газу;

$C_2$  – масова концентрація насиченого інгібітору, %;

$C_1$  – масова концентрація свіжого інгібітору, %.

Втрати сольового інгібітору від його розчинення в конденсаті можна нехтувати [85, 108].

На практиці нормування формулу розрахунку теоретичних витрат інгібітору слід використовувати декілька разів (тобто на кожній технологічній ділянці, де можливе утворення гідратів) та потім сумувати отримані витрати інгібітору, що подається, за кожною точкою його введення. При цьому не виключається, що у деяких випадках розраховані витрати можуть мати від'ємне значення. Це буде означати, що подавати цю точку концентрованої інгібітор у даному випадку не потрібно.

З метою попередження скупчення рідини на вибої свердловини перед використанням комплексного інгібітору слід розрахувати мінімально необхідний дебіт для винесення води або параметр Фруда і його модифікації. Згідно з промисловими даними, область стабільної роботи обводнених свердловин газоконденсатного родовища характеризуються залежно від дебіту рідини, значенням параметра Фруда для суміші на вході в башмак НКТ  $F_{r_{cm}} \geq 8-15$  [85].

Мінімально необхідний дебіт газу розраховують за формулою 4.5, яка враховує дебіт рідини і відповідає умові мінімальних втрат тиску в НКТ:

$$q_{\text{м.н.}} = 2213 \cdot d_{\text{вн}}^{1.94} \cdot q_p^{0.22} \sqrt{\frac{p_{\text{виб.}} \cdot \rho_p}{\bar{p}_z \cdot Z_{\text{виб}} \cdot T_{\text{виб}}}}, \quad (4.5)$$

де  $q_{\text{м.н.}}$  – мінімально необхідний дебіт газу, тис.м<sup>3</sup>/доба;

$d_{\text{вн}}$  – внутрішній діаметр НКТ, м;

$q_p$  – дебіт рідини, м<sup>3</sup>/доба;

$p_{\text{виб}}$  – вибійний тиск, МПа;

$\rho_p$  – густина рідини, кг/м<sup>3</sup>;

$\bar{p}_z$  – відносна густина газу;

$Z_{\text{виб}}$  – коефіцієнт надстислості газу при  $p_{\text{виб}}$  і  $T_{\text{виб}}$ ;

$T_{\text{виб}}$  – вибійна температура, К.

Якщо фактичний дебіт газу свердловини вищий розрахованого за формулою 4.5, то це буде означати, що у даному випадку комплексний інгібітор OV-07 можна використовувати. При значенні фактичного дебіту газу свердловини рівним або менше мінімально необхідного слід застосовувати заходи щодо інтенсифікації винесення рідини з вибою свердловини або використовувати інший спосіб захисту.

Запропоновану технологію впроваджують на промислах ЗАТ «Пласт» для обробки видобуваючих свердловин, які ускладнені гідратоутворенням та корозією.

Запропонований спосіб дозволяє експлуатувати свердловину в умовах гідратоутворення й інтенсивної корозії за відсутності двох інгібіторопроводів і не проводити малоефективні та тривалі ремонти, зберігаючи фінансові ресурси підприємства, які можна спрямувати на більш суттєві проблеми.

Економічний ефект досягається за рахунок економії інгібіторної рідини, багаторазового зменшення кількості насосних установок і довжини трубопровідних трас.

На вищезазначену технологію антигідратного та антикорозійного захисту обладнання газових і газоконденсатних свердловин отриманий патент України на корисну модель № 32435 [184].

#### Висновки до розділу 4

1. Розроблено спосіб приготування комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії OV-07. Встановлено питомі витрати регентів на  $1 \text{ м}^3$  рідини: у розчин неочищеного бішофіту густиною  $1270\text{-}1290 \text{ кг/м}^3$  додають  $0,1\text{-}0,3 \text{ м}^3$  води, обробляють КАГБ –  $1,2\text{-}2,4 \text{ кг}$ , вносять  $13\text{-}20 \text{ кг}$  безводного  $\text{CaCl}_2$ , лимонну кислоту –  $0,75\text{-}1 \text{ кг}$ , інгібітор корозії КІ-1М –  $1,2\text{-}2,4 \text{ кг}$  (патент України на корисну модель № 32753).

2. Лабораторними дослідженнями доведено, що межа засолення комплексного інгібітору зростає порівняно з бішофітом у  $1,4\text{-}1,6$  раз, це дозволяє збільшити допустимий вміст  $\text{NaCl}$  у воднобішофітовому розчині для теплової регенерації.

3. Запропоновано технологічні схеми використання комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії на основі бішофіту, що включають напівзамкнений і повний цикли застосування.



**РОЗДІЛ 5**  
**ПРОМИСЛОВІ ВИПРОБУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ**  
**ПОПЕРЕДЖЕННЯ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ ТА КОРОЗІЇ ПІД ЧАС**  
**ВИДОБУВАННЯ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СИРОВИНИ ІЗ**  
**ЗАСТОСУВАННЯМ КОМПЛЕКСНОГО ІНГІБІТОРУ**  
**НА ОСНОВІ БІШОФІТУ**

**5.1. Результати дослідно-промислового випробування технології приготування комплексного інгібітору OV-07**

Дослідно-промислові випробування запропонованого автором способу приготування комплексного інгібітору OV-07 проведені на свердловині № 13 Східно-Полтавського бішофітного родовища.

У відкриту вертикальну ємність об'ємом 36 м<sup>3</sup> з нижнім дренажним отвором закачали 25 м<sup>3</sup> бішофіту видобутого зі свердловини (таблиця 5.1). До нижнього патрубку під'єднали насосний агрегат для створення циркуляції у ємності. У розчин природного бішофіту при циркуляції внесли 5 м<sup>3</sup> води, 45 кг амфотерної поверхнево-активної речовини КАПБ, після

*Таблиця 5.1*

**Хімічний склад розчину бішофіту зі свердловини № 13 Східно-Полтавського бішофітного родовища**

<b>Катіони</b>	<b>г/л</b>	<b>екв. %</b>	<b>Аніони</b>	<b>г/л</b>	<b>екв. %</b>
Калій + Натрій	43,5426	9,56	Хлор	338,8603	48,26
			Сульфат	16,4435	1,73
Кальцій	—	—	Гідрокарбонат	0,1830	0,01
Магній	97,3779	40,44	Йод	0,0026	
Залізо (II)	0,0159		Бром	2,6313	
Залізо (III)	0,0080		Бор	0,0031	
Сума	140,9206	50,00	Сума	355,4868	50,00

чого – 417 кг безводного кальцій хлориду і продовжили циркуляцію протягом 30 хв.

Суміш витримали у ємності протягом 2 діб для повного осадження сульфатів. Контроль за осадженням здійснювали щодоби шляхом відбирання проб продукту з різних точок ємності.

Після осадження сульфатів осад відкачали насосним агрегатом у збірну ємність через нижній дренажний патрубок. В очищений розчин бішофіту через верхній отвір внесли 50 кг катіонної поверхнево-активної речовини КІ-1М та 3,5 кг стабілізатора іонів заліза і провели одноразову циркуляцію розчину насосним агрегатом.

Результати промислового випробування цього способу приготування інгібітору OV-07 наведені в таблиці 5.2.

*Таблиця 5.2*

**Результати промислового впровадження способу підготовки і приготування комплексного інгібітору OV-07**

<b>№ з/п</b>	<b>Параметри</b>	<b>Підготовка бішофіту запропонованим способом</b>	<b>Підготовка бішофіту традиційним способом</b>
1.	Тривалість підготовки, доба	2	8
2.	Об'єм осаду, м <sup>3</sup>	3,1	9,8
3.	Ступінь осадження CaSO <sub>4</sub> , %	81,4	10,8
4.	Ступінь захисту від корозії, %	98,4	–

Промислові випробування свідчать, що приготування комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії запропонованим способом забезпечує збільшення швидкості осідання кальцій сульфату порівняно з традиційним (без використання каталізатора осадження сульфатів – КАПБ) у 4 рази. Дані хімічного аналізу проби розчину показали, що вміст сульфат-іонів становить 0,03%, ступінь осадження CaSO<sub>4</sub> зріс у 7,5 рази, при цьому об'єм

осаду зменшився у 3 рази, а кількість хлоридів у ньому не перевищувала 1,7 % від загального об'єму. Ступінь захисту за даними корозійних досліджень становить 98,4 %, ступінь утримування заліза – 97,6%.

Таким чином застосування запропонованого способу приготування комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії забезпечує (порівняно з традиційною підготовкою бішофіту до використання як інгібітору гідратуутворення):

- 1) скорочення терміну підготовки бішофіту у 4 рази;
- 2) підвищення ступеня видалення кальцій сульфату у 5-8 разів;
- 3) попередження висолювання хлоридів;
- 4) антикорозійні властивості комплексного інгібітору.

## **5.2. Результати дослідно-промислового випробування хімічної регенерації комплексного інгібітору OV-07**

Дослідно-промислові випробування хімічної регенерації комплексного інгібітору OV-07 проведені на свердловині № 2 Кавердинського газоконденсатного родовища ЗАТ «Пласт».

Об'єм відпрацьованого інгібітору після I ступеня сепарації становив 3 м<sup>3</sup>/доба. Розведення інгібітору та склад рідини, яка регенерується, наведено в таблиці 4.4. Відпрацьовану рідину 15 м<sup>3</sup> змішували з 33 м<sup>3</sup> концентрованого розчину бішофіту (масова частка MgCl<sub>2</sub> становить 29 %), 48 кг катіоноактивної ПАР St і 570 кг сухого кальцій хлориду. Суміш у ємності перемішували шляхом циркуляції не менше 20 разів і витримували протягом 2 діб для повного осадження натрій хлориду. Контроль за осадженням здійснювали щодоби шляхом відбирання проб продукту з різних точок ємності. Після відстоювання осад солей видаляли відкачуванням насосним агрегатом у збірну ємність через нижній дренажний патрубок. В отриманий розчин вносили 41 кг амфотерної ПАР КАПБ і проводили одноразову циркуляцію розчину насосним агрегатом,

після чого додавали 450 кг сухого кальцій хлориду і продовжували циркуляцію протягом 30 хв. Суміш витримували в ємності протягом 2 діб для повного осадження сульфатів. Контроль за осадженням здійснювали щодоби шляхом відбирання проб продукту з різних точок ємності. Після осадження сульфатів осад видаляли відкачуванням насосним агрегатом у збірну ємність через нижній дренажний патрубок. Після повного видалення осаду в очищений розчин магній хлориду вносили через верхній отвір 50 кг інгібітору корозії КІ-1М та 35 кг лимонної кислоти і проводили одноразову циркуляцію розчину насосним агрегатом. Фізико-хімічні характеристики утвореного інгібітору відповідали вимогам, які наведені в таблиці 4.1.

Реалізація хімічного способу регенерації комплексного інгібітору OV-07 пов'язана із деякими труднощами. По перше, для цього потрібен додатковий насос для закачування реактивів у ємність, а також система надійного їх розподілення. Крім того через значні операції для своєчасного їх проведення і здійснення контролю за складом розчину потребує, ймовірно, збільшення штату працівників. Однак накопичення відпрацьованого інгібітору відповідає терміну його регенерації. Результати випробування дозволили отримати тільки за прямими витратами економію 280 грн. на 1 м<sup>3</sup> інгібітору (розрахунок виконаний за вартістю реагентів, які використані на регенерацію, до собівартості комплексного інгібітору OV-07).

### **5.3. Результати дослідно-промислового випробування теплової регенерації комплексного інгібітору OV-07**

Дослідно-промислові випробування теплової регенерації комплексного інгібітору проведені на УКПГ свердловини № 2 Кавердинського газоконденсатного родовища.

Відпрацьований інгібітор густиною 1210 кг/м<sup>3</sup> з накопичувальної ємності відразу направляється у випарну колону (тепловою потужністю

440кВаг), де регенерується до густини  $1230 \text{ кг/м}^3$  при температурі 108-110 °С. Продуктивність колони випарювання –  $2 \text{ м}^3/\text{год}$ . Блоки полум'яної регенерації комплексного інгібітору KB-1 і KB-2 виготовлені Чернівецьким «Машзаводом».

В процесі випробувань відбір і аналіз проб воднобішофітового розчину із апаратів P-2, БЄ, а також контроль за рівнем ВБР в KB здійснювали у штатному режимі. Масова частка  $\text{MgCl}_2$  у «свіжому» OV-07 становила 24 %, регенерованому – 23-25,5 %, середня масова частка  $\text{MgCl}_2$  у воднобішофітовому розчині в пробах із розділювача P-2 – 22 % (діапазон змінювався – від 19,4 до 22,2 %).

Збільшення масової частки  $\text{NaCl}$  у P-2 до допустимої межі (<1,4 %) виявлено після 5-ти циклів використанні інгібітору і зумовлене циркуляцією інгібітору в системі.

Подача на регенерацію у колону випарювання здійснювалась одним центробіжним насосом KM65-40-165 продуктивністю  $20 \text{ м}^3/\text{год}$ , середня подача відпрацьованого інгібітору становила  $16 \text{ м}^3/\text{год}$ . Кількість воднобішофітового розчину, що надходила на регенерацію, підтримувалась на 1-ій черзі  $15-17 \text{ м}^3/\text{год}$  (подавався весь воднобішофітовий розчин). На 2-ій черзі ця кількість становила  $2-3 \text{ м}^3/\text{год}$  (епізодично підвищували до  $5 \text{ м}^3/\text{год}$ ). На рис. 4.2 наведені технологічні точки установки регенерації, в яких здійснюється закачування воднобішофітового розчину і «свіжого» OV-07. Дані за добове видобування газу і витрати комплексного інгібітору в період випробування наведені в таблиці 5.3. Питомі витрати комплексного інгібітору OV-07 за результатами випробувань з 01.11 по 10.11.2007 року становили  $1,324 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{тис.м}^3$  газу, і порівняно з питомими витратами без теплової регенерації зменшилися на  $6,24 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{тис. м}^3$  газу. На вищенаведену величину впливає введення «свіжого» OV-07 під час регенерації інгібітору, що проводять з метою підтримання у KB і БЄ заданого рівня і постійної концентрації воднобішофітового розчину. Згідно з промисловими даними ця кількість в середньому дорівнює  $\approx 15 \%$ .

Таблиця 5.3

**Видобування газу і витрати OV-07 до і після впровадження теплового способу  
регенерації комплексного інгібітору**

Дата	Без регенерації інгібітору			Дата	З регенерацією інгібітору		
	Видобування газу, тис. м <sup>3</sup>	Витрати OV-07, x10 <sup>-3</sup> м <sup>3</sup>	Питомі витрати OV-07, x10 <sup>-3</sup> м <sup>3</sup> /тис. м <sup>3</sup> газу		Видобування газу, тис. м <sup>3</sup>	Витрати OV-07, x10 <sup>-3</sup> м <sup>3</sup>	Питомі витрати OV-07, x10 <sup>-3</sup> м <sup>3</sup> /тис. м <sup>3</sup> газу
10.05	206	1462,6	7,1	1.11	205	436,65	1,278
11.05	210	1627,4	7,9	2.11	207	496,8	1,501
12.05	208	1606,8	7,8	3.11	201	422,1	1,326
13.05	209	1586,2	7,7	4.11	208	478,4	1,232
14.05	205	1565,6	7,6	5.11	205	1455,5	1,444
15.05	206	1524,4	7,4	6.11	209	438,9	1,258
16.05	207	1565,6	7,6	7.11	204	408	1,444
17.05	208	1503,8	7,3	8.11	203	385,7	1,168
18.05	209	1524,4	7,4	9.11	207	455,4	1,184
19.05	210	1606,8	7,8	10.11	201	361,8	1,404
Разом	2078	15573,6	7,56	Разом	2050	5339,25	1,324

За результатами випробувань встановлено:

1) зниження витрат інгібітору за період випробувань завдяки впровадженню теплового способу регенерації становить:  
 $0,0062 \cdot 2050 = 12,71 \text{ м}^3$ ,

де 0,0062 – зниження питомої витрати комплексного інгібітору OV-07,  $\text{м}^3/\text{тис. м}^3$  газу;

2050 – об'єм обробленого газу, тис.  $\text{м}^3$ .

Виходячи з тривалості випробувань (10 діб), зниження витрат комплексного інгібітору становить у середньому  $1,27 \text{ м}^3$  за добу;

2) збільшення масової частки NaCl у P-2 до допустимої межі (<1,4 %) виявлено після 5-ти циклів використання інгібітору;

Слід зазначити, що згідно з фактичними даними за більш тривалий період часу порівняно з терміном проведення випробувань (10 діб), ефективність способу теплової регенерації є суттєво вищою. Питомі витрати комплексного інгібітору з початку впровадження 1.11.07-31.05.08 зменшилися в середньому на  $6,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{тис. м}^3$  газу.

#### **5.4. Результати промислового випробування технології попередження гідратуутворення та корозії на прикладі Кавердинського ГКР**

Дослідно-промислові випробування комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії OV-07, який запропонований автором для підвищення надійності експлуатації газових свердловин в умовах гідратуутворення і корозії, проведені на Кавердинському газоконденсатному родовищі ЗАТ «Пласт».

Дослідно-промислові випробування технології повного циклу використання нового комплексного інгібітору OV-07 на зазначеному родовищі проведені на свердловині № 2 і на УКПГ, де раніше як інгібітор гідратуутворення використовувався метанол. Робочі параметри

свердловини: дебіт газу – 206 тис. м<sup>3</sup>/доба, кількість води 1,5 м<sup>3</sup>/доба, об'ємна частка СО<sub>2</sub> – 5,3 %, вміст органічних кислот – 167 мг в літрі водної продукції. Згідно з розрахунками рівноважна температура гідратуутворення для умов С-1 при тиску 120 кг/см<sup>2</sup> становить 20 °С, швидкість корозії – 6,3 г/(м<sup>2</sup>·год).

Подачу інгібітору здійснювали централізовано на устя свердловини і перед теплообмінником УКПГ по інгібіторопроводам дозуючими насосами НД/63/400 потужністю 0,063 м<sup>3</sup>/год; середня подача ОV-07 на устя свердловини становила близько 0,055 м<sup>3</sup>/год, перед теплообмінником – 0,06 м<sup>3</sup>/год. Воднобішофітовий розчин з Р-2 направлявся на теплову регенерацію, після чого повертався в цикл обробки газу.

Ефективність комплексного інгібітору у попередженні гідратуутворення визначалась контролем роботи свердловини № 2 у гідратному режимі без подачі інгібітору. Точка роси газу визначалась вологоміром «Харків-2М», інтенсивність корозії – за зразками-свідками, які встановлювали в пробовідбірниках на усті свердловини.

Результати промислових випробувань цього складу інгібітору і технології його застосування наведені в таблицях 5.4, 5.5.

Таблиця 5.4

**Результати промислового впровадження ОV-07 для осушки газу на УКПГ Кавердинського ГКР**

Видобування газу, тис. м <sup>3</sup> /год	Тиск газу на виході в С-2, МПа	Температура газу в С-2, °С	Точка роси осушеного газу	
			метанол	ОV-07
1	2	3	4	5
8,5	0,30	-20	-15	-12
8,6	0,32	-21	-14	-13
8,4	0,28	-19	-16	-13
8,7	0,33	-21	-15	-13



Продовж. табл. 5.4

1	2	3	4	5
8,5	0,30	-20	-14	-13
8,8	0,34	-22	-16	-14
8,7	0,29	-19	-16	-12
8,4	0,28	-19	-16	-13
8,6	0,32	-21	-15	-14
8,4	0,27	-18	-15	-13

Таблиця 5.5

**Результати випробувань комплексного інгібітору OV-07  
на свердловині № 2 Кавердинського ГКР**

Без інгібітору корозії		2003 рік		2006 рік		2007 рік	
		ІГК		Нафтохім		OV-07	
$C_{Fe_2}$ г/дм <sup>3</sup>	$\nu_{кор.}$ сталі НКТ, мм/рік	$C_{Fe_2}$ г/дм <sup>3</sup>	$\nu_{кор.}$ сталі НКТ, мм/рік	$C_{Fe_2}$ г/дм <sup>3</sup>	$\nu_{кор.}$ сталі НКТ, мм/рік	$C_{Fe_2}$ г/дм <sup>3</sup>	$\nu_{кор.}$ сталі НКТ, мм/рік
405	8,06	55	0,042	35	0,0075	37	0,0081
411	8,12	61	0,053	39	0,0082	48	0,0150
398	7,91	68	0,061	28	0,0068	44	0,0101
402	8,03	74	0,082	37	0,0076	42	0,0091
408	8,23	66	0,064	36	0,0071	39	0,0087
406	8,12	78	0,084	40	0,0081	41	0,0092
412	7,99	70	0,072	27	0,0066	40	0,0085
418	8,31	79	0,092	30	0,0072	39	0,0084
425	8,25	75	0,077	41	0,0085	35	0,0081

Результати промислових випробувань підтвердили ефективність технології попередження корозії і гідратуутворення з застосування комплексного інгібітору на основі бішофіту :

- 1) швидкість рівномірної корозії при постійній циркуляції інгібітору в системі не перевищила 0,01 мм/рік. Інгібітор OV-07 ефективно гальмує корозію трубної сталі;
- 2) гідратуутворення в свердловині і на УКПГ не виявлено. Використання комплексного інгібітору OV-07 замість метанолу дозволяє попередити гідратуутворення й отримати точку роси обробленого газу відповідну застосуванню метанолу.

Також отримано значний екологічний ефект внаслідок попередження забруднення нафтопродуктами навколишнього середовища й утилізації використаних реагентів.

### **5.5. Техніко-економічна ефективність процесів промислового підготовляння природного газу на Кавердинському ГКР із застосуванням комплексного інгібітору OV-07**

Нині під час видобування та підготовляння природного газу застосовуються інгібітори корозії та метанол, вартість якого в 4,5 раза перевищує вартість комплексного інгібітору OV-07 на основі бішофіту. Втрати метанолу під час промислової обробки газу становлять 100 % через відсутність технології його регенерації. Вихідні дані для розрахунку економічної ефективності наведені в таблиці 5.6. Базовими є фактичні дані за 2007 р. порівняно з 2006 р., коли як інгібітор гідратуутворення застосовували метанол, як інгібітор корозії – «Нафтохім».

Річний економічний ефект від впровадження нового інгібітору гідратуутворення та корозії під час видобування та підготовляння газу до подальшого транспортування визначається за формулою [187, 188]:

$$E = ((C_1 \cdot Q_1) + (C_2 \cdot Q_2)) - (C_3 \cdot Q_3), \quad (4.7)$$

де  $C_1$  – вартість метанолу, грн./тонна;

$C_2$  – вартість інгібітору корозії «Нафтохім», грн./тонна;

$C_3$  – вартість комплексного інгібітору, грн./м<sup>3</sup>;

$Q_1$  – витрати метанолу, тонн/рік;

$Q_2$  – витрати інгібітору корозії «Нафтохім», тонн/рік;

$Q_3$  – витрати комплексного інгібітору, м<sup>3</sup>/рік.

Таблиця 5.6

**Вихідні дані для розрахунку економічної ефективності  
комплексного інгібітору**

№ з/п	Назва показника	Річний об'єм
1	2	3
1.	Об'єм відпрацьованого газу, млн. м <sup>3</sup> на рік Свердловина № 2 Кавердинського ГКР	68,5
2.	Кількість витраченого метанолу, тонн на рік Свердловина № 2 Кавердинського ГКР	315,4
3.	Кількість витраченого інгібітору корозії «Нафтохім», тонн на рік Свердловина № 2 Кавердинського ГКР	10,96
4.	Кількість витраченого інгібітору OV-07, м <sup>3</sup> на рік Свердловина № 2 Кавердинського ГКР	774,05
5.	Вартість інгібітору, грн.: метанол, за тонну «Нафтохім», за тонну інгібітор OV-07, за м <sup>3</sup>	1850 20 000 577
6.	Загальна вартість витраченого інгібітору, тис. грн. на рік: метанол інгібітор корозії «Нафтохім» інгібітор OV-07	583,5 219,2 446,6
7.	Економічний ефект, тис. грн. на рік Свердловина № 2 Кавердинського ГКР	356,1

При впровадженні технології антигідратного та антикорозійного захисту газопромислового обладнання із використанням комплексного інгібітору на основі бішофіту отримано економічний ефект:

1) за рахунок використання дешевої сировини (бішофіт, поверхнево-активні речовини) замість вартісних метанолу та інгібіторів корозії, а також регенерації комплексного інгібітору. Загальний дохід станом на 2008 р. від впровадження розробки на свердловині № 2 Кавердинського газоконденсатного родовища становить 356,1 тис. грн.;

2) від зменшення кількості операцій із закачування двох інгібіторів.

### **Висновки до розділу 5**

Випробування нової технології антигідратного та антикорозійного захисту на свердловині № 2 Кавердинського газоконденсатного родовища є промисловим підтвердженням поставленим задачам.

1. У результаті впровадження розробленого способу підготовки та приготування комплексного інгібітору гідратоутворення та корозії термін підготовки бішофіту скорочено у 4 рази, підвищено ступінь осадження  $\text{CaSO}_4$  у 7,5 рази, при цьому об'єм осаду зменшився у 3 рази, а кількість хлоридів у ньому не перевищувала 1,7% від загального об'єму, ступінь захисту за даними корозійних досліджень становить 98,4 %, ступінь утримування заліза – 97,6%.

2. Впровадження хімічного способу регенерації комплексного інгібітору дозволило отримати економію 280 грн./м<sup>3</sup> інгібітору; теплового – 450 грн./м<sup>3</sup>, а також знизити витрати комплексного інгібітору у середньому 1,27 м<sup>3</sup>/доба.

3. Впровадження технологічних схем використання комплексного інгібітору на основі бішофіту дозволило отримати річний економічний ефект на суму 356,1 тис. грн./рік за рахунок використання дешевої сировини (бішофіт, поверхнево-активні речовини) замість вартісних

метанолу та інгібіторів корозії, регенерації комплексного інгібітору, зменшення кількості операцій із закачування двох інгібіторів та значний екологічний ефект внаслідок попередження забруднення нафтопродуктами навколишнього середовища й утилізації використаних реагентів.

## ВИСНОВКИ

Дисертація є закінченою науково-дослідною роботою, в якій, на підставі результатів експериментальних досліджень процесів гідратування та корозії, розроблено та впроваджено технологію захисту газопромислового обладнання в агресивних умовах із використанням комплексного інгібітору на основі бішофіту. Одержано наступні основні висновки.

1. Аналіз сучасного стану застереження гідратування і корозії газопромислового обладнання показав, що основою комплексного інгібітору гідратування та корозії можуть бути розчини бішофіту з добавками амфотерних та катіонних ПАР.

2. Розроблено лабораторну установку та вдосконалено методику для дослідження гідратування в динамічних умовах із використанням пропану як гідратувального газу, що дозволяє визначати ефективність інгібіторів гідратування при низьких тисках (до 0,4 МПа).

3. Виконано комплекс лабораторних досліджень впливу поверхнево-активних речовин на антигідратні, корозійні та технологічні властивості розчинів бішофіту. Установлено, що введення в розчин бішофіту амфотерної ПАР КАПБ забезпечує зниження температури відкладання гідратів на 6 °С та збільшення ступеня осадження  $\text{CaSO}_4$  на 76,86 %; катіоноактивної ПАР КІ-1М – високий ступінь (99,6 %) захисту металу від корозії; лимонної кислоти – ступінь утримування іонів заліза 96,5 %.

4. Розроблено на основі розчинів бішофіту нову рецептуру комплексного інгібітору гідратування і корозії OV-07, що включає (масова частка, %): магній хлорид – 23-25, амфотерну ПАР КАПБ – 0,1-0,2, катіонну ПАР КІ-1М – 0,1-0,2 та лимонну кислоту – 0,2-0,5. Показано, що використання інгібітору OV-07 забезпечує ступінь захисту газопромислового обладнання від корозії 96,4-97,5 %, зниження рівноважної температури гідратування на 5,2-6,7°С та підвищення

допустимого порога засолення комплексного інгібітору у 1,4-1,6 рази порівняно з бішофітом.

5. Запропоновано технологічні схеми використання комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії на основі бішофіту OV-07, які включають напівзамкнений і повний цикли застосування. Розроблено спосіб приготування комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії OV-07. Для відновлення антигідратних, антикорозійних та технологічних властивостей комплексного інгібітору запропоновано використання теплового та хімічного способів його регенерації, що дозволяють знизити витрати інгібітору на 85 %.

6. Технологічні схеми антигідратного та антикорозійного захисту впроваджено на Кавердинському газоконденсатному родовищі. Промислові випробування свідчать, що приготування комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії запропонованим способом забезпечує скорочення терміну підготовки бішофіту у 4 рази, підвищення ступеня видалення кальцій сульфату у 7,5 рази, при цьому об'єм осаду зменшився у 3 рази, ступінь захисту за даними корозійних досліджень становить 98,4 %, ступінь утримування іонів заліза – 97,6%. Економія за прямими витратами у результаті хімічної регенерації інгібітору становить 280 грн./м<sup>3</sup>, теплової – 450 грн./м<sup>3</sup>. Економічний ефект від впровадження технологічних схем використання комплексного інгібітору на основі бішофіту на свердловині 2 Кавердинського ГКР становить 356,1 тис. грн.

## Додаток А

## Антигідратні показники розчинів бішофіту

Таблиця А.1

## Фізичні властивості розчинів бішофіту

Густина, г/см <sup>3</sup>	Масова частка MgCl <sub>2</sub> у розчині бішофіту, %	Температура замерзання, °С	Температура кипіння, °С	Зниження температури гідратоутворення, °С
1,05	5,9	-6,3	101,3	2,7
1,10	11,5	-13,4	102,6	7,7
1,15	17,0	-26,9	104,2	15,0
1,16	18,1	-28,0	104,5	16,4
1,17	19,2	-29,0	104,8	17,3
1,18	20,2	-29,5	105,1	22,3
1,19	21,3	-30,0	105,4	25,9
1,20	22,2	-29,7	104,7	–
1,21	23,2	-29,5	106,0	–
1,22	24,3	-29,3	106,3	–
1,23	25,2	-29,1	106,6	–
1,24	26,2	-28,5	107,1	–
1,25	27,2	-28,0	107,6	–
1,26	28,1	-26,6	108,2	–
1,27	29,1	-25,1	108,7	–
1,28	30,1	-23,7	109,3	–
1,29	31,0	-22,3	109,8	–
1,30	31,9	-20,8	110,3	–
1,31	32,8	-19,5	110,8	–
1,32	33,7	–	111,3	–
1,33	34,6	–	111,8	–



**Додаток Б**

**Результати дослідження корозійної активності розчинів  
бішофіту в середовищі CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>**

Швидкість корозії сталі в розчинах бішофіту у кисневому середовищі ( $P_{O_2} = 0,1$  МПа)

Вуглеводнева фаза	Температура, °С	Масова частка $MgCl_2$ у бішофіті, %	Швидкість корозії, $г/(м^2 \cdot год)$							
			Час, год							
1	2	3	0,5	1	2	3	8	8	8	
Без конденсату	20,00	20,00	2,05±0,02	1,43±0,01	0,94±0,01	0,64±0,00	0,48±0,00			
			22,00	1,91±0,03	1,22±0,02	0,72±0,01	0,55±0,00	0,31±0,00		
			24,00	1,49±0,04	0,88±0,02	0,52±0,01	0,43±0,01	0,13±0,00		
			29,00	1,18±0,03	0,66±0,02	0,37±0,01	0,21±0,00	0,07±0,00		
			20,00	4,20±0,03	2,68±0,02	1,79±0,01	1,45±0,00	0,77±0,00		
	60,00	22,00	3,80±0,03	2,38±0,01	1,53±0,01	1,18±0,01	0,62±0,00			
		24,00	3,29±0,04	1,15±0,02	1,33±0,00	0,89±0,01	0,45±0,00			
		29,00	2,59±0,03	1,58±0,01	0,8±0,01	0,56±0,01	0,23±0,00			
		20,00	4,98±0,03	3,23±0,02	2,23±0,01	1,75±0,00	1,01±0,00			
		22,00	4,45±0,03	2,85±0,02	1,79±0,01	1,46±0,01	0,83±0,00			
	80,00	24,00	3,99±0,03	2,48±0,01	1,57±0,01	1,18±0,01	0,59±0,00			

1	2	3	4	5	6	7	8
У присутності конденсату	110,00	29,00	3,16±0,03	1,89±0,02	1,00±0,01	0,66±0,01	0,40±0,00
		20,00	6,10±0,03	3,98±0,01	2,67±0,01	2,12±0,01	1,18±0,00
		22,00	5,63±0,03	3,54±0,02	2,43±0,01	1,83±0,01	1,03±0,00
		24,00	5,09±0,03	3,21±0,01	2,05±0,01	1,43±0,00	0,83±0,00
		29,00	4,11±0,02	2,42±0,02	1,43±0,01	0,95±0,01	0,48±0,00
		20,00	1,82±0,04	1,25±0,02	0,84±0,01	0,59±0,01	0,37±0,00
	60,00	22,00	1,42±0,03	1,11±0,02	0,59±0,01	0,44±0,01	0,30±0,00
		24,00	1,27±0,04	0,91±0,01	0,47±0,01	0,45±0,01	0,19±0,00
		29,00	0,90±0,03	0,52±0,01	0,33±0,01	0,27±0,00	0,17±0,00
		20,00	3,43±0,03	2,38±0,03	1,47±0,01	1,26±0,00	0,59±0,00
		22,00	2,87±0,03	1,88±0,02	1,31±0,01	0,97±0,00	0,52±0,00
		24,00	2,41±0,04	1,57±0,02	1,015±0,01	0,79±0,01	0,41±0,00
80,00	29,00	1,59±0,02	1,08±0,01	0,72±0,01	0,68±0,00	0,32±0,00	
	20,00	4,15±0,03	2,66±0,01	1,90±0,01	1,35±0,01	0,87±0,00	
		22,00	3,41±0,03	2,32±0,01	1,63±0,01	1,16±0,00	0,72±0,00

Продовж. табл. Б.1

1	2	3	4	5	6	7	8
		24,00	3,03±0,02	1,92±0,01	1,36±0,01	0,94±0,00	0,61±0,00
		29,00	1,99±0,03	1,34±0,02	0,88±0,01	0,77±0,01	0,38±0,00
	110,00	20,00	5,10±0,03	3,40±0,01	2,29±0,01	1,82±0,01	1,05±0,00
		22,00	4,23±0,03	2,91±0,01	1,95±0,01	1,56±0,01	0,82±0,00
		24,00	3,59±0,03	2,46±0,01	1,67±0,01	1,23±0,01	0,80±0,00
		29,00	2,46±0,03	1,72±0,02	1,21±0,01	0,88±0,01	0,57±0,00

Швидкість корозії сталі в розчинах бішофіту у вуглекислотному середовищі ( $P_{CO_2} = 0,1$  МПа)

Вуглеводнева фаза	Температура, °С	Масова частка $MgCl_2$ у бішофіті, %	Швидкість корозії, $г/(м^2 \cdot год)$																
			Час, год																
			0,5	1	2	3	8	5	6	7	8								
1	2	3																	
Без конденсату	20,00	20,00	1,82±0,03	1,57±0,02	1,31±0,01	1,23±0,01	1,01±0,00												
		22,00	1,62±0,03	1,4±0,01	1,05±0,01	0,91±0,00	0,74±0,00												
		24,00	1,58±0,03	1,18±0,02	0,92±0,01	0,76±0,01	0,55±0,00												
		29,00	1,22±0,02	0,87±0,01	0,56±0,01	0,42±0,00	0,25±0,00												
	60,00	20,00	4,42±0,02	3,87±0,01	3,37±0,01	3,15±0,01	2,63±0,00												
		22,00	3,76±0,03	3,35±0,02	2,75±0,01	2,41±0,01	1,84±0,00												
		24,00	3,20±0,03	2,69±0,02	2,23±0,01	1,82±0,00	1,30±0,00												
		29,00	2,90±0,03	1,95±0,01	1,40±0,01	1,12±0,00	0,69±0,01												
	80,00	20,00	5,62±0,03	4,95±0,02	4,18±0,01	3,80±0,01	3,27±0,00												
		22,00	4,88±0,04	4,15±0,01	3,41±0,01	3,05±0,00	2,29±0,00												
		24,00	4,41±0,03	3,53±0,02	2,78±0,01	2,38±0,00	1,72±0,00												

1	2	3	4	5	6	7	8
У присутності конденсату	110,00	29,00	3,72±0,03	2,60±0,13	1,92±0,05	1,40±0,00	0,84±0,00
		20,00	7,30±0,04	6,40±0,02	5,43±0,01	5,02±0,01	4,13±0,00
		22,00	6,34±0,03	5,28±0,01	4,39±0,01	4,08±0,01	3,23±0,00
		24,00	5,74±0,02	4,69±0,01	3,70±0,01	3,35±0,00	2,37±0,00
		29,00	4,70±0,03	3,41±0,02	2,33±0,01	1,85±0,01	1,23±0,00
	60,00	20,00	1,18±0,03	1,07±0,02	0,80±0,01	0,72±0,00	0,62±0,00
		22,00	1,11±0,02	0,87±0,01	0,68±0,01	0,64±0,00	0,43±0,00
		24,00	0,95±0,03	0,75±0,01	0,56±0,01	0,53±0,00	0,32±0,00
		29,00	0,82±0,04	0,63±0,02	0,35±0,01	0,29±0,01	0,21±0,00
		20,00	3,01±0,03	2,57±0,02	2,31±0,01	2,05±0,01	1,51±0,00
80,00	22,00	2,47±0,03	2,21±0,02	1,73±0,01	1,62±0,00	1,33±0,00	
	24,00	2,19±0,02	1,79±0,02	1,37±0,01	1,18±0,01	0,90±0,00	
	29,00	1,70±0,03	1,20±0,02	0,88±0,01	0,74±0,01	0,39±0,00	
	20,00	3,72±0,03	3,21±0,01	2,70±0,01	2,53±0,01	2,09±0,00	
	22,00	3,11±0,03	2,68±0,02	2,16±0,01	1,87±0,01	1,44±0,00	

Продовж. табл. Б.2

1	2	3	4	5	6	7	8
		24,00	2,80±0,02	2,37±0,02	1,80±0,01	1,59±0,01	1,12±0,00
		29,00	2,42±0,02	1,78±0,03	1,25±0,01	0,95±0,00	0,58±0,00
	110,00	20,00	4,82±0,02	4,23±0,01	3,57±0,01	3,19±0,01	2,59±0,00
		22,00	4,16±0,03	3,39±0,02	2,80±0,01	2,63±0,01	2,08±0,00
		24,00	3,69±0,03	3,12±0,02	2,50±0,01	2,15±0,00	1,58±0,00
		29,00	3,12±0,03	2,29±0,02	1,54±0,01	1,28±0,00	0,90±0,00

**Додаток В**

**Результати корозійних досліджень захисної дії поверхнево-активних речовин в розчині бішофіту**



Швидкість корозії сталі при дії ПАР в системі бішофіт – низькомолекулярні карбонові кислоти –  
 $\text{CO}_2/\text{O}_2$  – вуглеводень ( $T=80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=2$  год, динамічні умови)

Досліджувані речовини	Концентрація ПАР, г/дм <sup>3</sup>	$V_{кор.}$ , г/(м <sup>2</sup> ·год)	$\bar{x}$ , (M±m), г/м <sup>2</sup>	$Z_{min}$ , %	$Z_{max}$ , %	$\bar{Z} \pm \Delta Z$ , %	$\bar{Z}$ (для всіх конц.) ±ΔZ (для всіх конц.), %
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>CO<sub>2</sub></b>							
Без інгібітору		9,46	4,73±0,03				
KI-1M	0,5	0,42	0,21±0,03	94,97	96,15	95,56±0,59	96,66±0,52
KI-1M	1	0,35	0,18±0,03	95,60	96,79	96,19±0,59	
KI-1M	2	0,33	0,17±0,02	95,98	96,84	96,41±0,43	
KI-1M	4	0,32	0,16±0,03	96,06	97,18	96,62±0,56	
KI-1M	6	0,28	0,14±0,03	96,57	97,68	97,12±0,55	
KI-1M	8	0,25	0,13±0,02	96,87	97,63	97,25±0,38	
KI-1M	10	0,23	0,12±0,03	96,90	98,03	97,46±0,56	
St	0,5	2,31	1,16±0,03	75,05	75,91	75,48±0,43	90,43±0,52

Продовж. табл. В.1

1	2	3	4	5	6	7	8
St	1	0,79	0,4±0,02	91,15	91,94	91,54±0,40	
St	2	0,74	0,37±0,03	91,65	92,71	92,18±0,53	
St	4	0,69	0,35±0,04	91,87	93,34	92,60±0,73	
St	6	0,65	0,33±0,03	92,43	93,62	93,02±0,59	
St	8	0,62	0,31±0,03	92,91	93,99	93,45±0,54	
St	10	0,50	0,25±0,02	94,28	95,16	94,71±0,44	
CPK	0,5	7,26	3,63±0,03	23,10	23,41	23,26±0,16	47,07±0,39
CPK	1	5,80	2,90±0,03	38,36	39,03	38,69±0,33	
CPK	2	4,81	2,41±0,03	48,70	49,40	49,05±0,35	
CPK	4	4,40	2,19±0,03	53,15	53,83	53,49±0,34	
CPK	6	4,30	2,15±0,03	54,20	54,89	54,55±0,34	
CPK	8	4,28	2,14±0,03	54,41	54,93	54,67±0,26	
CPK	10	4,20	2,10±0,03	55,24	55,97	55,60±0,37	
EM	0,5	6,81	3,41±0,03	27,80	28,02	27,91±0,11	55,54±0,24
EM	1	5,41	2,71±0,03	42,47	42,94	42,71±0,24	

Продовж. табл. В.1

1	2	3	4	5	6	7	8
ЕМ	2	3,97	1,99±0,03	57,57	58,30	57,93±0,36	
ЕМ	4	3,47	1,74±0,02	63,10	63,33	63,21±0,11	
ЕМ	6	3,32	1,66±0,02	64,72	65,09	64,90±0,19	
ЕМ	8	3,22	1,61±0,03	65,50	66,43	65,96±0,47	
ЕМ	10	3,20	1,60±0,02	65,98	66,37	66,17±0,19	
КАПБ	0,5	7,07	3,54±0,03	24,92	25,40	25,16±0,24	58,13±0,33
КАПБ	1	5,43	2,72±0,03	42,22	42,77	42,49±0,27	
КАПБ	2	4,42	2,21±0,04	52,78	53,78	53,28±0,50	
КАПБ	4	3,16	1,58±0,03	66,08	67,12	66,60±0,52	
КАПБ	6	2,76	1,38±0,03	70,29	71,37	70,82±0,54	
КАПБ	8	2,53	1,27±0,01	73,11	73,02	73,07±0,05	
КАПБ	10	2,32	1,16±0,02	75,20	75,75	75,48±0,28	
КАПБ+10% КІ-1М	0,5	5,32	2,66±0,04	43,35	44,18	43,76±0,41	67,93±0,39
КАПБ+10% КІ-1М	1	3,87	1,94±0,02	58,90	59,07	58,99±0,09	

1	2	3	4	5	6	7	8
КАПБ+10% КІ-1М	2	3,05	1,53±0,03	67,22	68,10	67,65±0,44	
КАПБ+10% КІ-1М	4	2,36	1,18±0,03	74,63	75,49	75,05±0,43	
КАПБ+10% КІ-1М	6	2,30	1,15±0,04	75,06	76,32	75,69±0,63	
КАПБ+10% КІ-1М	8	2,19	1,1±0,02	76,55	76,94	76,74±0,20	
КАПБ+10% КІ-1М	10	2,09	1,05±0,03	77,25	78,36	77,80±0,55	
<b>O<sub>2</sub></b>							
Без інгібітору		17,38	8,69±0,03				
КІ-1М	0,5	2,24	1,12±0,03	75,85	76,80	76,32±0,47	83,90±0,47
КІ-1М	1	1,56	0,78±0,02	83,28	83,75	83,51±0,24	
КІ-1М	2	1,47	0,74±0,03	83,84	84,88	84,36±0,52	
КІ-1М	4	1,37	0,69±0,04	84,62	86,21	85,41±0,80	
КІ-1М	6	1,34	0,67±0,02	85,53	86,15	85,84±0,31	
КІ-1М	8	1,31	0,68±0,02	85,22	86,04	85,62±0,41	
КІ-1М	10	1,30	0,65±0,02	85,87	86,65	86,26±0,39	
St	0,5	2,78	1,39±0,02	70,37	70,94	70,66±0,28	78,50±0,57

Продовж. табл. В.1

1	2	3	4	5	6	7	8
St	1	2,09	1,05±0,04	77,16	78,45	77,80±0,64	
St	2	1,95	0,98±0,03	78,83	79,74	79,28±0,46	
St	4	1,93	0,97±0,05	78,62	80,29	79,45±0,84	
St	6	1,88	0,94±0,03	79,63	80,63	80,13±0,50	
St	8	1,79	0,91±0,03	80,30	81,23	80,76±0,46	
St	10	1,76	0,88±0,03	80,86	81,94	81,40±0,54	
CPK	0,5	6,50	3,25±0,03	31,09	31,50	31,29±0,21	42,19±0,19
CPK	1	5,76	2,88±0,04	38,73	39,50	39,11±0,38	
CPK	2	5,41	2,71±0,03	42,51	42,90	42,71±0,20	
CPK	4	5,30	2,65±0,02	43,86	44,09	43,97±0,11	
CPK	6	5,18	2,59±0,02	45,10	45,39	45,24±0,15	
CPK	8	5,10	2,55±0,03	45,83	46,35	46,09±0,26	
CPK	10	5,02	2,51±0,02	46,92	46,95	46,93±0,02	
EM	0,5	6,20	3,10±0,03	34,31	34,61	34,46±0,15	57,87±0,30
EM	1	4,16	2,08±0,03	55,75	56,30	56,03±0,28	

Продовж. табл. В.1

1	2	3	4	5	6	7	8
ЕМ	2	3,85	1,93±0,03	58,90	59,49	59,20±0,30	
ЕМ	4	3,60	1,80±0,02	61,84	62,05	61,95±0,11	
ЕМ	6	3,45	1,73±0,04	62,90	63,96	63,42±0,53	
ЕМ	8	3,32	1,66±0,03	64,58	65,24	64,90±0,33	
ЕМ	10	3,29	1,65±0,03	64,68	65,56	65,12±0,44	
КАПБ	0,5	5,90	2,95±0,04	37,26	38,01	37,63±0,37	59,98±0,32
КАПБ	1	4,35	2,18±0,01	54,04	53,78	53,91±0,13	
КАПБ	2	3,30	1,65±0,02	64,99	65,24	65,12±0,13	
КАПБ	4	3,20	1,60±0,03	65,71	66,64	66,17±0,47	
КАПБ	6	3,35	1,68±0,04	63,95	65,02	64,48±0,54	
КАПБ	8	3,25	1,63±0,03	65,05	66,04	65,54±0,50	
КАПБ	10	3,12	1,56±0,03	66,68	67,36	67,02±0,34	
КАПБ+10% КІ-1М	0,5	5,20	2,60±0,03	44,71	45,36	45,03±0,32	68,17±0,31
КАПБ+10% КІ-1М	1	2,90	1,45±0,03	68,91	69,78	69,34±0,43	
КАПБ+10% КІ-1М	2	2,75	1,38±0,03	70,29	71,37	70,82±0,54	

Продовж. табл. В.1

1	2	3	4	5	6	7	8
КАПБ+10% КІ-1М	4	2,70	1,35±0,02	71,24	71,68	71,46±0,22	
КАПБ+10% КІ-1М	6	2,65	1,33±0,02	71,72	72,05	71,88±0,17	
КАПБ+10% КІ-1М	8	2,45	1,23±0,02	73,70	74,29	74,00±0,29	
КАПБ+10% КІ-1М	10	2,40	1,20±0,02	74,45	74,81	74,63±0,18	

**Додаток Д**

**Оцінка параметрів апроксимаційного поліноміального  
рівняння залежності швидкості корозії від концентрації  
ПАР в розчинах бішофіту**



Таблиця Д.1

Коефіцієнти та оцінка параметрів апроксимаційного поліноміального рівняння (3.10) залежності швидкості корозії від концентрації ПАР в присутності кисню і вуглекислого газу

Інгібітор	Коефіцієнти рівняння					Оцінка параметрів апроксимаційного рівняння			
	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$R$	$R^2$	Пояснена дисперсія, %	Залишкова помилка	
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	
Для середовища $O_2$									
КІ-1М	17,38	-13,88	2,84	-0,16	0,613	0,3762	37,62	137,85	
St	17,38	-13,42	2,75	-0,16	0,616	0,3798	37,98	128,40	
СРК	17,38	-10,26	2,08	-0,12	0,668	0,4462	44,62	69,65	
ЕМ	17,38	-11,44	2,30	-0,13	0,736	0,5423	54,23	74,80	
КАПБ	17,38	-11,74	2,37	-0,14	0,752	0,5659	56,59	72,97	
КАПБ+КІ-1М	17,38	-12,44	2,52	-0,14	0,715	0,5118	51,18	91,08	
Для середовища $CO_2$									
КІ-1М	9,46	-8,02	1,65	-0,09	0,570	0,3254	32,54	49,44	
St	9,46	-7,43	1,51	-0,09	0,727	0,5284	52,84	31,36	
СРК	9,46	-3,44	0,64	-0,03	0,958	0,9183	91,83	2,05	

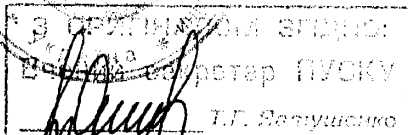
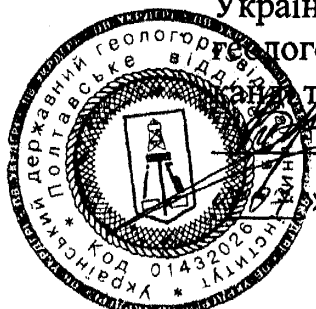
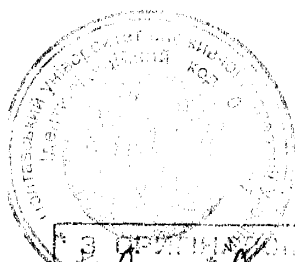
Продовж. табл. Д.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
ЕМ	9,46	-3,98	0,72	-0,04	0,9632	0,9278	92,78	2,59
КАПБ	9,46	-3,74	0,64	-0,03	0,978	0,9555	95,55	2,02
КАПБ+КІ-1М	9,46	-5,09	0,97	-0,05	0,905	0,8182	81,82	8,14

Додаток Ж **ЗАТВЕРДЖУЮ**  
 Директор Полтавського відділення  
 Українського державного  
 геологорозвідувального інституту,  
 м. Полтава, вул. Техн. наук

О.В. Лужаниця

\_\_\_\_\_ 2009 р.



**АРКУШ УХВАЛЕННЯ  
 РЕКОМЕНДАЦІЇ**

**ВИКОРИСТАННЯ РЕАГЕНТУ OV-07 ЯК КОМПЛЕКСНОГО  
 ІНГІБИТОРУ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ ТА КОРОЗІЇ**

**Загальні технічні вимоги**

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАГЕНТА OV-07 В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА  
 ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ И КОРРОЗИИ**

**Общие технические требования**

Керівник розробки:

Заступник директора ПВ УкрДГРІ  
 з наукової роботи, д-р техн. наук

І.Г. Зезекало

Інженер зі стандартизації

Завідувач відділу закінчування  
 та дослідно-промислової експлуатації  
 свердловин, канд. техн. наук

О.Е. Байрак

Асистент кафедри хімії Полтавського  
 університету споживчої кооперації України

О.О. Іванків

В.І. Дмитренко

**ПОГОДЖЕНО**

Голова правління ЗАТ «ПЛАСТ»



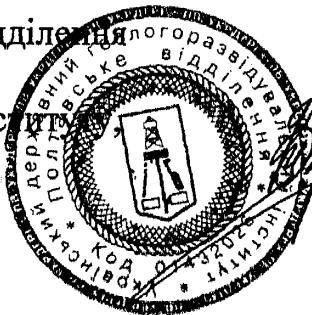
О.Ю. Сомов

УКНД 75.020

Додаток 3

**Ключові слова:** гідратування, корозія, інгібітор, інгібіторний захист, природний газ, бішофіт, попередження гідратування, газові гідрати.

Директор Полтавського відділення  
Українського державного  
геологорозвідувального інституту  
канд. техн. наук



*[Signature]*  
О.В. Лужаниця

Керівник розробки:

Заступник директора ПВ УкрДГРІ  
з наукової роботи, д-р техн. наук

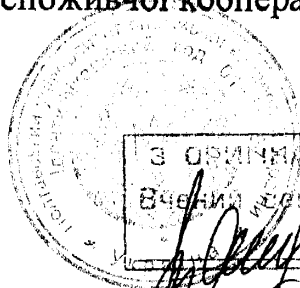
І.Г. Зезекало

Завідувач відділу закінчування  
та дослідно-промислової експлуатації  
свердловин, канд. техн. наук

О.О. Іванків

Асистент кафедри хімії Полтавського  
університету споживчої кооперації України

В.І. Дмитренко



З ОСУННАТОМ ЗНАЧО:  
Вчений секретар ПВСКУ  
*[Signature]*  
Т.Г. Сосновська

З ОРИГІНАЛОМ ЗГІДНО:  
Вчений секретар ПУСКУ  
Т.Г. Ястремченко



## Додаток И



## АКТ

28.08.2007 р.

м. Полтава

### впровадження ПАР кокамідпропілбентаїн як каталізатор осадження $\text{CaSO}_4$ при обезсульфачуванні бішофіту св. №13 Східно-Полтавського родовища

З метою прискорення процесу осадження  $\text{CaSO}_4$  при обезсульфачуванні бішофіту призначеного для приготування промивальної рідини первинного розкриття карбонатних відкладів Загорянської площі св.№3 використали каталізатор кокамідпропілбентаїн. Завдяки додаванню даного реагенту в об'ємі 0,1 % до бішофіту в момент введення хлориду кальцію процес осадження прискорився в чотири рази. Так осад  $\text{CaSO}_4$  в бішофіті без додавання каталізатора формувався в вертикальній ємності об'ємом  $36 \text{ м}^3$  протягом 20 днів, а з каталізатором – 5 днів.

Крім того, з метою повного використання  $\text{CaCl}_2$ , введеного в першу порцію бішофіту, з розрахунку 4 тони на  $140 \text{ м}^3$ , тобто в чотирикратному надлишку по відношенню до вмісту  $\text{SO}_4^{2-}$  у бішофіті, другу порцію обезсульфачування бішофіту провели шляхом введення в необезсульфачений бішофіт 0,1 % кокамідпропілбентаїну та осаду  $\text{CaSO}_4$ , в якому, за даними хімічного аналізу, містилось до 100 г/л іонів  $\text{Ca}^{2+}$ , що дозволило прискорити процес обезсульфачення.

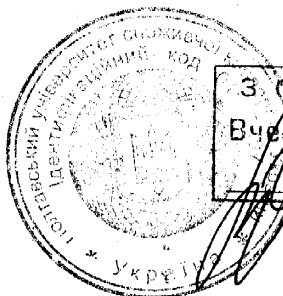
Таким чином, в промислових умовах вперше випробувано як каталізатор осадження  $\text{CaSO}_4$  при обезсульфачуванні бішофіту кокамідпропілбентаїн та застосовано технологію підготовки бішофіту шляхом повторного використання осаду  $\text{CaSO}_4$  з надлишковим вмістом  $\text{CaCl}_2$ , що дозволило здешевити процес підготовки та прискорити осадження в 4 рази.

Пошукач

Нач.технологічного відділу ПНГРЕВС

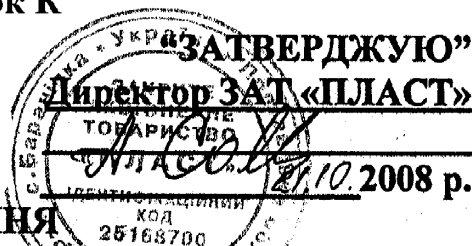
В.І.Дмитренко

Ю.О.Брижань



З ОРИГІНАЛОМ ЗГІДНО:  
 Вчений секретар ПУСКУ  
 Т.Г. Ястущенко

Додаток К



### АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Результатів дисертаційної роботи здобувача Дмитренко В.І. за темою:  
 «Підвищення надійності експлуатації газоконденсатних родовищ в умовах  
 вуглекислотної корозії і гідратуутворення з застосуванням комплексного  
 інгібітору на основі бішофіту»

**1. Назва впровадження: «РОЗРОБКА І ВПРОВАДЖЕННЯ НОВОГО СПОСОБУ ПІДГОТОВКИ ТА ПРИГОТУВАННЯ КОМПЛЕКСНОГО ІНГІБІТОРА ГІДРАТУУТВОРЕННЯ ТА КОРОЗІЇ OV-07»**

**2. Ким запроваджено, адреса, автори:**

Полтавське відділення Українського геологорозвідувального інституту  
 36002 м. Полтава, вул. Фрунзе 149

Лабораторія дослідно-промислової експлуатації свердловин

Професор Зезекало І.Г., здобувач Дмитренко В.І.

**3. Джерело інформації: Патент №32753 Україна, МПК(2006) E21B 43/11.**

Номер заявки №и 2008 01113. Заявл. 30.01.2008р.; опубл. 26.05.2008,

Бюл. № 10

**4. Назва підприємства, де проведено впровадження:**

ЗАТ «ПЛАСТ»

2007 рік

дата початку впровадження

**5. Назва об'єктів, де проведено впровадження: Кавердинське ГКР**

**6. Основні результати впровадження: Дані хімічного аналізу проби розчину бішофіту після знесульфатування запропонованим способом показали, що вміст сульфат-іонів становить 0,03%, ступінь осадження CaSO<sub>4</sub> – 81,4%, при цьому об'єм осаду зменшився у 3 рази, а кількість хлоридів у ньому не перевищувала 1,7% від загального об'єму. Ступінь захисту за даними корозійних досліджень становить 98,4%, ступінь утримування заліза – 97,6%.**

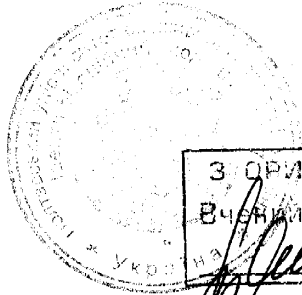
Таким чином, проведені дослідження показали, що використання запропонованого способу підготовки та приготування комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії OV-07 у порівнянні з традиційним забезпечує зменшення терміну приготування комплексного інгібітору в 3-4 рази, підвищення ступеню видалення сульфату кальцію у 5-8 разів при значному покращенню його антигідратних, антикорозійних та технологічних властивостей.

Відповідальні за впровадження:

Головний технолог

О.М. Золотус

## Додаток Л



З ОРИГІНАЛОМ ЗГІДНО:  
Вчений секретар ІВСКУ  
Т.Г. Янушівченко



“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Директор ЗАТ «ПЛАСТ»

21.10.2008 р.

**АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ**

Результатів дисертаційної роботи здобувача Дмитренко В.І. за темою:  
«Підвищення надійності експлуатації газоконденсатних родовищ в умовах  
вуглекислотної корозії і гідратуутворення з застосуванням комплексного  
інгібітору на основі бішофіту»

**1. Назва впровадження: «РОЗРОБКА І ВПРОВАДЖЕННЯ НОВОГО ІНГІБІТОРУ ГІДРАТУУТВОРЕННЯ ТА КОРОЗІЇ ОУ-07 НА ОСНОВІ БІШОФІТУ»**

**2. Ким запроваджено, адреса, автори:**

Полтавське відділення Українського геологорозвідувального інституту  
36002 м. Полтава, вул. Фрунзе 149

Лабораторія дослідно-промислової експлуатації свердловин

Професор Зезекало І.Г., здобувач Дмитренко В.І.

**3. Джерело інформації: Пат. № 32436 Україна, МПК(2006) E21B 43/11.**

Номер заявки № u 2008 01115. Заявл. 30.01.2008р.; опубл. 12.05.2008,

Бюл. №9.

**4. Назва підприємства, де проведено впровадження:**

ЗАТ «ПЛАСТ»

2007 рік

дата початку впровадження

**5. Назва об'єктів, де проведено впровадження: Кавердинське ГКР**

**6. Основні результати впровадження: За результатами випробувань встановлено, що швидкість рівномірної корозії при постійній циркуляції інгібітору в системі не перевищила 0,01 мм/рік. Гідратуутворення в свердловинах і на УКПГ не виявлено. Використання комплексного інгібітору ОУ-07 дозволяє застерегти гідратуутворення й отримати точку роси обробленого газу мінус 13 °С.**

Застосування комплексного інгібітору забезпечує подовження міжремонтного періоду роботи наземного та підземного обладнання свердловин у 3 рази.

Відповідальні за впровадження:

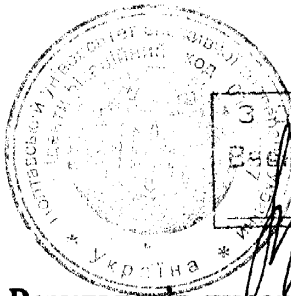
Головний технолог

О.М. Золотоус

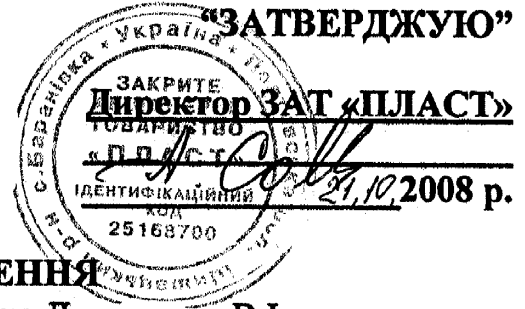
Здобувач

В.І. Дмитренко

## Додаток М



Завідуючий відділом згідно:  
 Вчений секретар ПУСКУ  
 Т.Г. Яспушенко

**АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ**

Результатів дисертаційної роботи здобувача Дмитренко В.І. за темою:  
 «Підвищення надійності експлуатації газоконденсатних родовищ в умовах  
 вуглекислотної корозії і гідратуутворення з застосуванням комплексного  
 інгібітору на основі бішофіту»

**1. Назва впровадження: «РОЗРОБКА І ВПРОВАДЖЕННЯ СПОСОБУ РЕГЕНЕРАЦІЇ КОМПЛЕКСНОГО ІНГІБІТОРУ ГІДРАТУУТВОРЕННЯ ТА КОРОЗІЇ OV-07»**

**2. Ким запроваджено, адреса, автори:**

Полтавське відділення Українського геологорозвідувального інституту  
 36002 м. Полтава, вул. Фрунзе 149

Лабораторія дослідно-промислової експлуатації свердловин

Професор Зезекало І.Г., здобувач Дмитренко В.І.

**3. Назва підприємства, де проведено впровадження:**

ЗАТ «ПЛАСТ»

2007 рік

дата початку впровадження

**4. Назва об'єктів, де проведено впровадження: Кавердинське ГКР**

**5. Основні результати впровадження: За результатами випробувань теплового способу регенерації встановлено, що зниження витрат інгібітору за період випробувань становить у середньому 1,27 м<sup>3</sup> за добу. Економія за прямими витратами (розрахунок виконаний за вартістю реагентів, які використані на регенерацію, до собівартості комплексного інгібітору OV-07) на 1 м<sup>3</sup> інгібітору при хімічній регенерації становить 280 грн., тепловій – 450 грн.**

Таким чином встановлено, що запропонована технологія регенерації комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії OV-07 дозволяє повторно використовувати інгібітор, і як наслідок, зменшити витрати хімічних реагентів в 2-3 рази.

**Відповідальні за впровадження:**

Головний технолог

О.М. Золотоус

Здобувач

В.І. Дмитренко



З ОРИГІНАЛОМ ЗГІДНО  
 Вчений секретар ПУСКУ  
 Т.Г. Ястушенко

Додаток Н

“ЗАТВЕРДЖУЮ”  
 Директор ЗАТ «ПЛАСТ»

ЗАКРИТЕ  
 АКЦІОНЕРНЕ  
 ТОВАРИСТВО  
 «ПЛАСТ»

21.10.2008 р.

### АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Результатів дисертаційної роботи здобувача Дмитренко В.І. за темою:  
 «Підвищення надійності експлуатації газоконденсатних родовищ в умовах  
 вуглекислотної корозії і гідратуутворення з застосуванням комплексного  
 інгібітору на основі бішофіту»

1. Назва впровадження: «РОЗРОБКА І ВПРОВАДЖЕННЯ НОВОГО СПОСОБУ АНТИГІДРАТНОГО ТА АНТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ ОБЛАДНАННЯ ГАЗОВИХ ТА ГАЗОКОНДЕНСАТНИХ СВЕРДЛОВИН»

2. Ким запроваджено, адреса, автори:

Полтавське відділення Українського геологорозвідувального інституту  
 36002 м. Полтава, вул. Фрунзе 149

Лабораторія дослідно-промислової експлуатації свердловин

Професор Зезекало І.Г., здобувач Дмитренко В.І.

3. Джерело інформації: Пат. № 32435 Україна, МПК(2006) E21B 37/00 E21B 43/11. Номер заявки № у 2008 01114. Заявл. 30.01.2008р.; опубл. 12.05.2008, Бюл. №9.

4. Назва підприємства, де проведено впровадження:

ЗАТ «ПЛАСТ»

2007 рік

дата початку впровадження

5. Назва об'єктів, де проведено впровадження: Кавердинське ГКР

6. Основні результати впровадження: Проведені дослідження показали, що використання розробленого способу антигідратного та антикорозійного захисту обладнання газових та газоконденсатних свердловин, – що включає приготування та підготовку, застосування та регенерацію комплексного інгібітору OV-07, – забезпечує експлуатацію свердловин в умовах гідратуутворення та інтенсивної корозії за відсутності двох інгібіторопроводів, за рахунок закачування в затрубний простір свердловини комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії OV-07. Сумарний ефект від впровадження запропонованого способу на св. №2 Кавердинського ГКР за 2007 рік склав 356,1 тис. грн. Впровадження даної технології показало простоту реалізації та високу ефективність проведених робіт та дозволило рекомендувати застосування впровадженого способу в експлуатації інших подібних газоконденсатних родовищах.

Відповідальні за впровадження:

Головний технолог



О.М. Золотоус

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Хайруллина Э. Р. Опыт и перспективы ингибиторной защиты нефтепромыслового оборудования [Электронный ресурс] / Э. Р. Хайруллина // Нефтегазовое дело. – 2004. – 4 с. – Режим доступа до журн.:  
[http://www.ogbus.ru/authors/Hairullina/Hairullina\\_1.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/Hairullina/Hairullina_1.pdf).
2. Халадов А. Ш. Повышение эффективности удаления асфальто-смолистых и парафиновых отложений при добыче нефти с большими перепадами температур в фонтанном лифте : автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук : спец. 25.00.17 «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» / А. Ш. Халадов. – Уфа, 2002. – 24 с.
3. Горев В. Г. Особенности выноса мехпримесей на скважинах добывающего фонда / В. Г. Горев, И. А. Кудрявцев // Состояние, проблемы, основные направления развития нефтяной промышленности в XXI веке (Часть IV : Добыча нефти и газа) : сб. научн. работ за материалами науч.-практ. конф., посвященной 25-летию СибНИИНП, 16-17 февраля 2000 г. –Тюмень : СибНИИНП, 2000. – С. 28-36.
4. Кудряшов С. И. Менеджмент солеотложения на месторождениях «НК «Роснефть» [Электронный ресурс] / С. И. Кудряшов // Нефтегазовое дело. – 2006. – 15 с. – Режим доступа до журн. :  
[http://www.ogbus.ru/authors/Kudryashov/Kudryashov\\_1.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/Kudryashov/Kudryashov_1.pdf).
5. Макогон Ю. Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование / Юрий Федорович Макогон – М. : Недра, 1985. – 232с.
6. Sloan E. D. Clathrate hydrates of natural gases / E. Dendy Sloan. – [2-nd ed.]. – NY : Marcel Dekker, 1998. – 705 p.
7. Дядин Ю. А. Газовые гидраты / Ю. А. Дядин, А. Л. Гущин // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 3. – С. 55-64.

8. Chuang Ji Constant rate natural gas production from a well in a hydrate reservoir / Ji Chuang, Goodarz Ahmadi, D. H. Smith // Fuel and Energy Abstracts. – 2002. – V.43, №3. – P. 173.
9. Goel N. Analytical modeling of gas recovery from in situ hydrates dissociation / N. Goel, M. Wiggins, S. Shah // Marine Petroleum Geology. – 2001. – V.18, № 5. – P. 514-523.
10. Nasrifar K. A model for prediction of gas hydrate formation conditions in aqueous solutions containing electrolytes and/or alcohol / Khashayar Nasrifar, Mahmood Moshfeghian // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2001. – V. 33, № 9. – P. 999–1014.
11. Бык С. Ш. Газовые гидраты / Бык С. Ш., Макогон Ю. Ф., Фомина В. И. – М. : Химия, 1980. – 296 с.
12. Makogon Y. F. Hydrates of Hydrocarbons / Makogon Y. F. – Tulsa : PennWell, 1997. – 504 p.
13. Гройсман А. Г. Теплофизические свойства газовых гидратов / Гройсман А. Г. – Новосибирск : Наука, 1985. – 94 с.
14. Истомин В. А. Газовые гидраты в природных условиях / В. А. Истомин, В. С. Якушев. – М. : Недра, 1992. – 236 с.
15. Истомин В. А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа / В. А. Истомин, В. Г. Квон. – М. : ООО «ИРЦГазпром», 2004. – 506 с.
16. Дядин Ю. А. Супрамолекулярная химия: Клатратные соединения / Ю. А. Дядин // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 2. – С. 79-88.
17. A new clathrate hydrate structure / J. A. Ripmeester, J. S. Tse, K. Ratckiffe [et al.] // Nature. – 1987. – V. 325, № 1. – P. 135-136.
18. Sassen R. Evidence of structure H hydrate. Gulf of Mexico continental slope / R. Sassen, I. R. MacDonald // Organic geochemistry. – 1994. – V. 22, № 6. – P. 1029-1032.

19. Манаков А. Ю. Газовые гидраты при высоких давлениях / А. Ю. Манаков, Ю. А. Дядин // Рос. хим. ж-л (Ж-л Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2003. – Т. 47, № 3. – С. 28-42.
20. Калашников О. В. К определению температуры гидратообразования во влажном природном газе / О. В. Калашников // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2001. – № 3. – С. 10-13.
21. Moses P. J. Determining Crystallization Temperatures of Clear Brine Fluids/ P. J. Moses, J. Teringo // Oil and Gas Journal. – 1984. – V. 82, № 4. – P. 62-65.
22. Горлачев В. В. Методика и компьютерная программа прогноза безгидратного режима работы скважин ПХГ «Зеленая свита » / В. В. Горлачев [Электронный ресурс] // Проблемы повышения газонефтеотдачи месторождений на завершающей стадии их разработки и эксплуатации ПХГ : статьи I всерос. заочная конф., 3-15 сент. 2005 г. – Северо-Кавказский государственный технический университет, 2005. – 12 с. – Режим доступа до конференції :  
<http://www.ncstu.ru/>  
Режим доступа до статті:  
[science.ncstu.ru/conf/past/2005/gasoil/01/02.pdf](http://science.ncstu.ru/conf/past/2005/gasoil/01/02.pdf).
23. Федорцов В. К. Методы предупреждения гидратообразования при освоении и исследовании газовых скважин / В. К. Федорцов, В. Е. Пешков, А. П. Шугаев // Тр. ЗапСибНИГНИ. – Тюмень, 1974. – Вып. 76. – С. 132-144.
24. Черемисинов О. А. Состав природного газа по данным газометрии скважин / О. А. Черемисинов, Н. Р. Шорохов. – М. : Недра, 1975. – 148 с.
25. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates / P. Englezos, N. Kalogerakis, P. D. Dholabhai [et al.] // Chemical Engineering Science. – 1987. – V. 42, №8. – P. 2647-2658.

26. Коллет Т. С. Растущий интерес к газовым гидратам [Электронный ресурс] / Т. С. Коллет, Р. Льюис, Т. Учида // Нефтегазовое обозрение. – 2001. – Т. 6, № 2. – С. 39-53. – Режим доступа до журн.:  
[http://www.slb.com/media/services/resources/oilfieldreview/russia01/au01/p38\\_53.pdf](http://www.slb.com/media/services/resources/oilfieldreview/russia01/au01/p38_53.pdf).
27. Казанцев В. За газогидратами будущее / В. Казанцев // Нефть и газ. – 2002. – № 3 (39). – С. 95-96.
28. Соловьев В. А. Природные газовые гидраты как потенциальное полезное ископаемое / В. А. Соловьев // Рос. хим. ж-л (Ж-л Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). – 2003. – Т. 47, № 3. – С. 59-69.
29. A comparative Raman spectroscopic study of natural gas hydrates collected at different geological sites / B. Chazallon, C. Focsa, J. L. Charlou [et al.] // Chemical Geology. – 2007. – V. 244, № 1-2. – P. 175-185.
30. Макогон Ю. Ф. Возможности образования гидратных залежей природных газов в придонной зоне морей и океанов / Ю. Ф. Макогон, А. А. Трофимук, В. П. Царев // Геология и геофизика. – 1973. – № 4. – С. 3-6.
31. Bryant L. Relative Value Relevance of the Successful Efforts and Full Cost Accounting Methods in the Oil and Gas Industry / L. Bryant // Review of Accounting Studies. – 2003. – V. 8, № 1. – P. 5-28.
32. Deep Natural Gas Resources / T. S. Dyman, R. E. Wyman, V. A. Kuuskraa [et al.] // Natural Resources Research. – 2003. – V. 12, № 4. – P. 273-290.
33. Majorowicz J. A. Natural Gas Hydrate Stability in the East Coast Offshore-Canada / J. A. Majorowicz, K. G. Osadetz // Natural Resources Research. – 2003. – V. 12, № 2. – P. 93-104.
34. Majorowicz J. A. Study of the Natural Gas Hydrate "Trap Zone" and the Methane Hydrate Potential in the Sverdrup Basin, Canada / J. A. Majorowicz P. K. Hannigan K. G. Osadetz // Natural Resources Research. – 2002. – V. 11, № 2. – P. 79-96.

35. Milkov A. Two-dimensional modeling of gas hydrate decomposition in the northwestern Gulf of Mexico: significance to global change assessment / A. Milkov, R. Sassen // *Sedimentary Geology*. – 2002. – V. 147, № 3-4. – P. 247-252.
36. Moses P. J. Determining Crystallization Temperatures of Clear Brine Fluids/ P. J. Moses, J. Teringo // *Oil and Gas Journal*. – 1984. – V. 82, № 4. – P. 62-65.
37. Истомин В. А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах сбора и промышленной обработки газа и нефти / Истомин В. А. – М. : ВНИИГАЗ, 1990. – 214 с.
38. Masoudi R. Extension of the Valderrama-Patel-Teja Equation of State Modelling Single and Mixed Electrolyte Solutions / R. Masoudi, B. Tohidi // *Chemical Engineering Science*. – 2003. – V. 58, № 9. – P. 1743-1749.
39. Kuru E. A Compound Effect of Cutting and Bit Dull on Cutters Temperature for Polycrystalline Diamond Compact Bits / E. Kuru, A. K. Wojtanowicz // *Transactions of the ASME Journal of Energy Resources Technology*. – 1993. – V. 115, № 6. – P. 124-132.
40. Majorowicz J. A. Natural Gas Hydrate Stability in the East Coast Offshore-Canada / J. A. Majorowicz, K. G. Osadetz // *Natural Resources Research*. – 2003. – V 12, № 2. – P. 93-104.
41. Hammerschmidt E. G. Gas hydrates / E. G. Hammerschmidt // *American gas association monthly*. – 1936. – V. 18, № 7. – P. 273 - 276.
42. Пономарев Г. В. Условия образования гидратов природных и попутных газов / Г. В. Пономарев. – [вып.2]. – Куйбышев: НИИП, 1960. – С. 49-55.
43. Бухгалтер Э. Б. Расчет температуры гидратообразования в смесях углеводородов при высоких давлениях / Э. Б. Бухгалтер // *Газовое дело*. – 1969. – № 5. – С. 8-9.

44. McLeod Jr. H. O. Natural gas hydrates at pressures to 10000 psia / H. O. McLeod Jr., J. M. Campbell // Journal of Petroleum Technology. – 1961. – V. 13, № 6. – P. 590-594.
45. Heinse F. Aufschluß und Gewinnung Flüssiger und Gas Rohstoffe. / F. Heinse. – Freiberg, 1971. – 147 s.
46. Степанова Г. С. Разработка сероводородных месторождений углеводородов / Степанова Г. С., Зайцев И. Ю., Бурмистров А. Г. – М. : Недра, 1986. – 163 с.
47. Zhang Yi Formation of hydrate from single-phase aqueous solutions / Yi Zhang. – Pittsburgh : University of Pittsburgh, 2003. – 84 p.
48. Степанова Г. С. Уточненный метод расчета условий гидратообразования / Г. С. Степанова, А. Г. Бурмистров // Газовая промышленность. – 1986. – № 10. – С. 47.
49. Кемпбел Д. М. Очистка и переработка природных газов / Кемпбел Д. М. – М. : Недра, 1977. – 82 с.
50. Baillie C. Chart gives hydrate formation temperature for natural gas / C. Baillie, E. Wichert // Oil and Gas Journal. – 1987. – V. 85, № 14. – P. 37-39.
51. Хорошилов В. А. О некоторых закономерностях изменения параметров гидратообразования сероводородсодержащих газов / В. А. Хорошилов // Нефтяное хозяйство. – 1987. – № 3. – С. 43-46.
52. Valderrama J. O. A generalized Patel–Teja equation of state for polar and nonpolar fluids and their mixtures / J. O. Valderrama // Journal of Chemical Engineering of Japan. – 1990. – V. 23, № 1. – P. 87–91.
53. Javanmardi J. A new approach for prediction of gas hydrate formation conditions in aqueous electrolyte solutions / J. Javanmardi, M. Moshfeghian // Fluid Phase Equilibria. – 2000. – V. 168, № 2. – P. 135-148.
54. Vu V. Q. Use of a predictive electrolyte equation of state for the calculation of the gas hydrate formation temperature in the case of systems with

- methanol and salts / V. Q. Vu, P. D. Suchaux, W. Fürst // Fluid Phase Equilibria. – 2002. – V. 194-197. – P. 361-370.
55. Masoudi R. Estimating the hydrate stability zone in the presence of salts and/or organic inhibitors using water partial pressure / R. Masoudi, B. Tohidi // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2005. – V. 46, № 1-2. – P. 23– 36.
56. Мирзаев М. Ш. Использование пластовой воды в качестве ингибитора гидратообразования / М. Ш. Мирзаев, С. В. Козлов, А. А. Комаровских // Нефтепромысловое дело и транспорт нефти. – М. : ВНИИОЭНГ, 1985. – Вып. 8. – С.10-12.
57. Грунвальд А. В. Использование метанола в газовой промышленности в качестве ингибитора гидратообразования и прогноз его потребления в период до 2030 г. [Электронный ресурс] / А. В. Грунвальд // Нефтегазовое дело. – 2007. – 25 с. – Режим доступа до журн.:  
[http://www.ogbus.ru/authors/Grunvald/Grunvald\\_1.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/Grunvald/Grunvald_1.pdf).
58. Багаутдинов Н. Я. Научные основы и технологии воздействия физических полей на гидратопарафиновые отложения в нефтяных скважинах : автореф. дис. на соискание ученой степени доктора техн. наук : спец. 25.00.17 «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» / Н. Я. Багаутдинов. – Уфа, 2006. – 50 с.
59. Фатыхов М. А. Расчетные исследования разложения газогидрата в скважине при воздействии высокочастотной электромагнитной волны [Электронный ресурс] / М. А. Фатыхов, Н. Я. Багаутдинов // Нефтегазовое дело. – 2007. – 15 с. – Режим доступа до журн. :  
[http://www.ogbus.ru/authors/Fatykhov/Fatykhov\\_5.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/Fatykhov/Fatykhov_5.pdf).
60. Фатыхов М. А. Определение частоты электромагнитного воздействия на гидратопарафиновые отложения в подземном оборудовании скважин [Электронный ресурс] / М. А. Фатыхов, Н. Я. Багаутдинов // Нефтегазовое дело. – 2007. – 10 с. – Режим доступа до журн. :  
[http://www.ogbus.ru/authors/Fatykhov/Fatykhov\\_4.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/Fatykhov/Fatykhov_4.pdf).



61. Саяхов Ф. Л. О высокочастотном нагреве призабойной зоны скважин / Ф. Л. Саяхов, Г. А. Бабалян, С. И. Чистяков // Нефтяное хозяйство. – 1970. – № 10. – С. 49-52.
62. Гуров С. А. Повышение ресурса безопасной эксплуатации промысловых трубопроводов на основе применения ингибиторной защиты : автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук : спец. 05.26.03 «Пожарная и промышленная безопасность» (нефтегазовая отрасль)» / С.А. Гуров. – Уфа, 2003. – 24 с.
63. Шеин А. Б. Выбор эффективных ингибиторов кислотной коррозии для поддержания оптимальных значений технологических параметров в процессе кислотных обработок скважин / А. Б. Шеин, А. В. Денисова // Вестник Удмуртского университета. – 2004. – № 9. – С. 61-66.
64. Денисова А. В. Разработка и исследование ингибирующих композиций для соляно- и сернокислых сред : автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук : спец. 05.17.03 «Технология и исследование ингибирующих композиций для соляно- и сернокислых сред» / А. В. Денисова. – Пермь, 2007. – 15 с.
65. Effect of non-toxic corrosion inhibitors on steel in chloride solution / H. Akrouf, L. Bousselmi, E. Triki [et al.] // Journal of Materials Science. – 2004. – V. 39, № 24. – P. 7341 – 7350.
66. Корозійно-механічна тривкість внутрішньосвердловинного обладнання / В. Д. Макаренко, В. Ю. Чернов, К. О. Муравйов [та ін.] // Нафтова і газова промисловість. – 2004. – № 6. – С. 38-43.
67. Тимонин В. А. Состояние и технико-экономические перспективы противокоррозионной защиты [Электронный ресурс] / В. А. Тимонин // Коррозия территории нефтегаз. – 2006. – № 1(3). – 45 с. – Режим доступа до журн. :  
<http://www.neftegas.info/default.aspx?magazine=3&num=819&article=827>.

68. Проблеми корозійної стійкості промислових трубопроводів / В. Ю. Чернов, В. Д. Макаренко, Є. І. Крижанівський [та ін.] // Нафтова і газова промисловість. – 2002. – № 6. – С. 42-44.
69. Медведев А. П. Об усиленной коррозии трубопроводов систем сбора нефти / А. П. Медведев, А. Н. Маркин // Нефтяное хозяйство. – 1995. – № 11. – С. 56-59.
70. Улинг Г. Г. Коррозия и борьба с ней : введение в коррозионную науку и технику / Г. Г. Улинг, Р. У. Ревин ; пер. с англ. А. М. Сухотина, А. И. Хентова. – Л. : Химия, 1989. – 456 с.
71. Зезекало И. Г. Разработка и применение ингибиторов для защиты от коррозии газопромыслового оборудования в среде природного газа с повышенным содержанием карбоновых кислот : дис... кандидата техн. наук : 05.17.14 / Иван Гаврилович Зезекало. – М., 1986. – 170 с.
72. Маркин А.Н. СО<sub>2</sub>-коррозия нефтепромыслового оборудования // А. Н. Маркин, Р. Э. Низамов. – М. : «ВНИИОЭНГ», 2003. – 188 с.
73. Медведева М. Л. Коррозия и защита оборудования при переработке нефти и газа : [учеб. пособие] / Медведева М. Л. – М. : «Нефть и газ РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина», 2005. – 312 с.
74. Гоник А. А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения / Гоник А. А. – М. : Недра, 1976. – 193 с.
75. Хуршудов А. Г. Прогнозирование углекислотной коррозии нефтегазопроводов / А. Г. Хуршудов, И. С. Сивоконь, А. Н. Маркин // Нефтяное хозяйство. – 1989. – № 11. – С. 59-61.
76. Коррозия нефтегазового и нефтепромыслового оборудования : [учебное пособие] / [Абдуллин И. Г., Давидов С. Н., Худяков М. А., Кузнецов М.В.]. – Уфа : Изд. Уфимс.нгфт. ин-та, 1986. – 72 с.
77. Саакиян Л. С. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии / Л. С. Саакиян, А. П. Ефремов – М. : Недра, 1982. – 32 с.

78. Гоник А. А. Защита нефтяных резервуаров от коррозии / Гоник А. А., Калимуллин А. А., Сафонов Е. Н. – Уфа : РИЦ АНК «Башнефть», 1996. – 261 с.
79. Вяхирев Р. И. Обзор проблем коррозии и ингибиторной защиты трубопроводов с H<sub>2</sub>S-содержащей продукцией / Вяхирев Р. И., Гафаров Н. А., Митрофанов А. В. – М. : ВНИИОЭНГ, 1996. – 60 с.
80. Маркин А. Н. Коррозионные повреждения насосно-компрессорных труб на месторождениях Западной Сибири / А. Н. Маркин, А. Ю. Подкопай, Р. Э. Низамов // Нефтяное хозяйство. – 1995. – № 10. – С. 55-56.
81. Коррозионно-эрозионные разрушения внутренней поверхности трубопроводов ОАО «Белкамнефть» [Электронный ресурс] / В. Н. Князев, Р. Ф. Нагаев, А. В. Емельянов [и др.] // Нефтегазовое дело. – 2002. – 10 с. – Режим доступа до журн. :  
[http://www.ogbus.ru/authors/Bugay/Bugay\\_1.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/Bugay/Bugay_1.pdf).
82. Зезекало И. Г. Химико-технологические проблемы повышения надежности добычи углеводородов путем применения аммиака и его производных : дис... доктора тех. наук : 05.15.06 / Иван Гаврилович Зезекало. – К., 1996. – 353 с.
83. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. – М. : Metallurgia, 1976 – 472 с.
84. Технологии и технические средства для защиты от коррозии нефтепромысловых труб и оборудования / В. Ф. Оловяшников, Г. Н. Ефимова, Р. Х. Хуснутдинов [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 1993. – № 6. – С. 26-27.
85. Довідник з нафтогазової справи / [заг. ред. В. С. Бойко, Р. М. Кондрат, Р. С. Яремійчук]. – К. : Львів, 1996. – 620 с.
86. Підвищення корозійної стійкості до спрацювання промислового устаткування і пристроїв методом мікродугового оксидування /

- Ху Чженцям, Чжан Уенхуа, Ма Дін [та ін.] // Нафтова і газова промисловість. – 2002. – № 2. – С. 35-36.
87. Is subcooling the right driving force for testing low-dosage hydrate inhibitors? / M. Arjmandi, B. Tohidi, A. Danesh [et al.] // Engineering Science. – 2005. – V. 60, № 5. – P. 1313-1321.
88. Kinetic inhibitor effects on methane/propane clathrate hydrate-crystal growth at the gas/water and water/n-heptane interfaces / R. Kumara, J. D. Leeb, M. Songc [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2008. – V. 310, № 6. – P. 1154-1166.
89. Makogon T. Y. Mechanism of Kinetic Hydrate Inhibitors [Електронний ресурс] / T. Y. Makogon, E. D. Sloan Jr. // Norwegian Petroleum Society : Haltenbankenkonferansen: meeting, 11-12 March, 1996. – Trondheim. – P. 115-120. – Режим доступу до статті :  
[http://www.mines.edu/research/chs/documents/ICGHIV/12\\_icghiV\\_makogon.pdf](http://www.mines.edu/research/chs/documents/ICGHIV/12_icghiV_makogon.pdf)
90. Lee J D. Enhancement of the performance of gas hydrate kinetic inhibitors with polyethylene oxide / Ju Dong Lee, Peter Englezos // Chemical Engineering Science. – 2005. – V. 60, № 19. – P. 5323-5330.
91. Lee J. D. Cationic starches as gas hydrate kinetic inhibitors / Ju Dong Lee, Huijie Wu, Peter Englezos // Chemical Engineering Science. – 2007. – V. 62, № 23. – P. 6548-6555.
92. Lee J. D. Unusual kinetic inhibitor effects on gas hydrate formation / Ju Dong Lee, Peter Englezos // Chemical Engineering Science. – 2006. – V. 61, № 5. – P. 1368-1376.
93. Polymer conformation of gas-hydrate kinetic inhibitor: A small-angle neutron scattering study / H. E. King, J. L. Hutter, M. Y. Lin [et al.] // Journal of Chemical Physics. – 2000. – V. 112, № 5 – P. 2523-2532.
94. Керролл Д. Гидраты природного газа / Джон Керролл ; пер. с англ. А. Н. Золотоус, М. Я. Бучинский. – М. : ЗАО «Премиум Инжиниринг», 2007. – 316 с.

95. Fu S. B. A summary of successful field applications of a kinetic hydrate inhibitor / S. B. Fu, L. M. Cenegy, C. S. Neff // Novel Scale Removers Are Developed for Dissolving Alkaline Earth Deposits : 2001SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 13-16 feb. 2001 : paper. – Houston, TX, 2001. – paper № SPE 65022.
96. Hydrate plug prevention by anti-agglomeration / Z. Huo, E. Freer, M. Lamar [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2001. – V. 56, № 17. – P. 4979-4991.
97. Studies on some zwitterionic surfactant gas hydrate anti-agglomerants / Malcolm A. Kelland, Thor M. Svartaas, Jorunn Øvsthus [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2006. – V. 61, № 12. – P. 4048-4059.
98. Мельников В.И. Гидратообразование газов в присутствии добавок ПАВ / В.И. Мельников, А.Н. Нестеров, В.В. Феклистов // Химия в интересах устойчивого развития. – 1998. – Т.6, №1. – С.97-102.
99. Experimental determination of methane hydrate dissociation curve up to 55 MPa by using a small amount of surfactant as hydrate promoter / P. Gayet, C. Dicharry, G. Marion [et al.] // Chemical engineering science. – 2005. – V. 60, № 21. – P. 5751-5758.
100. Effect of the structure of surfactants on the hydrate formation kinetics of methane and xenon – effect of the 267 carbon chain length / T. Daimam, Y. Kuji, Y. Yanagisawa [et al.] // Paper of 5-th Intern. Conf. on gas hydrates, 13-16 June 2005. – Trondheim (Norway), 2005. – V. 1, №2. – P. 146-151.
101. Zhong Y. Surfactant effects on gas hydrate formation / Y. Zhong, R. E. Rogers // Chemical Engineering Science. – 2000. – V. 55, № 19. – P. 4175-4187.
102. Karaaslan U. Surfactant as hydrate promoters? / U. Karaaslan, M. Parlaktuna // Energy & Fuels. – 2000. – V. 14, № 5. – P. 1103-1107.
103. Effect of surfactants on hydrate formation kinetics / N. Kalogerakis, A.K. M. Jamaluddin, P.D. Dholabhai [et al.] // Proceed. SPE Intern. Symp.

- on oilfield chemistry, 2-5 March 1993 : SPE 22188. – New Orleans (USA), 1993. – P. 375-383.
104. Малахов А. И. Использование химических реагентов в технологических процессах добычи, сбора и подготовки газа / Малахов А. И. – Уфа : «Монография», 2003. – 48 с.
105. Бухгалтер Э. Б. Метанол и его использование в газовой промышленности / Бухгалтер Э. Б. – М. : Недра, 1986. – 237 с.
106. Елистратов М. В. Совершенствование методов расчета фазового равновесия в системе «природный газ – гликоли – вода – метанол» для повышения эффективности гликолевой осушки природного газа : дис. ... кандидата техн. наук : 05.17.07 / Максим Вячеславович Елистратов. – М., 2005 – 146 с.
107. Абдулгасанов А. З. Разработка и внедрение нового ингибитора гидратообразования и осушителя природного газа на основе полипропиленгликоля : дис... кандидата техн. наук : 05.17.07 / Аббас Зейналабдин оглы Абдулгасанов. – Баку, 1985. – 160 с.
108. Инструкция по предупреждению и борьбе с гидратообразованием в скважинах и промысловых коммуникациях на месторождениях Крайнего Севера / [ред. В.А. Киреев] – М. : ВНИИГАЗ, 1971. – 86 с.
109. Андрющенко Ф. К. Растворы электролитов как антигидратные ингибиторы / Андрющенко Ф. К., Васильченко В. П., Шагайденко В.И. – Харьков : Выща школа, 1973. – 38 с.
110. Хорошилов В. А. Применение электролитов в качестве антигидратных ингибиторов / В. А. Хорошилов, В. И. Семин, А. В. Демченко // Газовая промышленность. – 1967. – № 11. – С. 24-27.
111. Можливість використання природних пластових розсолів як інгібіторів гідратуутворення / В. І. Дмитренко, І. Г. Зезекало, В. М. Світлицький [та ін.] // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ «ХП». – 2006. – № 4. – С. 75-79.

112. Семин В. И. Бишофит – один из ингибиторов гидратообразования / В. И. Семин // Научно-технический прогресс в технологии комплексного использования ресурсов природного газа : [научн. тр. ВНИИГаз]. – М. : ВНИИГаз, 1989. – С. 79-82.
113. Дмитренко В. І. Підвищення надійності експлуатації газоконденсатних родовищ шляхом використання комплексних інгібіторів корозії і гідратоутворення / В. І. Дмитренко, І. Г. Зезекало, О. О. Іванків // Проблеми нафтогазової промисловості : зб. наук. праць. Вип. 5. / гол. редактор Д. О. Єгер – К. : «Науканафтогаз», 2007. – С. 307-311.
114. Рябоконт С. А. Технологические жидкости для закачивания и ремонта скважин / Рябоконт С. А. – Краснодар : ОАО НПО «Бурение», 2002. – 274 с.
115. Писаренко А. А. Дослідження бішофіту як інгібітора гідратоутворення / А. А. Писаренко, І. Г. Зезекало, В. І. Артьомов // Нафтова і газова промисловість. – 1995. – № 3. – С. 28-29.
116. Зезекало І. Дослідження динаміки зміни швидкості корозії в розчинах бішофіту різної концентрації в залежності від температури / І. Зезекало, В. Дмитренко // Збірник наукових праць регіонального семінару «Менделєєвські читання», 28 березня 2007. – Полтава : ПДПУ, 2007. – С.74-77.
117. Дмитренко В. И. Комплексный ингибитор гидратообразования и коррозии на основе бишофита / В. И. Дмитренко, И. Г. Зезекало, О. А. Иванкив // Nauka, technika i technologia w rozwoju poszukiwań i wydobywania węglowodorów w warunkach lądowych i morskich : wydanie konferencyjne [Geopetrol 2008], (Zakopane, 15.09-18.09 2008) / Instytut Nafty I Gazu w Krakowie – Kraków, 2008. – S. 967-972.
118. Глущенко В. Н. Вопросы повышения эффективности кислотных составов для обработки скважин / В. Н. Глущенко, О. В. Поздеев. – М. : ВНИИОЭНГ, 1992. – С. 52.

119. О совместимости пресных и минерализованных вод НГДУ «ТАТРИТЭКНЕФТЬ» [Электронный ресурс] / А. А. Масланов, В. В. Шайдаков, А. В. Емельянов [и др.] // Нефтегазовое дело. – 2005. – 4 с. – Режим доступа до журн. :  
[http://www.ogbus.ru/authors/Maslanov/Maslanov\\_1.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/Maslanov/Maslanov_1.pdf).
120. Борьба с солеотложениями – удаление и предотвращение их образования / М. Крабтри, Д. Эслингер, Ф. Флетчер [и др.] // Нефтегазовое обозрение. – 2002. – № 4. – С. 52-73.
121. Завьялов В. В. Проблемы эксплуатационной надежности трубопроводов на поздней стадии разработки месторождений / Завьялов В. В. – М. : ВНИИОЭНГ, 2005. – 322 с.
122. Гариффулин Ф. С. Повышение эффективности эксплуатации нефтепромысловых систем, осложненными сульфидсодержащими осадками : дис. ... докторара техн. наук : 25.00.17 / Флорит Сагитович Гариффулин. – Уфа, 2003. – 268 с.
123. Интенсификация процессов добычи нефти на месторождениях Пермского Прикамья : сборник научных трудов / научн. редактор А.В. Никулин. – М. : ИГИРГИ, 1983. – 129 с.
124. Металлография железа / [ред. Ф. Н. Тавадзе ; пер. с англ. В. П. Калинин.] – М. : Metallurgia, 1972. — 478 с.  
Т.2. – Структура сталей.– 1972. – 284 с.
125. Иванов Е. С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах / Иванов Е. С. – М. : Metallurgia, 1986. – 174 с.
126. Дятлова Н. М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Дятлова Н. М., Темкина Н. Я., Попов К. И. – М. : Химия, 1988. – 544 с.
127. Влияние органических фосфатов на кристаллизацию сульфата кальция / Б. Н. Дрикер, С. М. Простаков, С. И. Ремпель [и др.] // Прикл. химии. – 1981. – Т. 54, №5. – С. 1006.
128. Набутовский З. А. Транспорт неочищенного природного газа [Электронный ресурс] / З. А. Набутовский, Р. А. Мельситдинова,



И. Ю. Ребров // Коррозия территории нефтегаз. – 2007. – № 3(8). –  
Режим доступа до журн. :

<http://www.neftegas.info/default.aspx?magazine=3&rubric=47&articl=772>.

129. Определение адгезионных свойств ингибиторов коррозии методами электрохимии / В. Леонов, С. Гуров, А. Даминов [и др.] // Вестник инжинирингового центра ЮКОС. – 2002. – № 4. – С. 16-18.
130. Антропов Л. П. Ингибиторы коррозии металлов // Антропов Л. П., Макушин Е. М., Панасенко В. Ф. – К. : Техніка, 1981. – 183 с.
131. Garverick L. Corrosion in the Petrochemical Industry / Linda Garverick. – Ohio: Materials Park, ASM International, 1994. – 501 p.
132. Иванов Е. С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах / Иванов Е. С. – М. : «Металлургия», 1986. – 175 с.
133. Семенова И. В. Коррозия и защита от коррозии / Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В. – М. : Физматлит, 2002. – 371 с.
134. Гуреев А. А. Химотология / Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лашхи В. Л. – М. : Химия, 1986. – 369 с.
135. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии / Розенфельд И. Л. – М. : «Химия», 1977. – 352 с.
136. Захист обладнання глибоких свердловин ГКР від корозії інгібітором ТАЛ-25-13-Р / Ю. Я. Богатчук, С. А. Нестеренко, В. А. Коцкій [та ін.] // Нафтова і газова промисловість. – 2003. – № 5. – С. 34-36.
137. Дослідження захисних властивостей інгібіторів корозії ТАЛ-М в умовах експлуатації нафтогазовидобувного обладнання і трубопроводів / Ю. Г. Котлов, О. Ф. Іткін, Ю. Я. Богатчук [та ін.] // Нафтова і газова промисловість. – 2004. – № 4. – С. 45-48.
138. Про застосування інгібітору «Нафтовім-3» для захисту від корозії обладнання газоконденсатних свердловин / О. О. Акульшин, М. К. Давидюк, З. М. Ільницький [та ін.] // Нафтова і газова промисловість. – 2005. – № 1. – С. 38-41.

139. Захист внутрішньої поверхні магістральних нафтопроводів за допомогою інгібіторів корозії та моніторинг процесу / С. Г. Поляков, Л. І. Ниркова, К. П. Лось, [и др.] // Повышение эксплуатационной надежности систем трубопроводного транспорта : сборник докладов науч.-практ. семинара, 17–18 апреля 2007 г. – К., 2007. – С. 20.
140. Нові оливорозчинні інгібітори корозії та консерваційні оливи на їх основі / В. Н. Процишин, В. В. Євтушенко, В. С. Микитенко [та ін.] // Нафтова і газова промисловість. – 2003. – № 3. – С. 63-64.
141. Диагностика и защита от коррозии под напряжением нефтепромыслового оборудования / [Рахманкулов Д. Л., Бугай Д. Е., Габитов А. И. и др.] ; под ред. акад. Д. Л. Рахманкулова. – М. : Химия, 2002. – 366 с.
142. Применение поверхностно-активных веществ в нефтяной промышленности : труды Первого Всесоюзного совещания по применению поверхностно-активных веществ в нефтяной промышленности и их производству / под общей ред. П. А. Ребиндера, Г. А. Бабаляна, И. И. Кравченко. – М. : Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1961. – 288 с.
143. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества и моющие средства : справочник / Абрамзон А. А. – М. : ТОО НТР «Гиперокс», 1993. – 270 с.
144. Шеин А. Б. Новые ПАВ для ингибирования кислотной коррозии стали / А. Б. Шеин, А. В. Денисова, В. Н. Глущенко // Новые материалы и технологии защиты от коррозии : тезисы докл. VIII межд. науч.-техн. конф., 25-26 мая 2007 г. – СПб : Ленэкспо, 2005. – С. 64 – 65.
145. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение / Ланге К. Р. – СПб. : Профессия, 2005. – 139 с.
146. Synergistic effect between 4-(2-pyridylazo) resorcin and chloride ion on the corrosion of cold rolled steel in 1.0 M phosphoric acid / Libin Tanga,

- Xueming Lia, Guannan Mua [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2006. – V. 253, № 5. – P. 2367-2372.
147. Guannan Mu Synergistic inhibition between tween 60 and NaCl on the corrosion of cold rolled steel in 0,5 M sulfuric acid / Guannan Mu, Xueming Li, Guangheng Liu // *Corrosion Science*. – 2005. – V. 47, № 8. – P. 1932-1952.
148. Совершенствование технологии осушки газа на Оренбургском ГПЗ / [Буртмистров А. Г., Молчанов С. А., Лужкова Е. А., Кабанов Н. И.]. – М. : ИРЦ Газпром. – 2001. – 51 с. (Серия «Подготовка и переработка газа и газового конденсата»).
149. Минаков В. В. Применение смеси метанол-раствор хлористого кальция в качестве антигидратного ингибитора / В. В. Минаков, Т. А. Сайфеев, П. А. Колодезный // Сб. Разработка и эксплуатация газовых месторождений. – М. : ВНИИГазпром, 1969. – № 8. – С. 8-12.
150. Використання промивальної рідини для підвищення якості розкриття покладів газу / В. І. Дмитренко, І. Г. Зезекало, О. О. Іванків [та ін.] // Зб. наукових праць Українського державного геологорозвідувального інституту. – 2007. – № 4. – С. 227-229.
151. Вятчинин М. Г. Определение режимов и зон гидратообразования в нефтяных скважинах / М. Г. Вятчинин, О. Ю. Баталии, Н. Е. Щепкина // *Нефтяное хозяйство*. – 2000. – № 7. – С. 38-43.
152. Chuang Ji Natural gas production from hydrate decomposition by depressurization / Ji Chuang, G. Ahmadi, D. H. Smith // *Marine Petroleum Geology*. – 2001. – V. 18, № 5. – P. 551-560.
153. Gardner J. M. Acoustic imagery evidence for methane hydrates in the Ulleung Basin/ J. M. Gardner , A. N. Shor, W. Y. Jung // *Marine Geophysical Researches*. – 1998. – V. 20, № 6. – P. 495-503.
154. Grauls D. Gas hydrates: importance and applications in petroleum exploration / D. Grauls // *J. Organic Geochemistry*. – 2003. – V. 34, № 17. – P. 1009-1025.

155. Джурка Г. Ф. Нафтогазовидобувна та переробна промисловість Полтавщини / Г. Ф. Джурка, І. Г. Зезекало. – Полтава, 2008. – 188 с.
156. Атлас родовищ нафти і газу України: в 6 т. / [заг. ред. Іванюти М. М., Федішина В. О., Данеги В. І. та ін.]. – Львів : Центр Європи, 1998.  
Т. 1-3. – 1998. – 1421 с.
157. Фрумкин А. Н. Влияние адсорбции нейтральных молекул и органических катионов на кинетику электродных процессов / А. Н. Фрумкин // Основные проблемы в современной теоретической электрохимии. – М. : Мир, 1965. – С. 302.
158. Чаусов Ф. Ф. Комплексный водно-химический режим теплоэнергетических систем низких параметров / Ф. Ф. Чаусов, Г. А. Раевская. – Москва-Ижевск, 2003. – 258 с.
159. Barrer R. M. Non-stoichiometric clathrate compounds of water. Part 2. Formation and properties of double hydrates / R. M. Barrer, D. J. Ruzicka // Transactions of the Faraday Society. – 1962. – V. 58, №9. – P. 2239-2252.
160. Barrer R. M. Non-stoichiometric clathrate compounds of water. Part 4. Kinetics of formation of clathrate phases / R. M. Barrer, D. J. Ruzicka // Transactions of the Faraday Society. – 1962. – V. 58, № 6 – P. 2262-2271.
161. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates / P. Englezos, N. Kalogerakis, P. D. Dholabhai [et al.] // Chemical Engineering Science. – 1987. – V. 42, №11. – P. 2659-2666.
162. Vysniaukas A. A kinetic study of methane hydrate formation / A. Vysniaukas, P. R. Bishnoi // Chemical Engineering Science. – 1983. – V. 38, №7. – P. 1061-1072.
163. Требин Ф. А. О кинетике гидратообразования природных газов / Ф. А. Требин, В. А. Хорошилов, А. В. Демченко // Газовая промышленность. – 1966. – № 6. – С. 10-14.
164. Дмитренко В. І. Перспективи створення нових інгібіторів гідратуутворення на основі бішофіту / В. І. Дмитренко, І. Г. Зезекало,

- О. О. Іванків // Нафтова і газова промисловість. – 2008. – № 3. – С. 41-43.
165. Дмитренко В. І. Вплив поверхнево-активних речовин на умови гідратоутворення пропану / В. І. Дмитренко // Тези доповідей IV Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології», 22-24 квітня 2009. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2009. – С. 43.
166. Мислюк М. А. Моделювання явищ і процесів у нафтопромисловій справі : [навчальний підручник] / М. А. Мислюк, Ю. О. Зарубін. – Івано-Франківськ : Екор, 1999. – 496 с.
167. Адлер Ю. П. Теория эксперимента: прошлое, настоящее, будущее / Юрий Павлович Адлер. – М. : Знание, 1982. – 64 с.
168. Гринева С. И. Защита металлов от коррозии с помощью ингибиторов : [методич. указания] / С. И. Гринева, В. Н. Коробко. – СПб. : СПбГИ (ТУ), 2004. – 11 с.
169. Аносов В. Я. Основы физико-химического анализа / Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. – М. : Наука, 1976. – 503 с.
170. Городенко Я. Г. Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем / Городенко Я. Г. – К. : Наукова думка, 1978. – 490 с.
171. Боровиков В. П. Statistica : Стат. анализ и обраб. данных в среде Windows / В. П. Боровиков, И. П. Боровиков. – М. : «Филинь», 1997 – 592 с.
172. Афифи А. Статистический анализ: подход с использованием ЭВМ / А. Афифи, С. Эйзен ; [пер. с англ. И. С. Енюкова, И. Д. Новикова]. – М. : Мир, 1982. – 488 с.
173. Kish L. Statistical Design for Research/ Kish L.– New York : John Wiley and Sons, 1987.– 267 p.
174. Cochran W. G. Sampling Techniques / W. G. Cochran. – New York : John Wiley and Sons, 1977. – 428 p.

175. Formation and dissociation studies for optimizing the uptake of methane by methane hydrates / D. D. Link, P. E. Ladner, H. A. Elsen [et al.] // Fluid Phase Equilibria. – 2003. – V. 211, № 1. – P. 1-10.
176. Experiments on fast nucleation and growth of HCFC141b gas hydrate in static water columns / J. Li, K. Guo, D. Liang [et al.] // International Journal of Refrigeration. – 2004. – V. 27, № 8. – P. 932-939.
177. Платонов А. В. Изучение кинетики окисления железа и марганца в природных водах / А. В. Платонов // Сб. статей Водная среда Карелии: исследование, использование, охрана : [статьи / под ред. П. А. Лозовик, Т. И. Регеранд]. – Петрозаводск : КарНЦ РАН, 2003. – С. 89-93.
178. Дмитренко В. І. Технологічні основи підготовки розчину бішофіту до застосування в процесах видобування та підготовки газу до транспортування / В. І. Дмитренко // Нафтова і газова промисловість. – 2008. – № 2. – С. 38-39.
179. Дмитренко В. І. Вплив поверхнево-активних речовин на кристалізацію кальцій сульфату / В. І. Дмитренко // Тези доповідей III Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології», 22-24 травня 2007. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2007. – С. 29.
180. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем / [Здановский А. Б., Соловьева Е. Ф., Ляховская Е. И. и др.] ; под ред. А. Д. Пельша. – [2-е изд.]. – Л. : Химия, 1973. – Т.2. – 568 с.
181. Пат. № 32436 Україна, МПК(2006) E21B 43/11. Комплексний інгібітор гідратуутворення та корозії OV-07 / Дмитренко В. І., Зезекало І. Г., Іванків О. О.; заявник і власник Український державний геологорозвідувальний інститут. – № у 2008 01115; заявл. 30.01.2008р.; опубл. 12.05.2008, Бюл. №9.

182. Асеев Г. Г. Электролиты. Физико-химические параметры концентрированных многокомпонентных систем / Асеев Г. Г. – Х. : Химия, 2005. – 447 с.
183. Патент №32753 Україна, МПК(2006) E21B 43/11. Спосіб підготовки та приготування комплексного інгібітору гідратоутворення та корозії OV-07 // Дмитренко В. І.; заявник і власник Український державний геологорозвідувальний інститут. – № у 2008 01113; заявл. 30.01.2008р.; опубл. 26.05.2008, Бюл. № 10.
184. Пат. № 32435 Україна, МПК(2006) E21B 37/00 E21B 43/11. Спосіб антигідратного та антикорозійного захисту обладнання газових та газоконденсатних свердловин // Дмитренко В. І., Зезекало І. Г., Іванків О. О.; заявник і власник Український державний геологорозвідувальний інститут. – № у 2008 01114; заявл. 30.01.2008р.; опубл. 12.05.2008, Бюл. №9.
185. Квон В. Г. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий углеводородных систем с водой и газовыми гидратами для повышения эффективности технологий в добыче газа : автореф. дис. канд. техн. наук : спец. 25.00.17 «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» / В. Г. Квон. – М., 2008. – 25 с.
186. Инструкция по освоению и эксплуатации газовых скважин в условиях гидратообразования в призабойной зоне / [Киреев В. А., Храменков Е. Н., Коротаев Ю. П., Макогон Ю. Ф. и др.]. – М. : ВНИИГАЗ, 1971. – 41 с.
187. Методические основы для расчета экономии от использования изобретений, промышленных образцов, полезных моделей и рационализаторских предложений / Утверждены зам. председателя правления ОАО «Газпром» 22.06.1999 г. – 36 с.
188. Методичні положення визначення прибутку від впровадження науково-технічних заходів та об'єктів промислової власності у видобуванні

газу / Затверджені гол. інженером ДК «Укргазвидобування»  
28.03.2000 р., м. Київ – 57 с.