

Підсумовуючи вищевикладене, в процесі розроблення проектної документації та вирішенні питань дорозвідки родовищ рекомендуємо її проведення шляхом збільшення проектних глибин експлуатаційних свердловин.

### Література

1 Атлас родовищ нафти і газу України в шести томах / За заг. редакцією Іванюти М.М. та ін. Том 1. – Львів: Центр Європи, 1998.

2 Геология и нефтегазоносность Днепровско-Донецкой впадины. Глубинное строение и геотектоническое развитие / Гавриш В.К., Забелло Г.Д., Рябчун Л.И. и др.; Отв. ред. В.К. Гавриш; АН УССР. Ин-т геологических наук. – К.: Наук. думка, 1989. – 208 с.

3 Аналіз розробки Артюхівського родовища: Звіт НДПІ ВАТ “Укрнафта” за наряд-замовленням 211052 / Бурачок О.В. – Івано-Франківськ, 2005. – 136 с.

4 Кірьяновський В.І., Петрук О.П. та ін. Доповнення до проекту пошуків і розвідки покладів нафти і газу на Артюхівській площі. – Полтава: ТОВ „БУКРОС-ГЕО”, 2005. – 67 с.

5 Проект розробки Андріяшівського нафтогазоконденсатного родовища: Звіт НДПІ ВАТ “Укрнафта” за наряд-замовленням 311042 / Заболотний Р.В. – Івано-Франківськ, 2006. – 1046 с.

УДК 622.691.4.01

## СУМІЩЕННЯ ПРОЦЕСІВ КОРОЗІЙНОГО ТА АНТИГІДРАТНОГО ЗАХИСТУ СВЕРДЛОВИН

<sup>1</sup>В.М.Світлицький, <sup>2</sup>О.О.Іванків, <sup>2</sup>І.Г.Зезекало, <sup>2</sup>А.А.Писаренко, <sup>2</sup>В.І.Дмитренко

<sup>1</sup>ДК “Укргазвидобування”, 04053, м. Київ, вул. Кудрявська, 26/28, тел. (044) 2721836  
e-mail: svetlitsky@gasdob.com.ua

<sup>2</sup>Полтавське відділення УкрДГРІ, 36002, м. Полтава, вул. Фрунзе, 149, тел. (0532) 635309  
e-mail: 43yalo@rambler.ru

*Изучен вопрос совмещение процессов коррозионной и антигидратной защиты скважин. Представлены результаты лабораторных исследований антикоррозионных свойств ингибиторов коррозии и ингибитора гидратообразования, которые позволили выявить оптимальные соотношения ингибиторов гидратообразования и коррозии, что, в свою очередь, повышает антигидратные свойства спиртов и электролитов. Использование комплексных ингибиторов обеспечит экономическую эффективность антигидратной и антикоррозионной защиты промышленного оборудования в условиях одновременной подачи по одному трубопроводу комплексного ингибитора через затрубное пространство скважины.*

*An issue of combination of processes of corrosive and antihydrate protection of wells is studied. The results of laboratory researches of anticorrosive properties of inhibitors of corrosion and inhibitor of hydrates, which allowed exposing optimum correlations of inhibitor of hydrates and corrossions, promoting properties of antihydrates of alcohols and electrolytes are presented. The utilizing of inhibitor complex will provide economic efficiency of antihydrate and corrosive protection of industrial equipment under conditions of simultaneous serve on one pipeline of complex inhibitor through annulus of well.*

Гідратоутворення та корозія є основними факторами, що впливають на стабільність видобування і транспорту вуглеводневої сировини в нафтогазовій промисловості [1-3].

Гідратоутворення викликає технологічні ускладнення, пов’язані з випаданням твердих кристалічних речовин, які перешкоджають руху газу. Техногенні газові гідрати можуть утворюватись в системі видобутку газу: в призабійній зоні, в стовбурах свердловин, в шлейфах і внутрішньопромислових колекторах, в системі промислової та заводської підготовки газу, а також в магістральних газотранспортних системах [1, 2].

Видобування газу ускладнюється необхідністю застосування заходів протикорозійного

захисту металевого газопромислового обладнання. Інтенсивна корозія обладнання (до 5-7 мм/рік) призводить до скорочення терміну використання внутрішньосвердловинного обладнання до 1-1,5 року. Зменшення товщини металевого обладнання веде до росту робочих напруг в металі, що ставить під загрозу безаварійну роботу установок задовго до появи наскрізних корозійних руйнувань [3].

Проблема корозійних руйнувань та гідратоутворення завжди була досить актуальною.

Одним з найбільш простих, ефективних і, в багатьох випадках економічно вигідних методів боротьби з процесом гідратоутворення і корозією є використання інгібіторів.

Для удосконалення технології інгібіторно-го захисту від гідратуутворення і корозії промислових об'єктів перспективним є створення комплексних інгібіторів корозії та гідратуутворення.

Традиційні термодинамічні інгібітори гідратуутворення (спирти, гліколи, а також розчини електролітів), які використовуються для захисту газопромислового обладнання в Україні, знижують активність води у водному розчині і, як наслідок, змінюють умови формування гідратів в сторону більш низьких температур [1, 2].

В останні роки за кордоном все частіше використовують кінетичні інгібітори гідратуутворення низького дозування, досліджені американськими вченими та вченими країн Європи (Behar, Sloan).

Кінетичні інгібітори затримують зародження гідратів та кристалічне зростання глобул протягом визначеного періоду часу (індукційний час) збільшуючи прохід в трубопроводі, створюючи зону антигідратної стабільності і запобігаючи скупченню кристалів і формування щільних пробок гідратів (Behar та інші, 1994).

Їх використання ґрунтується на застосуванні хімічних сполук подібних полівінілпіролідону і полівінілкапролактаму, ідентифікованих 15 років тому. Однак вартість їх настільки висока, що широкого використання у нас вони поки що не знайшли.

Враховуючи наведене вище, прийнято рішення створити комплексний інгібітор гідратуутворення на основі термодинамічних інгібіторів (електролітів чи спиртів) з додаванням водорозчинних інгібіторів корозії (ПАР), які в свою чергу виступають і як кінетичні інгібітори гідратуутворення [4].

За даними Сайфеева Т.А. і Мусаева Р.М. водорозчинні поверхнево-активні речовини можуть знизити температуру гідратуутворення на 6-8°C. На стадії зародження гідратів добавки поверхнево-активної речовини збільшують кількість центрів кристалізації, а на стадії росту – затруднюють ріст гідратних часточок. В присутності поверхнево-активної речовини утворюються пористі гідрати [5, 6].

Зараз найбільш широко використовується два типи інгібіторів гідратуутворення: хлористі солі магнію та метиловий спирт.

Фактично серед інгібіторів-електролітів за зниженням температури гідратуутворення найкращим є розчин  $MgCl_2$ , в якості якого виступає бішофіт.

Необхідність створення комплексного інгібітора в багатьох випадках викликана також відсутністю двох інгібіторопроводів до свердловин, які б забезпечували захист обладнання від корозії та гідратуутворення шляхом застосування різнотипних реагентів. В разі наявності двох трубопроводів інгібітори закачуються двома насосними установками. Це в свою чергу здорожує процес захисту обладнання вдвічі.

Основні вимоги до комплексного інгібітору гідратуутворення і корозії полягають у наступному:

- висока антигідратна ( $\Delta T \approx 25^\circ C$ ) і антикорозійна активність;
- низька температура замерзання ( $-30^\circ C$ ) та мала в'язкість;
- сумісність з пластовою мінералізованою водою;
- низька вартість;
- проста система регенерації;
- екологічна безпечність.

Проведено низку лабораторних досліджень, метою яких є визначення можливості застосування комплексних інгібіторів гідратуутворення та корозії.

Для досліджень використано бішофітні розчини свердловин № 1 і №407 Затуринської площі Дніпровсько-Донецької западини, оскільки вони є типовими покладами бішофіту в Україні.

Попередні лабораторні дослідження понад 30 інгібіторів корозії в розчині бішофіту дали підстави вибрати 4 з них:

- 1) KI-1-M, що є сумішшю катапіну і уротропіну, і широко використовується під час кислотних обробок свердловин;
- 2) СРК – водний розчин сірчаного адуку насиченого жирного спирту;
- 3) EM-1;
- 4) Stentex.

В проведених експериментах з максимально можливим наближенням змодельовано умови реальних промислових середовищ. Під час випробування, освоєння і експлуатації газоконденсатних свердловин корозійні руйнування металу відбуваються під впливом розчиненого у пластовій воді діоксиду карбону, хлорид-іонів і низькомолекулярних органічних кислот, високих температур і тиску, а також під дією бішофіту, який використовується в нафтогазовидобутку в умовах насичення останнього киснем повітря і вуглекислого газу. У зв'язку з цим через досліджуваний розчин пропускали під тиском 0,1 МПа вуглекислий газ або кисень, розчин бішофіту підкислювали оцтовою кислотою (3г/л), дослідження проводили при температурі 80°C.

Корозійну активність бішофіту та метанолу і захисну дію інгібіторів корозії на зразки-свідки, виготовлені із сталі марки Р-110, досліджували гравіметричним методом (за втратою маси зразка) в термостатичній установці, де коловий рух рідини відбувається в турбулентному режимі. Швидкість потоку в зоні розміщення зразків-свідків дорівнювала 7-8 м/с.

Дослідження швидкості корозії від концентрації інгібітору дозволило обрати мінімально необхідне робоче дозування реагентів. Як видно на рис. 1, подальше збільшення концентрації інгібітору незначно знижує швидкість корозії.

Результати визначення швидкості корозії сталі Р-110 в досліджуваних розчинах бішофіту зображено на рисунках 2 та 3.

Дослідженнями встановлена деяка корозійна активність розчинів бішофіту у вуглекислотному середовищі, що вказує на необхідність застосування разом з ним інгібіторів корозії, які б нормували його технологічні характеристики.

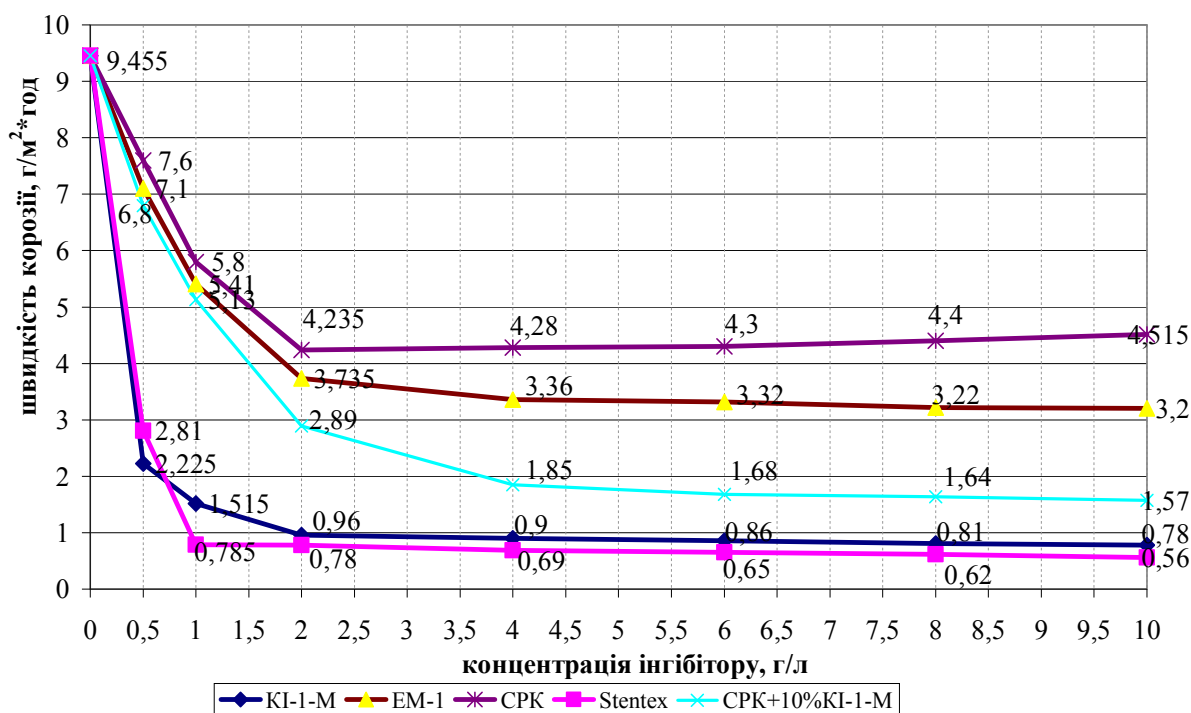


Рисунок 1 — Залежність швидкості корозії від концентрації інгібіторів (в кислому середовищі) при пропусканні CO<sub>2</sub>, T=80<sup>0</sup>C

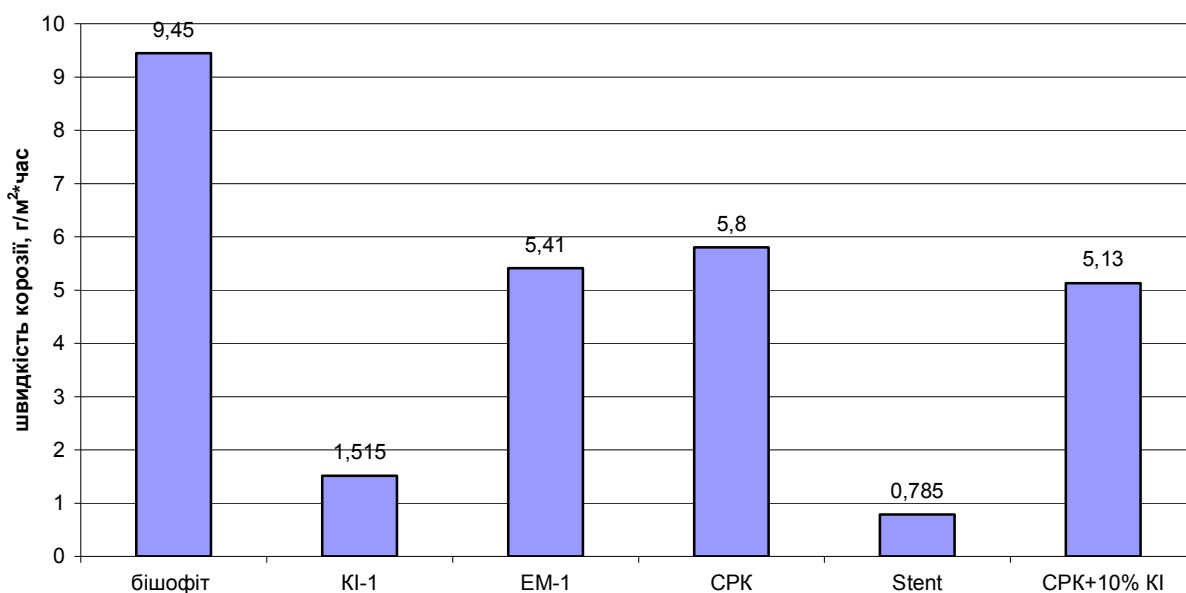


Рисунок 2 — Швидкість корозії сталі P-110 в розчині бішофіту 24% концентрації в присутності різних інгібіторів у вуглекислотному середовищі

На рисунку 2 зображено зміну корозії сталі в розчинах бішофітів з додаванням різних інгібіторів корозії. Так, досліджувані реагенти при концентрації 1 г/л, при пропусканні CO<sub>2</sub> через розчин бішофіту, за збільшенням захисної дії розміщуються в ряд:

CPK < EM-1 < CPK+10% KI < KI < Stent

Максимальний ступінь захисту проявляють інгібітори Stentex і KI-1-M, відповідно

81,76 і 82,79%. Мінімальний ступінь захисту показав CPK – 66,85%. Додавка 10% KI-1-M до CPK підвищила його ступінь захисту на 16,52%.

Визначено ефективність інгібіторів корозії в неінгібованому стандартному середовищі (водний розчин 3г/л NaCl+3г/л CH<sub>3</sub>COOH). Захисні властивості інгібіторів корозії в стандартному середовищі мають вищу ефективність.

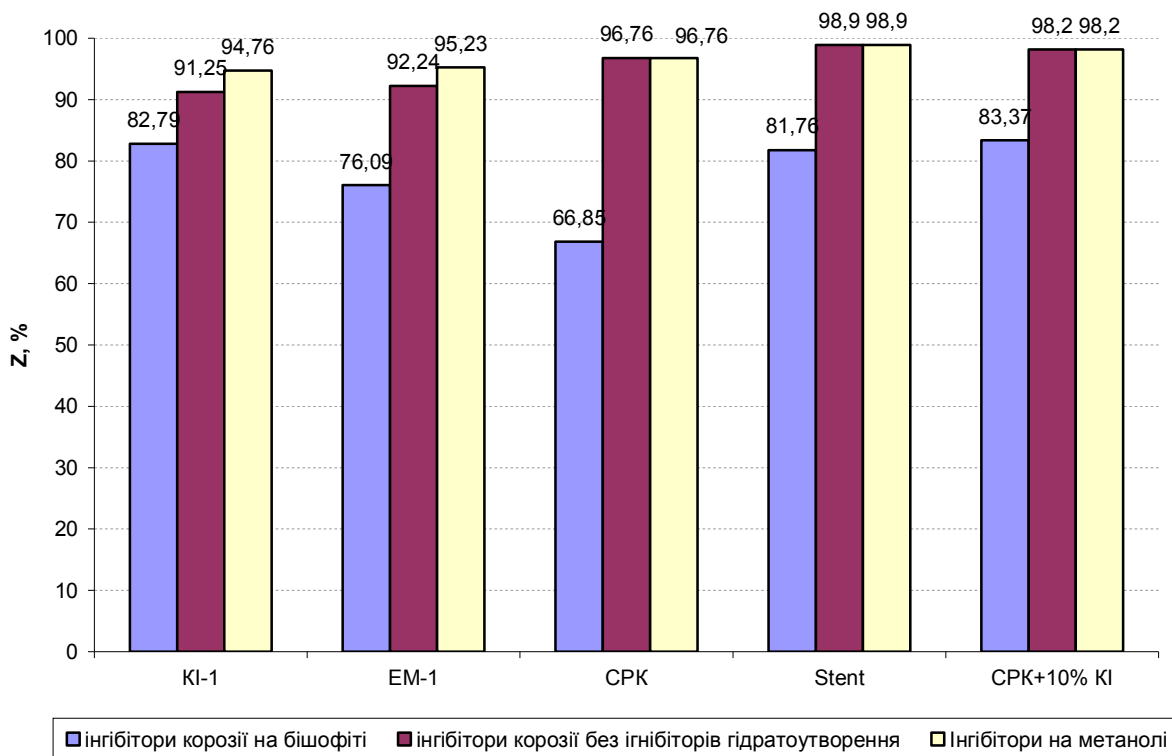


Рисунок 3 — Ступінь захисту інгібіторів корозії в різних умовах

Так, ступінь захисту KI-1-M зріс на 8,46%, Stentex – на 17,14%, CPK – на 29,91%, CPK+10% KI-1-M – на 14,9%, EM-1 – на 16,15%.

Дослідження корозійної активності металу показали відсутність корозії сталі в чистих розчинах, тому дослідження проводились лише в стандартному середовищі (рисунок 3).

Отримані залежності вказують, що серед наведених реагентів з корозійної точки зору найбільш прийнятними для використання в середовищі метанолу є інгібітори CPK, Stent і KI, а для бішофітного середовища – KI-1 та Stent.

З метою визначення комплексної дії інгібіторів і можливості їх застосування для попередження гідратуутворення досліджено зміни активності електролітів і спиртів та їх сумішей в присутності ПАР. Як інгібітори гідратуутворення було досліджено чисті розчини бішофіту за ТУ 25-13932886-102-97 України, метилового спирту за ГОСТ 2222-95 та їх суміші з інгібіторами корозії.

Як модель гідратуутворюючого газу використовувався пропан, гідрати якого мають такий самий тип кристалічної решітки КС-II, що і гідрати природного газу при вмісті пропану понад 0,2%. В той же час порівняно низькі рівноважні тиски для трьохфазної системи вода-гідрат-пропан ( $t = -11,8^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{рівн.}} = 100$  кПа) дозволили легко візуалізувати процес гідратуутворення. Для дослідження гідратуутворення використовували реактор, виготовлений із органічного скла об'ємом 500 см<sup>3</sup>, з робочим тиском до 0,5 МПа. Дослідження проводили за наступних умов. Готували суміш пропану з таким об'ємом води, що забезпечує безгідратний ре-

жим при 20°C та активне гідратуутворення при 0°C ( $t = 0^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{рівнов.}} = 181-192$  кПа). Експерименти проводили в ізотермічних умовах з метою моделювання експлуатаційних режимів свердловин. Ступінь охолодження розраховувався як різниця між температурою системи і рівноважною температурою гідратуутворення.

Дослідження сумішей засвідчили, що при однакових кількостях подачі при  $-25^{\circ}\text{C}$  досягнуто збільшення індукційного часу гідратуутворення, крім того самі гідрати, які отримані в умовах наявності домішок інгібіторів корозії, мали вигляд легкоруйнованої рихлої маси, на відміну від звичайних гідратів, які руйнувались лише при активному нагріванні. Результати досліджень наведені в таблиці 1.

Таким чином, сумісна дія запропонованих реагентів направлена на захист обладнання від корозії та гідратуутворення значно перевищує результати захисту у порівнянні з їх роздільним застосуванням.

Результати лабораторних досліджень ряду інгібіторів корозії та аналіз інгібіторів гідратуутворення дозволили виявити оптимальні співвідношення інгібіторів гідратуутворення та корозії.

Застосування комплексних інгібіторів забезпечить економічну ефективність антигідратного та антикорозійного захисту промислового обладнання в умовах одночасної подачі по одному трубопроводу комплексного інгібітора через затрубний простір свердловин. Багатофакторний позитивний вплив компонентів системи однозначно приведе до покращення якості робіт.

Таблиця 1 — Антигідратні характеристики інгібіторних систем

№ з/п	Інгібітор гідратуутворення	Концентрація для зниження температури гідратуутворення до $-25^{\circ}\text{C}$ (в перерахунку на вологість газу), кг/кг вологи
1	Бішофіт (24% $\text{MgCl}_2$ )	2,44
2	П.1 + 1г/л KI-1	2,17
3	П.1 + 1г/л Stent	2,06
4	Метанол	1,84
5	П.4 + 1г/л KI-1	1,79
6	П.4 + 1г/л СРК	1,72
7	П.4 + 1г/л Stent	1,63

## Література

1 Mechanism of Kinetic Hydrate Inhibitors Taras Y. Makogon, E. Dendy Sloan. - Colorado School of Mines, Golden, Colorado 80401; USA March 11-12, pp.115-120.

2 Inhibition of crystal growth in methane hydrate. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 91(19), 3449-3460. Carver, T.J., Drew, M.G, Rodger, P. M. (2000).

3 H.Akrouf, L.Bousselmi, E.Triki, S.Maximovitch and F.Dalard Effect of non-toxic corrosion inhibitors on steel in chloride solution // Journal of Materials Science, Volume 39, Number 24, December 2004. – p.7341 – 7350.

4 Нестеров А.Н. Применение поверхностно-активных веществ для интенсификации процессов образования гидратов в технологиях

транспорта и хранения газа // В сб.: Современное состояние газогидратных исследований в мире и практические результаты для газовой промышленности. – М.: ООО "ИРЦ Газпром", 2004. – С. 66-76.

5 Dissociation conditions of gas hydrates in mesoporous silica gels in wide ranges of pressure and water content / Aladko E. Y., Dyadin Y. A., Felonov V. B., Larionov E. G., Manakov A. Y., Mel'gunov M. S., Nesterov A. N., Zhurko F. V. // Proceed. 5-th Int. Conf. on gas hydrates. - Trondheim, Norway. - 2005. -V.5. -P.1453-1461.

6 Methane hydrate equilibrium conditions in a porous medium: from experiment to theory / Dicharry C., Gayet P., Graciaa A., Lachaise J., Marion G, Nesterov A. N. //Proceed. 5-th Int. Conf. on gas hydrates. -Trondheim, Norway. -2005. -V.5. -P. 1627-1635.

## V Міжнародна конференція СПІВРОБІТНИЦТВО ДЛЯ ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМИ ВІДХОДІВ

м. Харків  
(2 – 3 квітня 2008 р.)

### Організатор конференції

Національний технічний університет  
"Харківський політехнічний інститут",  
"ЕкоІнформ",  
61052, м. Харків, а/с 81

[world\\_of\\_waste@mail.ru](mailto:world_of_waste@mail.ru)  
[ecoinvest@vl.kharkov.ua](mailto:ecoinvest@vl.kharkov.ua)  
<http://waste.com.ua/cooperation>

Попова Ірина Майорівна  
тел./факс +38 (057) 712 11 05

Попов Анатолій Іванович  
тел./факс +38 (057) 759 19 90  
моб. 8 (067) 910 67 96

### Напрями роботи конференції:

- Нормативно-правова база управління відходами
- Санітарно-екологічні, організаційні та екологічні аспекти проблеми
- Технології, обладнання, послуги з переробки твердих побутових та промислових відходів
- Облаштування та експлуатація полігонів
- Радіоактивні і токсичні відходи
- Очищення стічних вод. Обробка осадів. Осадкові майданчики
- Викиди в атмосферу. Газоочищення. Утилізація пилу і шламу
- Енергія з відходів
- Інформаційне, програмне і метрологічне забезпечення
- Екологічне страхування, сертифікація, стандартизація, аудит, експертиза
- Участь громадськості у вирішенні проблеми відходів