



УДК 622.279.72

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИНГИБИТОРОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF HYDRA-LUBRICATION INHIBITORS USED IN GAS INDUSTRY

Савенок Ольга Вадимовна

доктор технических наук,
профессор кафедры Нефтегазового дела
имени профессора Г.Т. Вартумяна,
Кубанский государственный
технологический университет
olgasavenok@mail.ru

Поварова Лариса Валерьевна

кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры химии,
Кубанский государственный
технологический университет
larispv08@gmail.com

Гаргат Василий Михайлович

студент,
института Нефти, газа и энергетики,
Кубанский государственный
технологический университет
gargat00@mail.ru

Аннотация. Статья посвящена ингибиторам гидратообразования, применяемым для обеспечения безгидратного режима технологического процесса подготовки газа на УКПГ и системы газосбора от куста скважин. В ней проведён сравнительный анализ различных ингибиторов, используемых в газовой промышленности.

Ключевые слова: ингибиторы гидратообразования, газовая промышленность, термофизические свойства, установка комплексной подготовки газа (УКПГ).

Savenok Olga Vadimovna

Doctor of technical sciences,
Professor of oil and gas
engineering department
named after professor G.T. Vartumyan,
Kuban state technological university
olgasavenok@mail.ru

Povarova Larisa Valeryevna

Candidate of chemical sciences,
Associate Professor,
Associate Professor of chemistry department,
Kuban state technological university
larispv08@gmail.com

Gargat Vasily Mikhailovich

Student,
Institute of Oil, Gas and Energy,
Kuban state technological university
gargat00@mail.ru

Annotation. The article is devoted to hydrate formation inhibitors used to ensure a hydrate-free mode of the gas treatment process at the GPP and the gas gathering system from the well cluster. It carried out a comparative analysis of various inhibitors used in the gas industry.

Keywords: hydrate formation inhibitors, gas industry, thermophysical properties, complex gas treatment unit (GTU).

Для обеспечения безгидратного технологического режима работы установок комплексной подготовки газа (УКПГ) предусматривается подача ингибитора гидратообразования. В качестве ингибитора, как правило, используется метанол.

Удельные нормы расхода метанола составляют 0,25 кг/1000 м³ газа. Кроме того, метанол дополнительно подается на скважины при проведении следующих операций: прогрев ствола скважины, продувка скважины после проведения замера статического давления. При проведении таких операций расход метанола составляет 100 л на каждую отдельную операцию со скважиной (прогрев, продувка).

Метанол повсеместно используется на предприятиях нефтегазового комплекса в качестве ингибитора гидратообразования, что обусловлено уникальным набором свойств, относительной дешевизной и доступностью этого вещества. В научно-технической литературе практически отсутствуют данные об использовании в качестве ингибиторов других веществ. Однако это не означает, что таких химических соединений не существует. Просто низкая стоимость и доступность метанола при гарантированном эффекте от его применения являются решающими факторами при выборе ингибитора.

Немаловажно, что метанол досконально исследован в качестве ингибитора гидратообразования, поэтому в специальной литературе без труда можно найти любые характеристики и исходные данные для расчёта технологических процессов с участием метанола.

Тем не менее, метанол обладает крайне отрицательным свойством: очень высокой токсичностью при органолептическом сходстве с этиловым спиртом. Кроме того, вследствие его высокой токсичности, большой проблемой является утилизация отработанных водных растворов метанола. Учитывая довольно высокий уровень потребления алкоголя в России и финансовую привлекательность производства контрафактной алкогольной продукции для криминалитета, возможное хищение и ис-



пользование метанола в качестве суррогата алкоголя, может привести к последствиям, по трагичности не уступающим крупному теракту.

Именно это обстоятельство требует беспрецедентных мер безопасности при приобретении, транспортировке хранении и использовании метанола, затраты на которые сравнимы со стоимостью самого продукта.

Кроме того, метанол обладает значительной летучестью, что наряду с технологическими потерями, обуславливает сложности при глубокой химической переработке углеводородного газа, связанные со способностью метилового спирта отравлять ряд катализаторов.

Эти недостатки метанола как ингибитора делают целесообразной его замену на другие вещества, обладающие ингибирующими свойствами, но менее токсичные и опасные. В этой связи, целесообразно рассмотреть перспективы использования этанола и изопропанола в качестве ингибитора гидратообразования.

Этанол (этиловый спирт, метилкарбинол, C_2H_5OH) – прозрачная подвижная жидкость с характерным сладковатым запахом. Температура кипения этанола – $78,3\text{ }^{\circ}C$, плотность – $0,790\text{ г/см}^3$, температура замерзания – $114,5\text{ }^{\circ}C$, давление паров при $25\text{ }^{\circ}C$ – $7,8279\text{ кПа}$.

Этанол среди прочих органических растворителей выделяется тем, что является обязательным компонентом всех алкогольных напитков, и проблемы его технического использования носят явно выраженный социальный аспект. При хранении и использовании этилового спирта (ЭС) следует учитывать возможность хищений и подмены части спирта водой и другими веществами, что может значительно ухудшить его ингибиторные свойства.

В России промышленно производятся три разновидности этилового спирта: из пищевого сырья, синтетический и гидролизный.

ЭС синтетический, получаемый методами прямой или сернокислотной гидратации этилена, по степени очистки подразделяется на очищенный и технический. Разработаны технологии производства высокоочищенных сортов этого спирта. Синтетический ЭС в два раза дешевле гидролизного и в шесть раз – спирта из пищевого сырья, поэтому широко используется в промышленности. В настоящий момент поставщики предлагают ЭС из пищевого сырья по $35\text{--}48\text{ тыс. руб.}$ за тонну, гидролизный – $11\text{--}15\text{ тыс. руб.}$ за тонну, а синтетический $6\text{--}8\text{ тыс. руб.}$ за тонну.

Следует отметить, что наиболее распространенные технические сорта гидролизного, и, особенно, синтетического ЭС обладают неприятным и даже отвратительным запахом и вкусом, поэтому не требуют денатурации при использовании для технических целей. В таблице 1 приведены термодинамические характеристики водных растворов этанола.

Таблица 1 – Термодинамические свойства водных растворов этанола

содержание этилового спирта вес %	плотность г/см^3	температура замерзания $^{\circ}C$
2,5	0,9936	- 1,0
4,8	0,9897	-2,0
6,8	0,9866	-3,0
11,3	0,9801	-5,0
13,8	0,9767	-6,1
16,4	0,9733	-7,5
17,5	0,9719	-8,7
18,8	0,9702	-9,4
20,3	0,9682	-10,6
22,1	0,9658	-12,2
24,2	0,9628	-14,0
26,7	0,9591	-16,0
29,9	0,9540	-18,9
33,8	0,9472	-23,6
39	0,9372	-28,7
46,3	0,9219	-33,9
56,1	0,9001	-41,0
71,9	0,8631	-51,3



Важно отметить, что ЭС по сравнению с метанолом практически не обладает токсическими свойствами. ЛД50 в экспериментах на крысах составляет 3,6–9,4 г на кг живого веса. Метанол для крыс имеет всего в 2 раза большую ЛД50, однако высшие приматы гораздо более чувствительны к токсическому действию метанола и, наоборот, за счёт очень развитой микросомальной этанолюкисляющей системы, практически не чувствительны к токсическому действию этанола. Учитывая, что метанол даже в небольших дозах, не приводя к смерти, вызывает необратимые поражения периферийной нервной системы и обладает кумулятивными свойствами, по совокупному воздействию на организм токсичность этанола для человека меньше, чем у метанола примерно в 10000 раз.

По физическим свойствам этанол кардинально не отличается от метилового спирта. Он также имеет большое сродство к воде и, будучи растворённым в ней, значительно понижает температуру замерзания этих растворов. Температуры замерзания водных растворов этанола различной концентрации приведены в таблице 1.

Имея более высокую температуру кипения, этанол обладает почти втрое более низким давлением паров, чем метанол. Из других отличий можно отметить хорошую растворимость этанола в углеводородах и образование азеотропа с водой состава 96,4 % к 3,6 %, кипящий при 78,8 °С.

Изопропиловый спирт (изопропанол, 2-пропанол, диметилкарбинол, C_3H_7OH) – бесцветная прозрачная жидкость со слабым спиртовым запахом. Температура кипения 82,4 °С, плотность при 20 °С – 0,785 г/см³, температура плавления – 89 °С, давление паров при 25 °С – 5,229 кПа. С водой образует азеотроп, содержащий 15 % воды и кипящий при 80,6 °С.

Изопропиловый спирт (ИПС) является относительно дешёвым растворителем, широко используемым при производстве многих потребительских и промышленных товаров. Он применяется в парфюмерно-косметической промышленности, для изготовления средств личной гигиены, а также бытовых химикатов, в производстве печатных красок и других лакокрасочных материалов, фармацевтических товаров и в качестве исходного сырья для выпуска ацетона. Некоторые химические соединения синтезируются на базе изопропилового спирта, в первую очередь метилизобутилкетон и целый ряд эфиров. Кроме того, этот растворитель может использоваться при приготовлении пищевых концентратов, а низкосортный изопропиловый спирт – как добавка к моторным топливам.

В России промышленно выпускается синтетический изопропанол, соответствующий ТУ 6-09-50-2655-94 и ТУ 2632-015-11291058-95. Наиболее дешёвым является технический абсолютизированный изопропанол. Поставщики предлагают этот продукт по цене от 12 до 16 тыс. руб. за тонну. Основной производитель – завод синтетических спиртов в г. Орске.

Антифризные свойства изопропанола за счёт более высокой молекулярной массы примерно на 8–10 % ниже, чем у этанола. Это согласуется с уравнением Пьерона:

$$\Delta T = \frac{1295 \cdot C}{(100 - C) \cdot M},$$

где C – концентрация ингибитора, масс. %; M – молекулярная масса ингибитора; ΔT – понижение температуры гидратообразования.

Примечательно, что изопропанол является одним из компонентов сивушных масел, органолептически заметно отличается от этанола и не может быть ошибочно принят за этанол. При приеме внутрь вызывает опьянение, сходное с алкогольным. ИПС окисляются в организме при участии альдегиддегидрогеназы до ацетона. Скорость окисления в среднем в 2,0–2,5 раза ниже, чем у этанола, поэтому опьянение изопропанолом очень стойкое. При частом употреблении к ИПС быстро развивается непереносимость, а в отдельных случаях – гиперчувствительность и аллергия. Хотя токсичность изопропанола примерно в 3,5 раза больше, чем у этанола, но при этом опьяняющее действие его также выше в 10 раз. По этой причине смертельных отравлений изопропанолом не зафиксировано, так как человек впадает в алкогольный транс гораздо раньше, чем сможет самостоятельно принять смертельную дозу ИПС.

Данные о термофизических свойствах водных растворов ИПС немногочисленны. Известно, что 40 % изопропанол имеет плотность 0,926 г/см³ и температуру замерзания 25 °С.

На основании литературного поиска и проведённых экспериментальных работ можно сделать следующие выводы: *низшие спирты вполне пригодны для использования их в качестве ингибитора гидратообразования наряду с метанолом.*

Тем не менее, ввиду специфических физико-химических свойств этанола и изопропанола, применение их в этом качестве имеет свои отрицательные особенности:

- альтернативные ингибиторы ввиду большей молекулярной массы обладают более низкими, чем метанол антифризными свойствами, а это, в свою очередь, повлечёт повышенный расход этих веществ для достижения одинаковой с метанолом эффективности ингибирования гидратообразования;
- этанол и изопропанол по сравнению с метанолом имеют более высокую стоимость;
- регенерация ингибиторов из водных растворов технически затруднена, так как оба спирта образуют азеотропы с водой и имеют гораздо более близкие с водой температуры кипения, чем метанол.



Из положительных свойств этанола и изопропанола можно выделить следующие:

- оба вещества относятся к разряду малотоксичных, это позволит снизить затраты на обеспечение безопасности при их приобретении, транспортировке и хранении, при этом практически полностью исключив опасность тяжёлых отравлений, в том числе и со смертельным исходом;
- этанол и изопропанол не образуют стойких аддуктов с неорганическими хлоридами, менее склонны к окислению и обладают крайне низкой коррозионной активностью;
- благодаря своей высокой растворяющей способности ингибиторы смогут уменьшить количество смолообразных отложений на внутренних поверхностях труб и оборудования.

Таким образом, с точки зрения технико-экономической целесообразности применение этанола в качестве ингибитора гидратообразования предпочтительнее изопропанола. Поскольку на любом предприятии кроме технических и экономических с каждым годом становятся всё более актуальны экологические и социальные аспекты организации производства, решение о замене ингибитора гидратообразования должно в каждом конкретном случае приниматься индивидуально, исходя из значимости тех или иных положительных и отрицательных моментов такой замены.

Литература:

1. Булатов А.И., Кусов Г.В., Савенок О.В. Асфальто-смоло-парафиновые отложения и гидратообразования: предупреждение и удаление в 2 томах : учебное пособие. – Краснодар : Издательский Дом – Юг, 2011. – Т. 1–2.
2. Булатов А.И., Волощенко Е.Ю., Кусов Г.В., Савенок О.В. Экология при строительстве нефтяных и газовых скважин : учебное пособие для студентов вузов. – Краснодар : ООО «Просвещение-Юг», 2011. – 603 с.
3. Булатов А.И., Савенок О.В. Капитальный подземный ремонт нефтяных и газовых скважин в 4 томах. – Краснодар : Издательский Дом – Юг, 2012–2015. – Т. 1–4.
4. Булатов А.И., Савенок О.В. Практикум по дисциплине «Заканчивание нефтяных и газовых скважин» в 4 томах : учебное пособие. – Краснодар : Издательский Дом – Юг, 2013–2014. – Т. 1–4.
5. Булатов А.И., Савенок О.В., Яремийчук Р.С. Научные основы и практика освоения нефтяных и газовых скважин. – Краснодар : Издательский Дом – Юг, 2016. – 576 с.
6. Булатов А.И., Качмар Ю.Д., Савенок О.В., Яремийчук Р.С. Освоєння нафтових і газових свердловин. Наука і практика : монографія. – Львів : Сполом.
7. Савенок О.В., Качмар Ю.Д., Яремийчук Р.С. Нефтегазовая инженерия при освоении скважин. – М. : Инфра-Инженерия, 2019. – 548 с.
8. Савенок О.В., Ладенко А.А. Разработка нефтяных и газовых месторождений. – Краснодар : Изд. ФГБОУ ВО «КубГУ», 2019.
9. Бадовская Л.А., Посконин В.В., Поварова Л.В. Синтез функциональных производных фурана окислением фуранов и формилфуранов пероксидом водорода // Известия Академии наук. – 2017. – Серия: Химическая. – № 4. – С. 593–599.
10. Березовский Д.А., Савенок О.В. Особенности борьбы с гидратами природных газов при разработке месторождений (на примере Северо-Ставропольского месторождения) // Сборник статей научно-информационного центра «Знание» по материалам XX Международной заочной научно-практической конференции «Развитие науки в XXI веке» (13 декабря 2016 года, г. Харьков). – Харьков : научно-информационный центр «Знание», 2016. – Ч. 2. – С. 29–44.
11. Березовский Д.А., Кусов Г.В., Савенок О.В. Методы предупреждения и ликвидации гидратообразования при эксплуатации газовых скважин на примере месторождения Узловое // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2017. – № 2. – С. 82–108.
12. Савенок О.В. Использование колтюбинговых технологий для удаления гидратных пробок и растепления скважин // Булатовские чтения. – 2017. – Т. 2. – С. 261–264.
13. Савенок О.В., Поварова Л.В., Даниелян Г.Г. Технологическая эффективность геолого-технических мероприятий, применяемых на Вынгапуровском месторождении // Булатовские чтения. – 2018. – Т. 2. – Ч. 2. – С. 152–156.
14. Савенок О.В., Поварова Л.В., Березовский Д.А. Перспективы использования физико-химического и математического моделирования для разработки высокоэффективной комплексной технологии очистки и подготовки пластовых вод // Научно-практический рецензируемый журнал «Экология и промышленность России». – М. : Издательство «Калвис», 2019. – Т. 23. – № 3. – С. 66–71.

References:

1. Bulatov A.I., Kusov G.V., Savenok O.V. Asfalto-resin-paraffin deposits and hydrate formation: warning and removal in 2 volumes : textbook. – Krasnodar : Publishing House – South, 2011. – V. 1–2.
2. Bulatov A.I., Voloshchenko E.Yu., Kusov G.V., Savenok O.V. Ecology in the course of the oil and gas wells construction : textbook for the university students. – Krasnodar : LLC Prosveshchenie-South, 2011. – 603 p.
3. Bulatov A.I., Savenok O.V. Overhaul of the oil and gas wells in 4 volumes. – Krasnodar : Publishing House – South, 2012–2015. – V. 1–4.
4. Bulatov A.I., Savenok O.V. Workshop on the discipline «Completion of the oil and gas wells» in 4 volumes : textbook. – Krasnodar : Publishing House – South, 2013–2014. – V. 1–4.
5. Bulatov A.I., Savenok O.V., Yaremiychuk R.S. Scientific basis and practice of oil and gas well development. – Krasnodar : Publishing House – South, 2016. – 576 p.



6. Bulatov A.I., Kachmar Y.D., Savenok O.V., Yaremichuk R.S. Development of the naphtha and gas sverdlov-in. Science and practice : monograph. – Lviv : Spole.
7. Savenok O.V., Kachmar Y.D., Yaremichuk R.S. Oil and gas engineering during well development. – M. : Infra-Engineering, 2019. – 548 p.
8. Savenok O.V., Ladenko A.A. Development of the oil and gas fields. – Krasnodar : Published by FGBOU VO KubGTU, 2019.
9. Badovskaya L.A., Pskonin V.V., Povarova L.V. Synthesis of the functional derivatives of furan by oxidation of furan and formylfuran by hydrogen peroxide // Izvestia of the Academy of Sciences. – 2017. – Series: Chemical. – № 4. – P. 593–599.
10. Berezovsky D.A., Savenok O.V. Peculiarities of natural gas hydrate control during field development (on the example of the Severo-Stavropolskoye field) // Collection of articles of the «Knowledge» Research and Information Center based on the materials of the XX International Conference «Science Development in the XXI century». (13 December 2016, Kharkiv). – Kharkiv : Knowledge Research and Information Centre, 2016. – Parts 2. – P. 29–44.
11. Berezovsky D.A., Kusov G.V., Savenok O.V. Methods of prevention and elimination of hydrate formation during the exploitation of gas wells on the example of Uzlovoe field // Science. Engineering. Technology (polytechnical bulletin). – 2017. – № 2. – P. 82–108.
12. Savenok O.V. Application of coiled tubing technologies for removal of hydrate plugs and well melting // Bulatovskie readings. – 2017. – Vol. 2. – P. 261–264.
13. Savenok O.V., Povarova L.V., Danielyan G.G. Technological efficiency of geological and technical measures applied at the Vyngapurovskoye field // Bulatovskie readings. – 2018. – Vol. 2. – Parts 2. – P. 152–156.
14. Savenok O.V., Povarova L.V., Berezovsky D.A. Prospects for the use of physicochemical and mathematical modeling for the development of a highly efficient complex technology of treatment and preparation of formation waters // Research and Practice Reviewed Journal «Ecology and Industry of Russia». – M. : Kalvis Publishing House, 2019. – V. 23. – № 3. – P. 66–71.