

Корисна модель відноситься до нафтогазовидобувної промисловості, а саме до комплексних інгібіторів гідратування вуглеводневих газів та корозії обладнання, які можуть бути використані для запобігання і боротьби з газовими гідратами та корозією в системах збору і промислової підготовки газу в умовах помірного клімату.

Відомий інгібітор гідратування метанол - ректифікат [1].

До недоліків використання метанолу відносять його високу отруйність та, при подачі в затрубний простір, здатність руйнувати цементний камінь у привибійній зоні. Метанол руйнує також і цементуючу речовину гранулярних порід привибійної зони, що супроводжується інтенсивним виносом піску і води до свердловини.

Відомий комплексний інгібітор гідратування та корозії, який містить метанол та інгібітор корозії. Недоліком даного складу, крім наведених вище, є можливість солевідкладення в присутності мінералізованої пластової води [2].

Відомий комплексний інгібітор гідратування та корозії, який включає розчин хлориду магнію (бішофіту) та інгібітор корозії СТ-1, вибраний в якості найближчого аналога [3]. Недоліком даного складу є недостатня антигідратна характеристика та антикорозійна захисна дія до металу.

В основу корисної моделі поставлена задача створення комплексного інгібітору гідратування та корозії ОV-07, який дозволяє одночасно ефективно захищати свердловинне обладнання від корозії та гідратування особливо в умовах відсутності можливості подачі двох окремих інгібіторів.

Поставлена задача вирішується наступним чином: комплексний інгібітор гідратування та корозії ОV-07, який включає водний розчин хлориду магнію (бішофіту), згідно корисної моделі додатково містить хлорид кальцію, антиагломератний інгібітор гідратування, інгібітор корозії та стабілізатор іонів заліза при наступному співвідношенні компонентів, % мас:

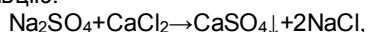
Хлорид магнію	23-25
Хлорид кальцію	1,5-3
Антиагломератний інгібітор гідратування	0,1-0,2
Інгібітор корозії	0,1-0,2
Стабілізатор іонів заліза	1-3
Вода	решта.

Як хлорид магнію використовують природний бішофіт, як антиагломератний інгібітор гідратування - амфотерну поверхнево-активну речовину, наприклад, кокамідпропілбентаін, як інгібітор корозії - катіонну поверхнево-активну речовину, наприклад, KI-1M, як стабілізатор іонів заліза - органічну кислоту, наприклад лимонну.

Сутність корисної моделі полягає в наступному.

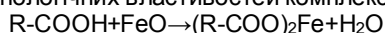
Хлорид магнію та хлорид кальцію є електролітами, які за рахунок іонів Mg^{2+} , Ca^{2+} і Cl^- притягують до себе диполі води. Взаємодія між диполями води і йонами інгібітора має електростатичний характер, вона більш сильна, ніж взаємодія між молекулами газу і води [4].

Поверхнево-активні речовини - амфотерні та катіонні, які додатково вводяться до складу інгібітора, є антиагломератними інгібіторами гідратування, тобто попереджують скупчення кристалів гідрату та сприяють формуванню транспортабельного рідкого розчину. В присутності поверхнево-активних речовин утворюються пористі гідрати. [5, 6]. Одночасно амфотерна поверхнево-активна речовина є каталізатором осадження сульфату кальцію:



а катіонна поверхнево-активна речовина є інгібітором вуглекислотної корозії металу.

Стабілізатор іонів заліза, наприклад лимонна кислота, вводиться для утримання іонів заліза в розчині інгібітора, тобто попереджає їх окиснення та випадання у вигляді оксидів, для запобігання погіршення технологічних властивостей комплексного інгібітора. Процес утримування іонів заліза відбувається згідно реакції:



Запропонований склад випробувано в лабораторних умовах.

Таблиця 1

Склад комплексного інгібітору

№ складу розчину	СПОЛУКА	Вміст, % мас.
1	Хлорид магнію	22
	Хлорид кальцію	1
	Антиагломератний інгібітор гідратування	0,05
	Інгібітор корозії	0,05
	Стабілізатор іонів заліза	0,5
	Вода	76,49
2	Хлорид магнію	23,5
	Хлорид кальцію	1,5
	Антиагломератний інгібітор гідратування	0,1
	Інгібітор корозії	0,1
	Стабілізатор іонів заліза	1,5
	Вода	73,3
3	Хлорид магнію	24,5

	Хлорид кальцію	2
	Антиагломератний інгібітор гідратуутворення	0,2
	Інгібітор корозії	0,2
	Стабілізатор іонів заліза	2,5
	Вода	70,6
4	Хлорид магнію	25,0
	Хлорид кальцію	3
	Антиагломератний інгібітор гідратуутворення	0,25
	Інгібітор корозії	0,25
	Стабілізатор іонів заліза	3
5	Вода	68,5
	Хлорид магнію	26
	Хлорид кальцію	4
	Антиагломератний інгібітор гідратуутворення	0,4
	Інгібітор корозії	0,4
6	Стабілізатор іонів заліза	4
	Вода	65,2
	Найближчий аналог	
	Хлорид магнію	24
	Хлорид кальцію	-
	Антиагломератний інгібітор гідратуутворення	-
	Інгібітор корозії, СТ-1	0,4
	Стабілізатор іонів заліза	-
	Вода	75,6

Дослідження з визначення інгібуючої здатності складу щодо утворення газових гідратів проводили на лабораторній установці наступним чином.

Готували суміш газу пропану з таким об'ємом води, що забезпечує безгідратний режим при 20°C та активне гідратуутворення при 0°C. Готову суміш загрузали в гідратну камеру, вводили в неї запропонований склад, потім, знижуючи температуру системи, визначали температуру початку гідратуутворення. Результати досліджень наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Умови утворення гідратів пропану при їх інгібуванні
складом інгібітору, який пропонується, і складом за прототипом

Склад	Рівноважна температура утворення гідратів, °C
1	мінус 1 8,6
2	мінус 19,8
3	мінус 19,9
4	мінус 20,0
5	мінус 20,1
Найближчий аналог	мінус 13,4

Одержані результати досліджень свідчать про зниження температури гідратуутворення в присутності запропонованого складу більше на відміну від найближчого аналога на 5,2-6,7°C.

Швидкість корозії та ступінь захисту від корозії визначали за загальноприйнятою гравіметричною методикою (ГОСТ 9.506-87) на зразках сталі (Р-110), виготовлених з матеріалу насосно-компресорних труб. Паралельно з дослідженням зразків сталі в розчинах запропонованого інгібітору проводили дослідження в розчині природного бішофіту (контроль). Показники ефективності інгібітора наведені в таблиці 3.

Таблиця 3

Визначення швидкість корозії сталі ($w_{CO_2} = 6\%$, $T = 80^\circ C$, $t = 2$ год, турбулентний режим)

Склад	Швидкість корозії г/м ² -год	Степінь захисту, %
1	0,937	90,08
2	0,401	96,12
3	0,345	96,34
4	0,34	96,4
5	0,32	96,6
прототип	1,764	80,07

Результати досліджень показують, що оптимальний вміст інгібітори корозії міститься в складі 2-3, що

відповідає концентрації 0,1-0,2% мас. Подальше підвищення його концентрації не суттєво впливає на ефективність захисної дії, але приводить до підвищення вартості інгібітору.

Досліджено вплив стабілізатору іонів заліза на утримання іонів заліза в розчиненому стані у розчині інгібітора. 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 5.

Таблиця 5

Ступінь утримання іонів заліза
в запропонованому інгібіторі у порівнянні з найближчим аналогом

Склад	Вміст іонів заліза у розчині, мг/мл	Ступінь утримання, %
1	829,53	82,6
	973,15	96,9
3	978,17	97,4
4	984,19	98,0
5	990,22	98,6
Найближчий аналог	15,06	1,5

Дані таблиці 3 показують, що вміст стабілізатора іонів заліза у вказаних межах забезпечує ступінь утримання іонів заліза 96%, що в 65,3 разів перевищує ступінь утримання іонів заліза, яку досягають в умовах найближчого аналога. Вихід за нижні межі концентрації погіршує властивість інгібітору утримувати іони заліза, а за верхні межі приводить до незначного його підвищення.

Таким чином, за даними досліджень встановлено, що склад, який містить хлориду магнію - 23-25%, хлориду кальцію 1,5-3%,

антиагломератний інгібітор гідратуутворення - 0,1-0,2%, інгібітор корозії - 0,1-0,2% та стабілізатор іонів заліза 1-3% забезпечує досягнення поставленої мети - підвищення антигідратної та антикорозійної ефективності комплексного інгібітору, підвищення технологічних властивостей інгібітору в умовах інтенсивної корозії обладнання при підвищеному вмісті іонів заліза в розчині та попередження їх випадання в тверду фазу.

Приклад промислового застосування.

Заявлений склад комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії OV-07 випробувано на свердловині №9 Південно-Луценківського газоконденсатного родовища. Робочі параметри свердловини: дебіт газу 115 тис. м³/добу, кількість води 2,1 м³/добу, вміст CO₂ 4,8% об., вміст іонів заліза - 187 мг/л; пластова температура 116°C, швидкість корозії - 2,7 г/м²·год, пластова вода хлоркальцієвого типу і при застосуванні прототипу як інгібітора гідратуутворення відмічено періодичне відкладання осаду сульфату кальцію насиченого карбонатами заліза в шлейфових трубопроводах.

З метою попередження гідратуутворення, збільшення ступеню захисту металу насосно-компресорних труб від корозії та попередження випадання заліза в тверду фазу в свердловину подавали інгібітор заявленого складу. На установці комплексної підготовки газу за рецептурою 4 приготовлено 18 м³ розчину з використанням природного бішофіту 17,7 м³, кокамідпропілбентаїну - 0,055 кг, KI-1M - 0,055 кг, лимонної кислоти - 0,66 кг. Умови гідратуутворення відповідали наступним показникам: P_{уст.}=12 МПа, T_{уст.}=20,5°C.

Розчин інгібітора протягом 6 місяців закачувався перед подачею флюїду по шлейфові на установку комплексної підготовки газу, де під час сепарації інгібітор відділявся від конденсату та газу.

Після застосування комплексного інгібітору заявленого складу досягнуто зниження швидкості корозії до 0,7 г/м²·год, вміст іонів заліза - 45 мг/л. Умови гідратуутворення відповідали наступним показникам: P_{уст.}=14,2 МПа, T_{уст.}=20,5°C, що вказує на достатні антигідратні та антикорозійні властивості запропонованого складу. Протягом всього періоду застосування проводили щомісячний контроль за наявністю відкладів у трубопроводах - осаду не відмічено. Даний факт підтверджує безпечність запропонованого складу щодо утворення осадів в шлейфі та промислового обладнання.

Таким чином, застосування запропонованого складу комплексного інгібітору дозволить за рахунок синергетичної дії складових ефективно знизити рівноважну температуру гідратуутворення, додаткового введення інгібітору корозії - забезпечити безкорозійну експлуатацію свердловини, та попередити осадоутворення в трубопроводах.

Література:

1. Грюнвальд А.В. Использование метанола в газовой промышленности в качестве ингибитора гидратообразования и прогноз его потребления в период до 2030 г. // Нефтяное дело, 2007 (<http://www.ogbus.ru>).
2. Бухгалтер Э.Б. Метанол и его использование в газовой промышленности. - М.: Недра, 1986. - 238с.
3. Писаренко А.А., Зезекало І.Г., Артьомов В.І. Дослідження бішофіту як інгібітору гідратуутворення // Нафтова і газова промисловість. - 1995. - №3. - С.28-29.
4. Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. - М.: Недра, 1985. - 232с.
5. Mechanism of Kinetic Hydrate inhibitors Taras Y. Makogon, H. Dendy Sloan, Jr. - Colorado School of Mines, Golden, Colorado 80401\$ USA March 11-12, pp.115-120.
6. Гидратообразование в присутствии добавок ПАВ /Мельников В.П., Нестеров А.Н., Феликсов В.В. //Тез. докл. Рос. семинара «Газовые гидраты в экосистеме Земли». Новосибирск. - 1997. С.27.