

ДМИТRENKO ВІКТОРІЯ ІВАНІВНА

УДК 622.276.72

**ПІДВИЩЕННЯ НАДІЙНОСТІ ЕКСПЛУАТАЦІЇ
ГАЗОКОНДЕНСАТНИХ РОДОВИЩ В УМОВАХ
ВУГЛЕКИСЛОТНОЇ КОРОЗІЇ І ГІДРАТОУТВОРЕННЯ ІЗ
ЗАСТОСУВАННЯМ КОМПЛЕКСНОГО
ІНГІБІТОРУ НА ОСНОВІ БІШОФІТУ**

05.15.06 – розробка нафтових та газових родовищ

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Полтавському відділенні Українського державного геологорозвідувального інституту Міністерства охорони природного навколишнього середовища України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор,
Зезекало Іван Гаврилович,
Полтавське відділення Українського державного геологорозвідувального інституту,
заступник директора з наукової роботи



Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Зарубін Юрій Олександрович,
дочірнє підприємство «Науково-дослідний інститут нафтогазової промисловості»
НАК «Нафтогаз України», м. Київ,
заступник завідувача відділення розробки нафтових і газових родовищ

кандидат технічних наук
Ягодовський Сергій Ігорович,
ДК «Укргазвидобування», м. Київ,
начальник відділу експлуатації та ремонту свердловин

Захист ві
спеціаліза
технічног
Франківсь

на засіданні
національного
їна, м. Івано-

З дисерта
Франківсь
адресою:

біотеці Івано-
и і газу за
5.

Авторефе

Вчений се
кандидат

вбасюк І.М.



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 непрямыми 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 підготовки вуглеводневої сировини до транспортування із застосуванням комплексного інгібітору на основі бішофіту.

Для досягнення мети поставлені такі завдання:

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

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

3. Обґрунтування складу комплексного інгібітору гідратуутворення 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 гідратуутворення.

Предметом дослідження роботи є антигідратні, антикорозійні та технологічні властивості комплексного інгібітору гідратуутворення 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 (CO_2 , 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 висолонання 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 підготовки 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 гідратування 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 [2-4]. Проведено експериментальні дослідження і обробку отриманих результатів [1, 3-5, 9, 11, 12]. Зібрано і проаналізовано промислові дані [6-8]. Розроблено спосіб підготовки розчинів бішофіту для використання у процесах видобування та підготовки газу [6], склад комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії на основі бішофіту [8, 10].

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 щирю 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і задачі дослідження, відображено наукове та практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі розглянуто причини зниження надійності експлуатації газоконденсатних родовищ в умовах гідратуотворення та вуглекислотної корозії; проведено аналіз відомих способів попередження та ліквідації гідратів у промислових умовах, методів захисту від корозії; аналіз існуючих інгібіторів гідратуотворення та корозії.

Показано, що ускладнення під час видобування та підготовки газу до транспортування часто пов'язані з гідратуванням та корозією газопромислового обладнання. Тому експлуатація більшості родовищ України вимагає використання технологій антигідратного та антикорозійного захисту. На цей час інгібіторний захист є одним із найбільш простих, ефективних і в багатьох випадках економічно доцільним методом боротьби з гідратуванням та корозією.

Доцільно розробити технологію антигідратного та антикорозійного захисту газопромислового обладнання з використанням комплексного інгібітору. Провідні вітчизняні та зарубіжні компанії для попередження гідратування застосовують метанол, гліколи, кальцій хлорид, інгібітори низького дозування та їх перспективні різновиди – комплексні інгібітори.

Основою комплексного інгібітору гідратування та корозії доцільно використати розчин бішофіту (В.І Семин, І.Г. Зезекало). Він має кращу антигідратну активність, ніж кальцій хлорид, і не гіршу, ніж метанол. Його вартість значно нижча, ніж метанолу, гліколю і кальцій хлориду. Бішофіт нелеткий, безпечний реагент.

Аналіз сучасних інгібованих систем сольових інгібіторів, які пропонуються для попередження гідратування та корозії свідчить про такі напрямки їх удосконалення: досягнення необхідного зниження температури гідратування та швидкості корозії газопромислового обладнання; забезпечення сумісності з мінералізованими пластовими водами; зниження вартості інгібітору за рахунок використання недорогих вітчизняних реагентів.

У другому розділі наведено опис об'єктів дослідження, експериментальних установок і методик дослідження.

Як носій комплексного інгібітору використовували бішофітові розчини з масовою часткою $MgCl_2$ 24 % із свердловини № 1 Затуринської площі.

Проведено первинний відбір реагентів. Аналіз техніко-економічних характеристик більше ста поверхнево-активних речовин (ПАР) дозволив виділити для подальших експериментів такі реагенти: КІ-1М, сульфороканол (СРК), емлі (ЕМ), кокамідпропілбетаїн (КАПБ) та stentex (St). Як стабілізатори іонів заліза вибрані такі кислоти та комплексонони: соляна кислота, оцтова кислота, мурашина кислота, лимонна кислота, щавлева кислота, натрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА).

Процес гідратовідкладення вивчали у динамічних умовах на експериментальній установці (рис. 1). Для отримання гідратів використовувався технічний пропан і розчини ПАР у бідиствильованій воді та бішофіті. Основним елементом установки є герметичний реактор, який має форму циліндричного стакану з корисним об'ємом 300 см^3 , виготовлений з органічного скла. У реактор заливали розморожену охолоджену досліджувану рідину з

кристаликами твердої фази. Газ із балона через випускний кран під тиском 0,4 МПа подавали до реактора і випускали під тиском 0,35 МПа при заданій температурі. Температурний режим в камері створений та регулювався охолоджувальною рідиною, яка подавалась в рубашку реактора. Експеримент завершувався, коли вся рідина в реакторі переходила в тверду фазу, фіксували умови і час гідратоутворення.

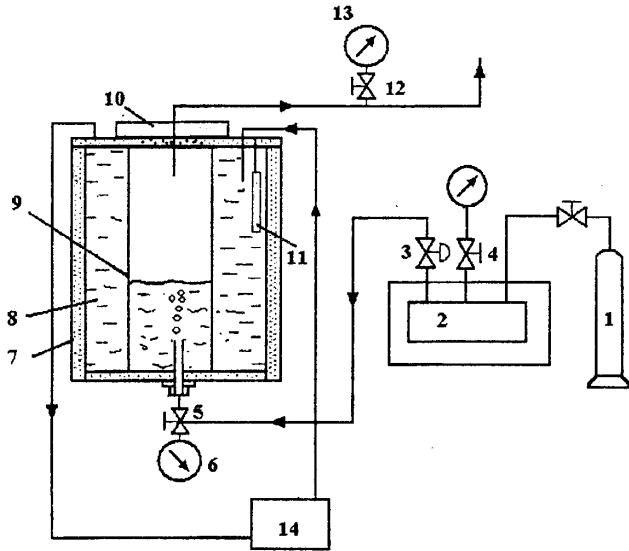


Рис. 1. Схема експериментальної установки для досліджень процесів гідратоутворення:

- 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.

Швидкість корозії сталі у розчинах бішофіту і захисну дію ПАР визначали згідно з ГОСТом 9.505-86 гравіметричним методом. Методики корозійних досліджень та обробка результатів були загальноприйнятими.

Стійкість розчинних форм заліза під дією реагентів визначали колориметричним методом згідно з КНД 211.1.4.040-95.

Вплив ПАР на швидкість та повноту осадження кальцій сульфату проводили згідно зі стандартами визначення вмісту сульфатів у осаді та розчині гравіметричним методом. На підставі отриманих результатів розраховували ступінь осадження кальцій сульфату відносно вихідної кількості сульфат-іонів у розчині. Візуально визначали характер осадження за зміною об'єму осаду та структуру кристалів під мікроскопом.

Фазові рівноваги в досліджуваних системах вивчали ізотермічним методом розчинності, який дозволяє встановити точне молекулярне співвідношення компонентів.

Отримані в експериментах кількісні показники аналізували з використанням методів математичної статистики.

Третій розділ присвячено розробленню рецептури комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії на основі бішофіту.

У розділі наведено результати експериментальних досліджень:

- впливу ПАР на антигідратні властивості розчину бішофіту;
- корозійної агресивності бішофітових розчинів в умовах, аналогічних реальним умовам застосування;
- захисної дії від корозії досліджуваних ПАР; ефективність комплексних інгібіторів по відношенню до модельного середовища пластових вод;
- визначення ефективності стабілізаторів іонів заліза;
- впливу ПАР на осадження кальцій сульфату; їх сумісної дії із стабілізаторами іонів заліза на процес знесульфатування бішофіту.

Основними критеріями при розробленні рецептури комплексного інгібітору на основі природного бішофіту прийняті такі: здатність знижувати рівноважну температуру гідратуутворення $\Delta T > 25$; ступінь захисту від корозії – більше 90% (ГОСТ 9.506-87); низька вартість; сумісність з пластовими водами; можливість регенерації інгібітору в промислових умовах з малими втратами; нетоксичність; вибухо- та пожежобезпечність.

Установлено, що при введенні до складу комплексного інгібітору на основі бішофіту як антиагломератного інгібітору гідратуутворення катіоноактивної ПАР КАПБ та КІ-1М, масова частка яких у розчині становить 0,1%, температура відкладання гідратів знижується на 6°C, гідрат формується на поверхні розчину та на стінках реактора. Адгезія таких гідратів до стінок реактора незначна. У контрольному досліді з дистильованою водою гідрат утворюється як суцільне тіло у всьому об'ємі реактора, заповненого рідиною.

Аналогічний гідрат отримали з бішофіту. Наші дані підтверджуються дослідженням авторів останніх 10-12 років (А. Н. Нестеров, Р. Gayet), які визначали вплив сурфокатів (ПАР) на кінетику утворення гідратів.

Проведено експериментальне дослідження корозійної активності розчинів бішофіту з масовою часткою $MgCl_2$ 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. Визначено закономірності зміни швидкості корозії в часі. Встановлено, що 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 до їх концентрації. Швидкість корозії в бішофіті зі зменшенням концентрації від 29 до 20 % у вуглекислому середовищі зростає в 2,1 рази, в кисневому середовищі – в 1,85-2,05 рази. Швидкість корозії сталі з підвищенням температури від 20 до 110 °С зростає в кисневому середовищі у 2,94-3,37 рази, у вуглекислому – в 4,05-4,11 рази. Швидкість корозії уповільнюється у часі, вочевидь, через утворення захисної плівки на поверхні металу. Виявлено статистично достовірну різниця швидкостей корозії у кисневому і вуглекислотному середовищах в залежності від наявності вуглеводневого конденсату. У середовищі O_2 за наявності газового конденсату швидкість корозії зменшується в 1,24 рази, у середовищі CO_2 – у 1,53 рази. Отримано узагальнюючі аналітичні залежності швидкості корозії від наведених чинників.

Результати проведених досліджень захисної дії ПАР показали, що у складі комплексного інгібітору гідратоутворення та корозії замість високоякісних імпорتنих інгібіторів корозії цілком можливо використовувати ПАР вітчизняного виробництва, що суттєво зменшує вартість інгібітору і не погіршує його технологічні властивості. Виявлено, що всі досліджувані ПАР у модельному середовищі пластових вод проявляють захисну дію більше 90 % із дозуванням 1 г/дм³ (рис. 2а), що задовольняє вимоги нормативних документів до інгібіторів корозії.

Встановлено, що захисні властивості ПАР у розчині бішофіту в 1,01-2,50 рази мають меншу ефективність, ніж у модельному середовищі пластових вод. Ступінь захисту ПАР СРК, ЕМ та КАПБ знижується у 2,45-2,50 рази. Ступінь захисту більше 90 % виявлено у присутності St та KI-1M. Реагент KI-1M у розчинах бішофіту практично не змінює свою ефективність (збільшує у 1,05 рази).

Усі досліджувані комплексні системи забезпечують ступінь захисту металу більше 90 °С (рис. 2б). Найбільш ефективним інгібітором корозії є

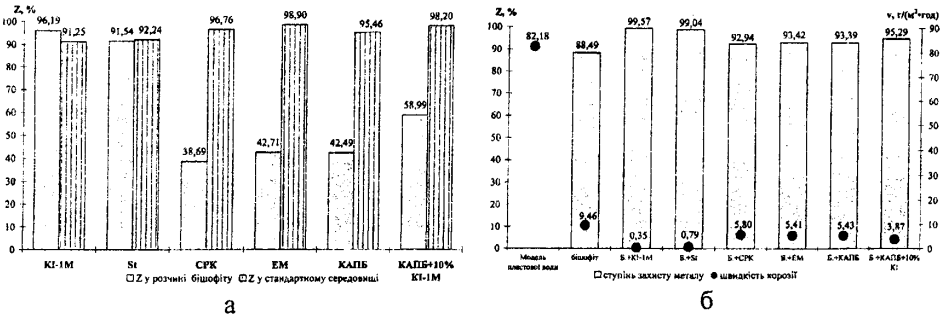


Рис. 2. Ступінь захисту від корозії сталі Р-110 в присутності ПАР:

а) у розчині бішофіту і модельному середовищі пластових вод;

б) у розчинах комплексних інгібіторів гідратування та корозії на основі бішофіту відносно модельного середовища пластових вод.

комплексний інгібітор, що містить часову частку $MgCl_2$ 24 % та КІ-1М 0,1 %, який виявив ступінь захисту металу 99,57 % по відношенню до модельного середовища пластових вод.

У результаті дослідження залізостабілізуючої дії органічних сполук та їх корозійної агресивності вибраний ефективний стабілізатор іонів заліза – лимонна кислота, що забезпечує ступінь утримування заліза в розчинному стані 92,6-98,4 % протягом 30 діб при періодичній дії окислювача.

Вивчено вплив ПАР на осадження кальцій сульфату. Установлено, що під час знесульфатування бішофіту реагенти ЕМ, КАПБ та СРК ефективно покращують осадження кальцій сульфату та застерігають висолювання хлоридів.

Таблиця 1

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

Середовище	Стабілізатор іонів заліза (w = 0,5 %)	Ступінь осадження $CaSO_4$, %					
		Поверхнево-активна речовина (w=0,1 %)					
		–	КІ-1М	St	СРК	ЕМ	КАПБ
Бішофіт (w($MgCl_2$) = 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

Досліджено взаємний вплив стабілізаторів іонів заліза та ПАР на процес знесульфатування розчинів бішофіту. На основі досліджень визначено (табл. 1), що ПАР ЕМ, СРК та КАПБ справляють комплексоутворюючу дію на іони лужноземельних металів. Це підтверджується тим фактом, що в присутності сильних кислот ступінь осадження кальцій сульфату різко зменшується через руйнування комплексних сполук, перенасичення розчину CaCl_2 та випадання хлоридів в осад.

Результати лабораторних експериментів використано при розробленні технології приготування комплексного інгібітору. Застосування при підготовці бішофіту як каталізатора осадження сульфатів та інгібітору висолювання хлоридів добавки амфотерної ПАР КАПБ масовою часткою 0,1 % дозволяє збільшити ступінь осадження CaSO_4 на 76,86 % та зменшити об'єм утвореного осаду в 9,4 раза.

За результатами лабораторних досліджень прийнято такий компонентний склад комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії OV-07 (масова частка, %): магній хлорид – 23-25, амфотерна ПАР КАПБ – 0,1-0,2, катіонна ПАР KI-1M – 0,1-0,2 та лимонна кислота – 0,2-0,5.

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

У четвертому розділі описано технологію підготовки та приготування комплексного інгібітору, спосіб його регенерації, технологію попередження гідратуутворення і корозії під час видобування вуглеводневої сировини з застосуванням комплексного інгібітору OV-07 (рис. 3).

Запропоновано технологію приготування комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії OV-07, що 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 іонів заліза.

Встановлено питомі витрати реагентів на 1 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 КАПБ – $1,2\text{-}2,4 \text{ кг}$, вносять $13\text{-}20 \text{ кг}$ безводного CaCl_2 , лимонну кислоту – $0,75\text{-}1 \text{ кг}$, інгібітор корозії KI-1M – $1,2\text{-}2,4 \text{ кг}$.

Проведено розрахунки для визначення граничних умов ефективного використання хімічного способу регенерації комплексного інгібітору. Встановлено, 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 м^3 відпрацьованої рідини і зменшуються зі збільшенням у ній масової частки MgCl_2 .

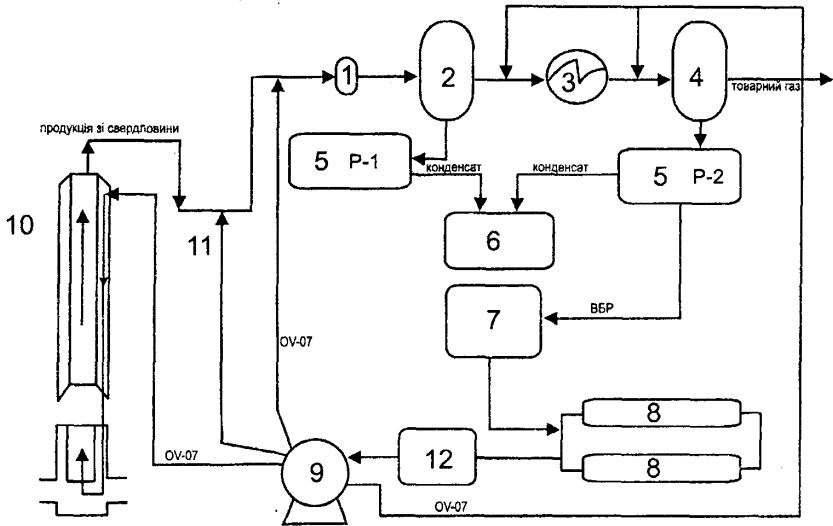


Рис. 3. Схема циркуляції комплексного інгібітору OV-07 на газоконденсатному родовищі:

- 1 – вузол входу в УКПГ;
- 2 – сепаратор I ступеня;
- 3 – теплообмінник;
- 4 – сепаратор II ступеня;
- 5 – роздільні 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.

Лабораторними експериментами встановлено, що межа розчинності NaCl у комплексному інгібіторі у 1,4-1,6 раза більша порівняно з бішофітом. Теплову регенерацію інгібітору рекомендовано застосовувати при вмісті NaCl у воднобішофітового розчині <1,4 %.

Залежно від видобувних характеристик свердловини, рівноважних умов гідратуутворення технологія використання комплексного інгібітору здійснюється за двома схемами (рис. 3): повний і напівзамкнений цикл.

Повний цикл використання полягає в подачі інгібітору на вибір свердловини 10 і теплообмінне 3 обладнання установок комплексного підготовляння газу (УКПГ). На родовищах, де в стовбурах і шлейфах свердловин гідратуутворення не спостерігається, ефективне використання напівавзамкненого циклу за рахунок збереження концентрації інгібітору внаслідок відсутності розбавлення пластовими водами, а отже, зменшенні часу та витрат енергії на регенерацію.

Розрахунок теоретичних витрат інгібітору здійснюють для кожної технологічної ділянки, де можливе утворення гідратів. У деяких випадках розраховані витрати можуть мати від'ємне значення. Це означає, що подавати в точку 1 концентрований інгібітор у такому випадку не потрібно.

З метою попередження скупчення рідини на вибої свердловини перед використанням комплексного інгібітору слід розрахувати мінімально необхідний дебіт для виносу води. При значенні фактичного дебіту газу свердловини рівним або менше мінімально необхідного слід застосовувати заходи щодо інтенсифікації виносу рідини з вибою свердловини або використовувати інший спосіб захисту.

У п'ятому розділі наведено результати промислового випробування запропонованої технології антигідратного та антикорозійного захисту газопромислового обладнання.

Дослідно-промислові випробування запропонованого автором способу приготування комплексного інгібітору OV-07 проведено на свердловині 13 Східно-Полтавського бішофітного родовища. Промислові випробування свідчать, що приготування комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії запропонованим способом збільшує швидкість 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_4 зріс у 7,5 рази, при цьому об'єм осаду зменшився у 3 рази, а масова частка 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%.

Дослідно-промислові випробування хімічної регенерації комплексного інгібітору OV-07 проведено на свердловині 2 Кавердинського газоконденсатного родовища ЗАТ «Пласт». Результати випробування дозволили отримати тільки за прямими витратами економію 280 грн. на 1 м^3 інгібітору.

Промислове випробування теплової регенерації комплексного інгібітору проведено на УКПГ свердловини 2 Кавердинського газоконденсатного родовища. За результатами випробувань зниження витрат інгібітору за період випробувань завдяки впровадженню теплового способу регенерації становить: у середньому $1,27 \text{ м}^3$ за добу. Виявлено збільшення концентрації NaCl у P-2 до

допустимої межі (<1,4 %) після п'яти циклів використання інгібітору.

Впровадження комплексного інгібітору OV-07 на основі бішофіту на Кавердинському газоконденсатному родовищі підтвердили його ефективність для попередження корозії і гідратуутворення під час видобування та підготовляння вуглеводневої сировини до транспортування.

ВИСНОВКИ

Дисертація є закінченою науково-дослідною роботою, в якій, на підставі результатів експериментальних досліджень процесів гідратуутворення 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 гідратуутворення і корозії газопромислового обладнання показав, що основою комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії можуть бути розчини бішофіту з добавками амфотерних та катіонних ПАР.

2. Розроблено лабораторну установку та вдосконалено методику для дослідження гідратуутворення в динамічних умовах із використанням пропану як гідратуутворюючого газу, що дозволяє визначати ефективність інгібіторів гідратуутворення 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 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 гідратуутворення 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 гідратуутворення 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./м³, теплової – 450 грн./м³. Економічний ефект від впровадження технологічних схем використання комплексного інгібітору на основі бішофіту на свердловині 2 Кавердинського ГКР становить 356,1 тис. грн.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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.
2. 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.
3. Дмитренко В. І. Підвищення надійності експлуатації газоконденсатних родовищ шляхом використання комплексних інгібіторів корозії і гідратуутворення / 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.
4. 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.
5. 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.
6. Патент №32753 Україна, МПК(2006) E21B 43/11. Спосіб підготовки та приготування комплексного інгібітору гідратуутворення та корозії ОV-07 // Дмитренко В. І.; заявник і власник Український державний геологорозвідувальний інститут. – № у 2008 01113; заявл. 30.01.2008р.; опубл.

26.05.2008, Бюл. № 10.

7. 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.

8. 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.

9. 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.

10. Дмитренко В. І. Комплексний інгібітор гідратуообразования и коррозии на основе бишофита / В. І. Дмитренко, І. Г. Зезекало, О. А. Іванків // Nauka, technika i technologia w rozwoju poszukiwań i wydobycia 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.

11. 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.

12. Дмитренко В. І. Вплив поверхнево-активних речовин на умови гідратуутворення 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.

АНОТАЦІЯ

Дмитренко В.І. Підвищення надійності експлуатації газоконденсатних родовищ в умовах вуглекислотної корозії і гідратуутворення із застосуванням комплексного інгібітору на основі бішофіту – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.15.06 – Розробка нафтових і газових родовищ. – Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ, 2009.

Дисертація присвячена підвищенню ефективності видобування та

підготовляння вуглеводнів за рахунок розроблення і впровадження технології антигідратного та антикорозійного захисту з використанням комплексного інгібітору на основі бішофіту.

Досліджено корозійну агресивність розчинів бішофіту, вплив ПАР на його антигідратні, корозійні властивості, процес знесульфатування розчинів. Визначено ефективність стабілізаторів іонів заліза в розчинах бішофіту.

На основі лабораторних досліджень розроблено рецептуру інгібітору, спосіб його приготування. Визначено ефективність теплової та хімічної регенерацію реагенту.

Промислові впровадження запропонованої технології довели її ефективність при експлуатації газоконденсатних родовищ.

Ключові слова: гідратоутворення, корозія, інгібітор, інгібіторний захист, природний газ, бішофіт, газові гідрати.

АННОТАЦИЯ

Дмитренко В.И. Повышение надежности эксплуатаций газоконденсатных месторождений в условиях углекислотной коррозии и гидратообразования с применением комплексного ингибитора на основе бишофита – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.15.06 – Разработка нефтяных и газовых месторождений. – Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа, Ивано-Франковск, 2009.

Диссертация посвящена повышению эффективности добычи и подготовки углеводородов за счет разработки и внедрения технологии антигидратной и антикоррозийной защиты с использованием комплексного ингибитора.

В качестве носителя комплексного ингибитора использовали бишофитовые растворы с массовой долей $MgCl_2$ 24 % из скважины № 1 Затуринської площаді.

Исследовано влияния ПАР на антигидратные свойства растворов. Установлено, что введение в состав комплексного ингибитора на основе бишофита в качестве антиагломератного ингибитора гидратообразования катионоактивного поверхностно-активного вещества (ПАВ) КАПБ и КИ-1М, массовая доля которых в растворе составляет 0,1 %, приводит к снижению температуры откладывания гидратов на 6°C.

Исследована коррозийная активность растворов бишофита с массовой долей $MgCl_2$ 20, 22, 24, 29 % в интервале температур 20-110 °С. Исследована скорость коррозии в присутствия углекислого газа и кислорода, в присутствии газового конденсата и без него. Определены закономерности изменения скорости коррозии растворов бишофита во времени. На основании проведенной

обработки данных подобраны аппроксимационные уравнения зависимости скорости коррозии от исследуемых факторов.

Изучено защитное действие от коррозии исследуемых ПАВ; эффективность комплексных ингибиторов по отношению к модельной среде пластовых вод. Выявлено, что наиболее эффективным ингибитором коррозии является комплексный ингибитор, который содержит массовую долю $MgCl_2$ 24 % и KI-1M 0,1 %.

Исследовано железостабилизирующее действие органических соединений (соляная кислота, уксусная кислота, муравьиная кислота, лимонная кислота, щавелевая кислота, натриевая соль этилендиаминатетраоцтовой кислоты) и их коррозионная агрессивность. Выбран эффективный стабилизатор ионов железа – лимонная кислота.

Изучено влияние ПАВ веществ на осаждение кальций сульфата, их совместного действия со стабилизаторами ионов железа на процесс обезсульфачивания бишофита. Выявлено, что среди исследованных ПАВ ЕМ, КАПБ и СКР являются эффективными катализаторами осаждения сульфатов и ингибиторами высаливания хлоридов. Это объясняется образованием комплексных соединений ПАВ с ионами щелочноземельных металлов.

По результатам лабораторных исследований принят такой компонентный состав комплексного ингибитора гидратообразования и коррозии на основе бишофита, массовая доля, %: магний хлорид – 23-25, амфотерное ПАВ КАПБ – 0,1-0,2, катионное ПАВ KI-1M – 0,1-0,2 и лимонная кислота – 0,2-0,5. Состав предназначен одновременно для предупреждения гидратообразования и коррозии в условиях выноса скважиной пластовых вод с исходным высоким содержанием ионов железа $<600 \text{ мг/дм}^3$.

Предложена технология приготовления, регенерации и применения комплексного ингибитора гидратообразования и коррозии.

Определены предельные условия эффективного использования химического и химического способа регенерации комплексного ингибитора. Установлено, что предельная растворимость NaCl в комплексном ингибиторе в 1,4-1,6 раза выше, чем в бишофите. Предложены технологические схемы использования комплексного ингибитора.

Промышленные внедрения технологии антигидратного и антикоррозионной защиты скважин с применением комплексного ингибитора на основе бишофита доказали ее эффективность при эксплуатации скважин в условиях гидратообразования и углекислотные коррозии.

Ключевые слова: гидратообразование, коррозия, ингибитор, ингибиторная защита, природный газ, бишофит, газовые гидраты.

ABSTRACT

Dmitrenko V.I. Improving the reliability of operation deposits in gas and condensate conditions the of carbon dioxide corrosion and hydrate formation with the use of complex inhibitor on the basis of bischofite – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in engineering sciences of specialty 05.15.06 – The development of the deposits in oil and gas. – Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Ivano-Frankivsk, 2009.

The thesis is devoted to increase efficiency production and preparation of hydrocarbon at the expense of development and introduction of technology antihydrate and anticorrosion protection with the use of complex inhibitors on the basis of bischofite.

Corrosion activite of solutions bischofite, influence surfactant on its antihydrate, corrosion properties, process sulfating out of solutions are researches. The efficiency of stabilizers ions iron in solutions bischofite are determined.

Based on laboratory researches is developed the recipe of an inhibitor, method its preparation. The efficiency thermal and chemical regeneration of a reactant are determined.

The industrial introductions of offered technology confirmed its efficiency for the operation has and condensate deposits.

Keywords: hydrate formation, corrosion, inhibitor, inhibition protection, natural gas, bischofite, gas hydrate.