

УДК 622.276.72

**АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДОВ БОРЬБЫ С ГИДРАТАМИ
НА УРЕНГОЙСКОМ НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ**



**ANALYSIS OF THE EFFICIENCY OF METHODS FOR HYDRATE CONTROL
ON THE URENGOY OIL AND GAS CONDENSATE FIELD**

Жарикова Наиля Халимовна

кандидат технических наук,
доцент кафедры разработки и эксплуатации
нефтяных и газовых месторождений,
Санкт-Петербургский горный университет
zharikova_nkh@pers.spmi.ru

Горпинченко Алексей Николаевич

заместитель генерального директора по общим вопросам,
ООО «Газпром персонал» проект «Ачим Деведопмент»
swengorr@yandex.ru

Садыкова Ильвина Рустамовна

студентка направления подготовки
21.05.06 «Нефтегазовая техника и технологии»,
Санкт-Петербургский горный университет
sir9900@mail.ru

Аннотация. В настоящее время в трудных экономических условиях сокращение затрат на предупреждение гидратообразования является одной из важных задач нефтегазодобывающих компаний. В статье рассмотрены методы борьбы с гидратообразованием, виды ингибиторов и технологический процесс УКПГ-22 Уренгойского месторождения. Самым распространённым ингибитором гидратообразования является метанол. Выявлено, что эффективность ингибирования зависит не только от расхода метанола, но и от точек ввода. Применение ввода метанола в каждую скважину (до и после дросселя) приводит к значительно большим затратам, нежели применение ввода на куст и в технологическую схему.

Ключевые слова: причины возникновения гидратов; факторы, влияющие на процесс гидратообразования; процесс гидратообразования; образование гидратов из однокомпонентных газов; методы борьбы с гидратами; применение метанола как основного ингибитора гидратообразования.

Zharikova Nailia Khalimovna

Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor of the Department
of Development and Operation
of Oil and Gas Fields,
Saint Petersburg Mining University
zharikova_nkh@pers.spmi.ru

Gorpinchenko Alexey Nikolaevich

Deputy Chief Executive Officer
for General Affairs,
LLC «Gazprom Personnel»
Project «Achim Development»
swengorr@yandex.ru

Sadykova Ilvina Rustamovna

Student Training Direction 21.05.06
«Oil and Gas Equipment and Technologies»,
Saint Petersburg Mining University
sir9900@mail.ru

Annotation. Currently, in difficult economic conditions, reducing the cost of preventing hydrate formation is one of the important tasks of oil and gas companies. The article discusses methods of combating hydrate formation, types of inhibitors and the technological process of complex gas treatment unit № 22 of the Urengoy field. The most common hydrate inhibitor is methanol. It was found that the efficiency of inhibition depends not only on the consumption of methanol, but also on the injection points. The use of methanol injection into each well (before and after the choke) leads to significantly higher costs than the use of injection into the pad and into the technological scheme.

Keywords: causes of hydrates; factors influencing the process of hydrate formation; process of hydrate formation; formation of hydrates from one-component gases; methods of dealing with hydrates; use of methanol as the main inhibitor of hydrate formation.

Одной из важнейших проблем при эксплуатации газовых месторождений является образование газогидратов. Отлагаясь на внутренних стенках труб, гидраты резко уменьшают их пропускную способность и могут привести к аварийной остановке эксплуатации газопровода. Затраты нефтегазовых компаний на предупреждение и борьбу с газогидратными пробками составляют значительную часть стоимости эксплуатации месторождений и транспорта газа. Поэтому сокращение эксплуатационных затрат на предупреждение и борьбу с гидратообразованием в промысловых системах добычи газа и дальнейшего его транспорта вызывает немалый интерес со стороны многих добывающих и эксплуатирующих компаний нефтегазовой отрасли.

В большинстве случаев для предотвращения образования гидратов используются ингибиторы гидратообразования. На Уренгойском месторождении применяется

метанол. Метанол имеет высокую эффективность, но при этом обладает такими недостатками, как высокая стоимость, высокие затраты на доставку и токсичность.

Для газопромысловых систем Уренгойского месторождения характерен высокий суточный расход продукции. При этом большую часть года скважины и установки подготовки эксплуатируются при отрицательных температурах, а газ содержит в себе достаточное для образования гидратов количество воды.

В данных условиях для предотвращения образования гидратов требуется большое количество метанола. Поэтому существует необходимость в разработке решений по оптимизации технологических схем и снижению расхода метанола.

Причины возникновения гидратов

Основными факторами гидратообразования являются:

- 1) состав газа;
- 2) наличие воды в жидкой фазе;
- 3) давление и температура в газопроводе.

Для предупреждения образования гидратов необходимо устранить какое-либо условие существования гидратов. Поэтому основными методами борьбы с гидратами являются:

- понижение давления;
- повышение температуры;
- ввод антигидратных ингибиторов.

На сегодняшний день самым распространённым и действенным является последний метод. Применение метанола традиционно называют ингибиторами, хотя это название не точное, т.к. наличие в воде метанола и других веществ не влияет на скорость процесса образования гидратов, но изменяет значения равновесных параметров. Эти изменения (снижение температуры образования гидратов при постоянном давлении или повышение давления при постоянной температуре) вызваны тем, что при вводе метанола и других водорастворимых соединений в системе снижается давление паров воды.

Определяющими критериями при выборе того или иного ингибитора являются технологическая эффективность (т.е. способность ингибитора понизить температуру гидратообразования на заданную величину) и возможность беспрепятственной доставки и ввода ингибитора в поток газа в условиях данного промысла. Если это требование выполняется для нескольких ингибиторов, во внимание принимаются экономические соображения: стоимость и расход ингибитора, возможность регенерации ингибитора и её стоимость, величина потерь ингибитора, стоимость сооружения системы ввода и др.

Факторы, влияющие на процесс гидратообразования

Основными факторами, определяющими условия образования гидратов, являются давление, температура газа, его состав и насыщение парами воды.

Возможность образования гидратов увеличивается с повышением давления, понижением температуры и увеличением влагосодержания газа.

Уренгойское месторождение находится на стадии падающей добычи газа в условиях проявления упруговодонапорного режима. С начала разработки пластовое давление по длительно разрабатываемым Уренгойской (1978 г.) и Ен-Яхинской (1985 г.) площадям снизилось от начального примерно на 80 %. По двум другим площадям – незначительно в связи с более поздним вводом их в разработку: Песцовая площадь (2004 г.) – на 26 %; Западно-Песцовая (2010 г.) – на 10 %.

Падение пластового давления ведёт к увеличению влагосодержания пластового газа.

Также в процессе разработки понижается температура газа, что в совокупности создаёт благоприятные условия для образования гидратов.

Гидраты углеводородных газов являются неустойчивыми соединениями углеводородов с водой и представляют собой белые кристаллы, внешне похожие на снег или лёд. Они состоят из одной или нескольких молекул газа (метана, пропана, углекислого газа и др.) и воды.

Газовые гидраты в качестве причины, осложняющей эксплуатацию газопроводов, впервые назвал американец Е.Г. Хаммершмидт в 1934 году. Им было установлено, что газовые гидраты могут образовываться и накапливаться в газопроводах, вызывая их закупорку.

Наиболее часто закупорки газопровода происходят в зимний период в связи значительным охлаждением движущегося в трубопроводе газового потока. Образование гидратов может иметь место на всех газопроводах, за исключением транспортирующих газ с точкой росы паров воды ниже минимальной рабочей температуры.

К технологическим факторам, влияющим на образование гидратов, относят:

- а) недостаточно тщательные продувки газопровода перед пуском;
- б) отсутствие конденсатосборников и продувочных патрубков в пониженных местах газопровода или нерегулярное удаление из них скапливающейся жидкости;
- в) недостаточную очистку газа до подачи его в магистральный газопровод.

Для своевременного предупреждения гидратообразования необходимо знать места появления гидратов.

Эксплуатация промысловых газосборных сетей и магистральных газопроводов производится, как правило, в условиях турбулентного режима, когда жидкая вода, конденсирующаяся из газа и не отделенная в сепараторах, переносится газовым потоком в виде пленочной или мелкодисперсной капельной жидкостью. Поэтому почти вся жидкая вода, выпадающая из газового потока в определённых условиях, может переходить в гидраты.

Для правильного определения места образования гидратов необходимо иметь следующие данные:

- состав газа, его плотность;
- изменение давления;
- изменение температуры;
- влажность газа.

Зная влажность и состав подаваемого газа, а также зависимость этих параметров от давления и температуры, можно определить время начала образования гидратов, место и скорость накопления их в газопроводе. Это позволяет своевременно принять надлежащие меры.

Если точка росы лежит выше равновесной кривой гидратообразования, то гидраты образуются в точке пересечения линии изменения температуры в газопроводе с кривой равновесной температуры гидратообразования. Если точка росы лежит ниже равновесной кривой гидратообразования, но выше минимума температурной кривой в газопроводе, гидраты образуются в точке росы. В условиях, когда точка росы лежит ниже равновесной кривой гидратообразования и ниже кривой изменения температуры в газопроводе, гидратообразование невозможно.

При возникновении условий гидратообразования гидратная пробка быстро нарастает на данном участке газопровода по мере поступления воды и гидратообразователя. При этом происходит выделение паров воды из газа, что снижает упругость паров воды на определенную величину и ускоряет процесс образования локальной гидратной пробки.

Условия образования и разложения гидратов природных газов неидентичны. Давление начала разложения гидратов значительно ниже давления начала образования гидратов при одной и той же температуре. Снижение равновесного давления разложения ниже давления образования гидратов происходит в результате снижения давления паров воды над образующимися гидратами.

В настоящее время, как на стадии проектирования газопроводов, так и после их ввода в эксплуатацию решаются вопросы предотвращения и удаления гидратных пробок.

Процесс гидратообразования

Отечественными и зарубежными исследователями были изучены условия образования гидратов, их структура и разработаны меры борьбы с ними. Рентгенографическое исследование природы гидратов показало, что они образуют две основные структурные формы. Газовые гидраты имеют кристаллическую решётку, образуемую молекулами воды. Полости решётки поглощены углеводородами.

По экспериментальным данным гидраты образуются с момента появления центров кристаллизации, которые обычно формируются на поверхностях раздела:

- при контакте «вода – газ», «вода – сжиженный газ», «сжиженный газ – влажный газ»;
- при конденсации воды из объёма газа и на пузырьках газа при его барботировании через воду;
- при контакте «вода – металл» за счёт сорбции газа, растворённого в воде.

Образование гидратов из однокомпонентных газов

Рассмотрим образование гидратов из однокомпонентных газов. Образование гидратов зависит от природы газа, температуры и давления, в которых находится система «газ – вода». На рисунке 1 представлены диаграммы фазовых состояний системы, содержащей некоторые индивидуальные газы и воду (дистиллированную). На образование гидратов влияет наличие в воде примесей. Соли и спирты обычно понижают температуру гидратообразования, а от типа поверхностно-активных веществ (ПАВ) температура либо повышается, либо понижается.

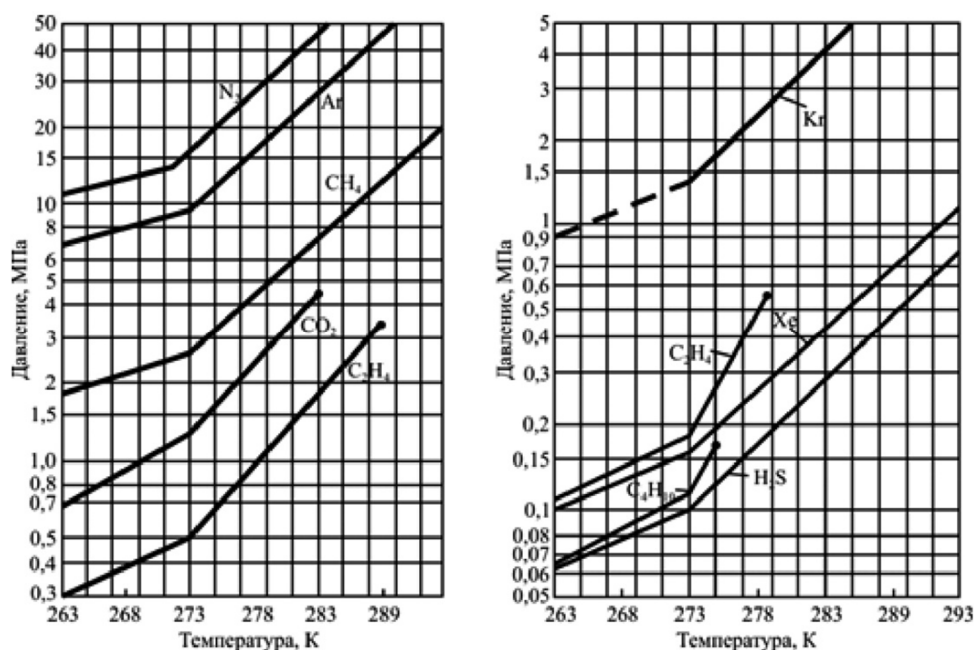


Рисунок 1 – Диаграммы фазовых состояний воды и гидратов – компонентов природных и нефтяных газов

Гидратообразующая система может находиться в состоянии «газ – жидкая вода» (при $T > 273,15 \text{ }^\circ\text{K}$), «газ – лёд» (при $T < 273,15 \text{ }^\circ\text{K}$) и кристаллическом – гидратном. В кристаллогидрате содержатся вода и газ, причём их количество зависит от молекулярной массы последнего. Например, в 1 м^3 гидрата метана ($\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ориентировочно содержится примерно $0,8 \text{ м}^3$ воды и 160 нм^3 газовой фазы.

Гидраты индивидуальных газов могут образовывать различные кристаллические решётки: кубические (КС), гексагональные (ГС), тетрагональные (ТС) и пр. Компоненты природных и нефтяных газов (метан, этан, пропан, изобутан, азот, сероводород, диоксид углерода, кислород, аргон, ксенон) образуют две структуры кристаллических решёток – КС-I и КС-II (рис. 2).

Процесс гидратообразования происходит следующим образом. При соответствующих термобарических условиях гидратообразования в системе «газ – жидкая вода» вокруг отдельных молекул газа и паров воды, находящихся в равновесном состоянии с её жидкой фазой, вначале формируются гидратные полости из льдоподобных ассоциатов молекул воды. Для примера на рисунке 3 представлены процессы формирования таких полостей вокруг молекул метана (а, б) и этана (в, г). В каждой полости заключена

только одна молекула газа. Могут образовываться полости, внутри которых находится молекула водяного пара. Молекула, заключённая внутри полости, не может самопроизвольно её покинуть. Такая ассоциация молекул является прочной структурой.

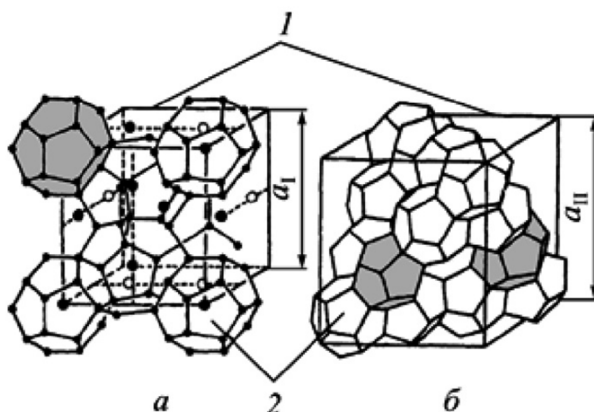


Рисунок 2 – Структуры элементарных ячеек кристаллических решёток гидратов: а – KC-I; б – KC-II; 1 – ячейка кристаллической решётки; 2 – гидратная полость; a_1 и a_{II} – геометрический параметр ячеек кристаллических решёток структур KC-I и KC-II; серым цветом выделены полости, каждая из которых занята молекулой воды; каждая из бесцветных полостей содержит молекулу газа

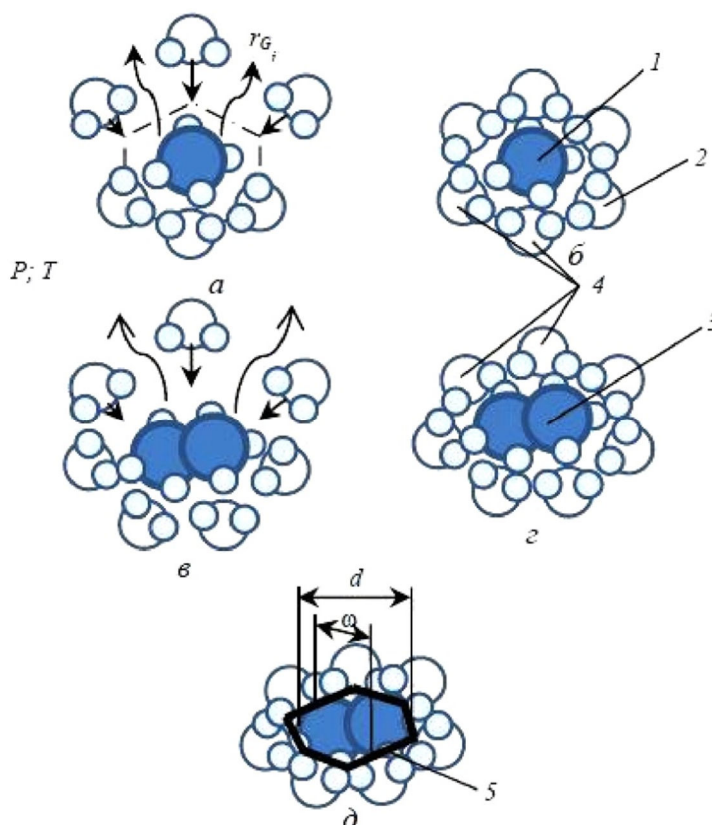


Рисунок 3 – Процессы формирования гидратных полостей из молекул метана (а, б) и этана (в, г): д – сформированная полость гидрата этана: 1 – молекула метана; 2 – молекула воды; 3 – молекула этана; 4 – льдоподобные ассоциаты молекул воды; 5 – «окно»; d – характерный размер молекулы; ω – характерный размер «окна» ($d > \omega$); P, T – давление и температура газовой системы; r_{Gi} – энергия, выделяемая в процессе поглощения газа единичной полостью

При формировании каждой гидратной полости выделяется тепловая энергия, величина которой складывается из энергии перехода жидкой фазы воды в её льдоподобные ассоциаты и теплоты поглощения газов и паров воды.

Тепловая энергия перехода равняется теплоте льдообразования, прямо пропорциональной числу молекул воды, приходящихся на одну молекулу газа (или водяного пара). Тепловая энергия поглощения молекул численно равняется энергии их адсорбции. В системе «газ – лёд» образование гидратной полости происходит одновременно с поглощением молекулы газа, с трансформацией первоначальной твёрдой фазы воды (льда) в её льдоподобный ассоциат. В зависимости от природы газа (молекулярной массы) процесс трансформации может быть экзотермическим и эндотермическим. Поглощение молекул – процесс экзотермический, и выделяемая при этом тепловая энергия численно равняется теплоте адсорбции.

В процессе образования из гидратных полостей кристаллических решёток различных типов структур выделяется энергия кристаллизации. Описанный процесс гидратообразования схематично представлен на рисунке 4.



Рисунок 4 – Схема процесса гидратообразования из однокомпонентного газа

Скорость роста гидратов зависит от интенсивности отвода тепла, которое выделяется при формировании льдоподобных ассоциатов, в процессе поглощения молекул с формированием гидратных полостей и при формировании кристаллических структур. В зависимости от скорости отвода тепла от гидратообразующей системы увеличивается или уменьшается время образования гидрата. Отвод тепла на практике обычно осуществляется:

- через стенку;
- при изоэнтальпийном расширении (эффект Джоуля-Томпсона) газа, содержащего воду в парообразном и капельном состоянии, например, в дросселях, штуцерах;
- при изоэнтропийном (адиабатическом) расширении газа, содержащего воду в парообразном и капельном состоянии, например, в соплах, детандерах.

Также скорость образования гидратов при контакте природного газа с водой увеличивается с понижением температуры и повышением давления. Большое влияние на скорость гидратообразования оказывают и условия массопередачи. Если гидратообразователь не растворяется в воде, преобладающее влияние на скорость образования гидрата оказывает абсорбция гидратообразователя водой – массопередача. В тех случаях, когда гидратообразователь хорошо растворим в воде, преобладающим фактором является интенсивность отвода тепла – теплопередача.

Анализ зависимости времени перехода природного газа в гидратную решётку от давления при разных температурах показывает, что с увеличением давления и понижением температуры повышается скорость образования гидрата, однако при низких температурах, повышение давления мало влияет на процесс гидратообразования.

Наблюдается парадоксальное явление интенсификации образования и роста гидратов под воздействием некоторых антигидратных реагентов. В присутствии небольших количеств (0,5–3 мольных %) спиртов (низших алифатических спиртов от метанола до пропанола, гликолей) гидратообразование ускоряется. Повышение концентрации метанола в растворе ведёт к перераспределению (увеличению) водородных связей между молекулами воды и спирта в растворе. Метанол, образуя собственные надмолекулярные структуры с водой, является конкурентом для газа при формировании гидратов. И, как следствие, повышение концентрации метанола тормозит процесс гидратообразования.

Добавление в водные растворы 0,05–1,00 г/л поверхностно-активных веществ скачкообразно увеличивает скорость гидратообразования (для некоторых газов более чем на порядок). Этот эффект объясняют тем, что в присутствии ПАВ образуются пористые гидраты, в которых под действием капиллярных сил к фронту гидратообразования притекает жидкость, что способствует постоянному обновлению межфазной поверхности «жидкость – газ» и интенсивному росту гидратов.

Методы борьбы с гидратами

Для предупреждения образования гидратов в потоке газа необходимо устранить хотя бы одно из основных условий существования гидратов: высокое давление, низкую температуру или свободную влагу. В связи с этим основными методами борьбы с гидратами являются понижение давления, повышение температуры, осушка газа или ввод антигидратных ингибиторов.

Методы борьбы с кристаллогидратами классифицируются следующим образом (рис. 5):

- 1) химические (ингибиторные) методы подразделяются на:
 - ингибиторы гидратообразования (термодинамические и кинетические);
 - ингибиторы гидратоотложения (многофазный транспорт продукции газоконденсатных и газонефтяных скважин в режиме гидратообразования);
- 2) технологические способы заключаются в поддержании безгидратных режимов;
- 3) физические методы подразделяются на:
 - тепловые
 - физические поля (акустические, СВЧ);
 - механические.

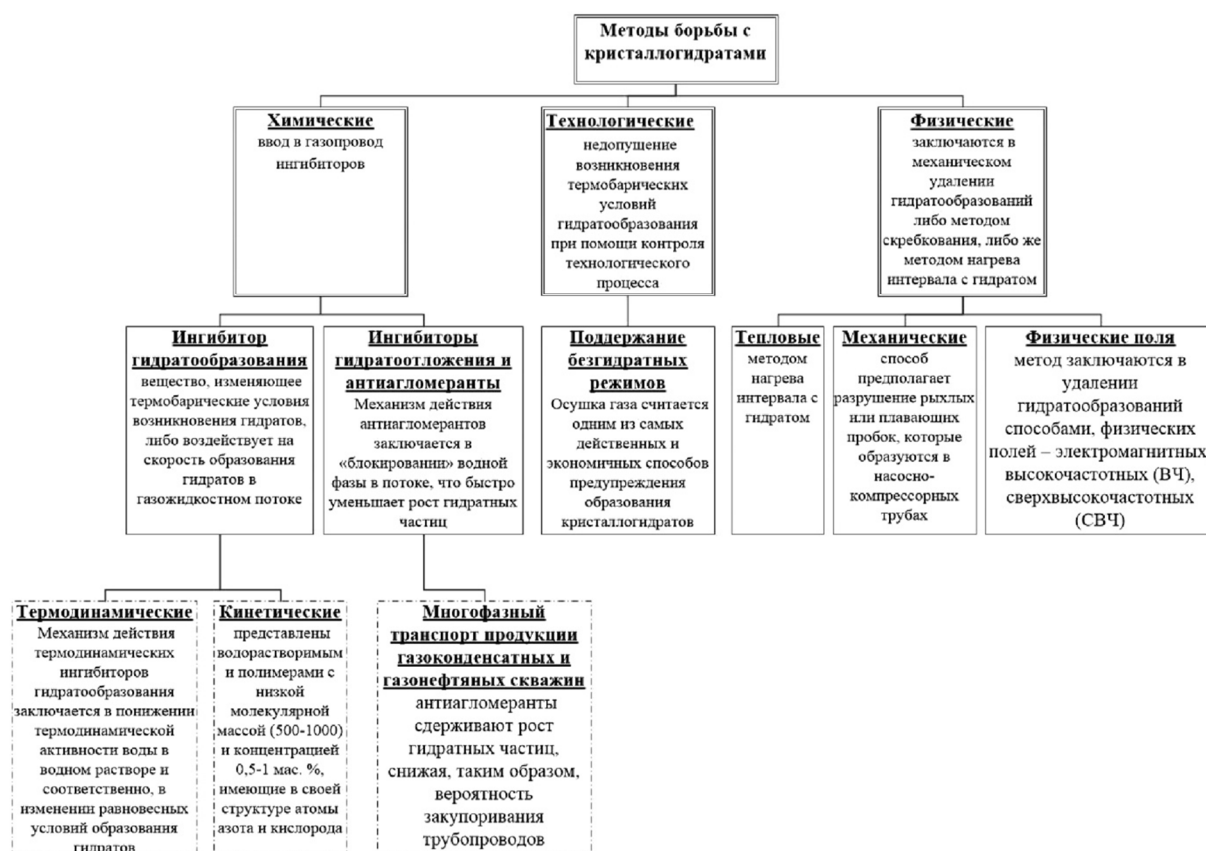


Рисунок 5 – Методы борьбы с гидратообразованием в газопромысловых и газотранспортных системах

Все эти методы широко используются в газодобывающей промышленности, однако область применения каждого из них характеризуется специфическими условиями технологического процесса добычи, сбора, промышленной обработки и транспортировки газа.

Так, снижение давления ниже давления начала гидратообразования в стволах скважин, шлейфах и магистральных газопроводах обычно возможно только при продувке газа в атмосферу. Таким образом, это аварийный метод, который применим в ограниченных масштабах лишь для ликвидации уже образовавшихся гидратных пробок.

Осушка газа до точки росы, исключаяющей выпадение влаги в конденсированной фазе (капельная влага или гидраты), используется при подготовке газа к дальнейшей транспортировке по магистральным газопроводам, но не применима для предупреждения гидратообразования в стволах скважин и промысловых коммуникациях (шлейфах).

Повышение температуры газа путём подогрева, теплоизоляции трубопроводов и (или) поддержания оптимальных высокотемпературных режимов используется для предупреждения образования гидратов в скважинах и шлейфах, но практически не применимо при дальнейшей транспортировке газа по магистральным трубопроводам.

Наиболее остро стоит проблема гидратообразования в шлейфах газовых скважин. Безгидратный режим практически невозможно обеспечить на всех стадиях разработки месторождения. На начальной стадии разработки в шлейфах присутствует высокое давление. По мере выработки месторождения давление снижается, но повышается обводнённость добываемого газа. Из-за естественного характера течения газового потока отсутствует возможность регулирования в нужных пределах термобарических условий; сепарация содержащейся в газе пластовой воды также не производится.

При образовании гидратов в стволе скважины понижение давления ниже начала гидратообразования возможно лишь при продувке скважины в атмосферу. Таким образом, это аварийный метод, который применим в ограниченных масштабах лишь для ликвидации уже образовавшихся гидратных пробок. Регулярное применение этого метода при добыче газа недопустимо.

Осушка газа внутри скважины в настоящее время вообще неприменима. Поэтому на сегодняшний день самым распространённым и действенным методом остаётся применение различных ингибиторов (рис. 6).



Рисунок 6 – Классификация ингибиторов гидратов

По механизму действия ингибиторы разделяют на термодинамические и кинетические:

1. Традиционные термодинамические ингибиторы – вещества, растворимые в воде, меняющие её активность и, как следствие, смещающие трёхфазное равновесие газ – водная фаза – газовые гидраты в сторону более низких температур (алифатические спирты, гликоли, водные растворы неорганических солей).

Данные ингибиторы гидратообразования вводятся в поток газа на забой скважины без изменения температуры и давления газа в стволе скважины. Растворяясь в воде, имеющейся в потоке газа, ингибиторы снижают давление паров воды. При этом если гидраты и образуются, то при более низкой температуре, чем в чистой воде. Ввод инги-

биторов на уже образовавшиеся отложения гидратов также снижает давление паров воды, равновесие гидрат – вода нарушается, упругость паров воды над гидратом оказывается большей, чем над водным раствором, что и приводит к разложению гидратов.

2. Кинетические ингибиторы гидратообразования, прекращающие на время процесс образования гидратов (потенциальная замена термодинамическим ингибиторам).

С развитием науки в конце прошлого века были разработаны принципиально новые ингибиторы гидратообразования кинетического действия, которые представляют собой водорастворимые полимеры, содержащие в своей структуре атомы азота и кислорода. Это реагенты, которые при концентрациях в водной фазе 0,25–0,5 % масс. предупреждают образование гидратов от нескольких часов до суток и более при «вторжении» в гидратную область фазовой диаграммы на 7–8 °С (и даже до 10–12 °С), что оказывается достаточным для успешного ингибирования промышленных систем сбора газа, так как время в пути газа по внутри-промышленным трубопроводам составляет 10–20 минут.

Большим преимуществом ингибиторов кинетического типа стала дозировка, которая кратно ниже дозировок термодинамических ингибиторов. Это существенно позволяет снизить операционные затраты. Кинетические ингибиторы гидратообразования (КИГ) также относятся к категории «экологичных», что снижает риски при транспортировке, хранении и применении. В связи с перечисленными преимуществами в последнее десятилетие КИГ набирают всё большую популярность у добывающих компаний при выборе методов борьбы с гидратообразованием.

Определяющими критериями при выборе того или иного ингибитора гидратообразования в условиях добычи газа на Севере являются: способность понижать равновесную температуру гидратообразования, стоимость, растворимость в воде и температура замерзания водных растворов, вязкость и поверхностное натяжение, летучесть паров, взаиморастворимость с газом и конденсатом, а также возможность регенерации ингибиторов в промышленных условиях с малыми потерями, особенно при высокой стоимости ингибиторов.

Одним из основных критериев для выбора ингибитора является величина понижения равновесной температуры Δt , °С. Для метанола и гликолей величину Δt определяют по уравнению Гаммершмидта:

$$\Delta t = 0,556 \cdot \frac{K}{M} \cdot \frac{w}{100-w},$$

где w – массовая доля ингибитора, %; M – молекулярная масса ингибитора; $K = 2335$ для метанола; $K = 4000$ – для гликоля.

Основными ингибиторами гидратообразования, применяемыми в производстве, являются: гликоли (этиленгликоль (ЭГ), диэтиленгликоль (ДЭГ) и триэтиленгликоль (ТЭГ)), метанол, этилкарбитол (ЭК), раствор хлористого кальция и др. Гликоли представляют собой прозрачные бесцветные или слабо окрашенные в жёлтый цвет гигроскопичные жидкости, не имеющие запаха и обладающие сладким вкусом.

Гликоли являются веществами с относительно низкой токсичностью. Вследствие малой летучести гликолей при комнатной температуре опасности острого отравления при вдыхании паров нет. Попадая в организм через рот, гликоли представляют серьёзную опасность, так как действуют на центральную нервную систему и почки, т.е. они обладают оральной токсичностью.

Метанол смешивается во всех отношениях с водой, при смешении с водой происходит сжатие и разогревание. Метанол с водой не образует азеотропной смеси, в результате чего смеси «вода – метанол» могут быть разделены ректификационной перегонкой. Метанол – опаснейший яд, приём внутрь порядка 10 мл метанола может приводить к тяжёлому отравлению, попадание в организм более 80–150 миллилитров метанола (1–2 миллилитра чистого метанола на килограмм тела) обычно смертельно.

Этиленгликоль – прозрачная, бесцветная или слегка темноватая жидкость, имеющая температуру замерзания минус 60 °С, т.е. вполне пригодная для работы в самых суровых условиях.

Этилкарбитол так же, как и гликоли, можно улавливать и регенерировать, что значительно снижает суммарные затраты на проведение обработок скважин ингибитором. Потери этилкарбитола при регенерации довольно значительны, так как упругость паров этилкарбитола в 10 раз выше, чем у ДЭГ, и в 6 раз выше, чем у этиленгликоля.

Очень резкое снижение температуры гидратообразования природных газов обеспечивает аммиак, но его применение в качестве ингибитора исключено, так как с углекислым газом, имеющимся в тех или иных количествах в газах любого месторождения, водные растворы аммиака образуют твердые отложения карбонатов аммония, ещё более плотных, чем гидратные пробки.

Безводный хлористый кальций представляет собой белые кристаллы кубической формы, сильно гигроскопичные, расплывающиеся на воздухе. Водные растворы имеют иногда бледно-жёлтый или жёлтый цвет, что обусловлено наличием железа. Растворы хлористого кальция в присутствии воздуха агрессивно действуют на металлы. Поэтому при использовании хлористого кальция в качестве ингибитора, необходимо снижать коррозионную активность продувкой газом, добавкой различных веществ, хранением раствором под слоем солярового масла.

Отечественные и зарубежные исследования свидетельствуют о преобладающей эффективности растворов метанола и хлористого кальция, а при больших значениях Δt 30 %-ный раствор хлористого кальция оказывается эффективней широко применяющегося метанола. ЭГ и ДЭГ, использование которых в качестве ингибиторов гидратообразования в скважинах только начинается, примерно одинаково снижают температуру образования гидратов. Так, при необходимости снизить температуру гидратообразования на 15 °С концентрация отработанного ингибитора должна составлять для ЭК 37,5 %, для ДЭГ 40 % и для ЭГ 44 %. Поскольку величина Δt для гликолей примерно одинакова, то для выбора того или иного гликоля необходимо знать другие определяющие факторы, в частности, величину потерь при регенерации. Потери гликолей на испарение при существующих методах регенерации составляют для ДЭГ 5–8 г на 1000 м³ газа, а для ТЭГ – 0,2–0,3 г на 1000 м³ газа. Для уменьшения потерь гликоля при регенерации необходимо применять холодное орошение верхней части выпарной колонны, не допускать термического разложения гликолей выбором режима регенерации.

Экономическая эффективность различных ингибиторов во многом определяется их стоимостью. Самым дешёвым ингибитором в данное время является хлористый кальций.

При правильной технологии приготовления хлористого кальция на промысле и эффективном его применении можно достигнуть значительной экономии средств и исключить использование вредного метанола.

Применение этилкарбитола, несмотря на большие по сравнению с другими гликолями потери, при регенерации экономически выгоднее, чем использование метанола или ДЭГ.

Применение метанола как основного ингибитора гидратообразования

В настоящее время на действующих месторождениях Крайнего Севера России в качестве ингибитора гидратообразования используется практически только метанол. Метанол – широко распространённый антигидратный реагент, используемый как для предупреждения гидратообразования, так и для ликвидации возникающих по каким-либо причинам гидратных отложений (несплошных гидратных пробок).

Он также постоянно рекомендуется как ингибитор гидратообразования и на вновь проектируемых месторождениях Надым-Пур-Тазовского региона и группы месторождений полуострова Ямал. Метанол также используется на Оренбургском, Карагаганакском и Астраханском ГКМ, в составе природного газа которых присутствует сероводород и диоксид углерода, а также на большинстве ПХГ, ГРС и шельфовых ГКМ.

Повсеместное использование метанола в качестве ингибитора гидратообразования на газодобывающих предприятиях России обусловлено следующими причинами:

– относительно низкой стоимостью (по сравнению с другими ингибиторами гидратообразования), широко развитой промышленной базой. Производство метанола может быть развёрнуто непосредственно в местах потребления – газовых промыслах;

- высокой технологичностью процесса ввода и распределения метанола в требуемые участки технологической цепочки; отпадает необходимость в блоке приготовления реагента, что, например, является характерной особенностью применения ингибиторов неэлектролитов;

- наивысшей среди известных ингибиторов антигидратной активностью, сохраняющейся даже при низких температурах;

- очень низкой температурой замерзания концентрированных растворов метанола и исключительно малой их вязкостью даже при температурах ниже минус 50 °С;

- сравнительно малой растворимостью метанола в нестабильном конденсате, особенно при контакте нестабильного газового конденсата с отработанным (насыщенным) водным раствором метанола, концентрацией менее 50 % масс.;

- некоррозионностью метанола и его водных растворов;

- наличием достаточно простых технологических схем регенерации отработанных растворов;

- принципиальной проработанностью в настоящее время вопросов утилизации и захоронения промышленных стоков, содержащих метанол, в связи с постоянно возрастающими требованиями к охране окружающей среды;

- высокой эффективностью реагента не только для предупреждения гидратообразования, но и при ликвидации возникающих при нарушениях технологического режима несплошных гидратных пробок (отложений) в промысловых коммуникациях (скважинах, шлейфах, коллекторах, АВО, теплообменном оборудовании).

Взамен чистого метанола практически с той же антигидратной эффективностью можно использовать технические сорта, а также его водные растворы.

В соответствии с изложенным, имеется целый ряд позитивных моментов, делающих привлекательным использование в качестве ингибитора гидратообразования концентрированного метанола и его водных растворов, а в некоторых случаях и составов на его основе, особенно в сложных условиях газовых и газоконденсатных месторождений севера Тюменской области, Красноярского края и полуострова Ямал.

Однако использование ингибиторов на основе метанола имеет ряд серьёзных недостатков, к которым, прежде всего, относятся:

- очень высокая токсичность (как при действии паров, так и при попадании на кожные покровы и внутрь организма), а также высокая пожароопасность;

- возможность выпадения солей при смешивании с сильно минерализованной пластовой водой и, как следствие, солеотложения в промысловых коммуникациях;

- эффект ускоренного роста кристаллогидратов в присутствии разбавленных водных растворов метанола недостаточной концентрации для предупреждения гидратов;

- высокая упругость паров метанола (нормальная температура кипения ~ 65 °С), связанная с этим его очень высокая растворимость в сжатом природном газе и, соответственно, повышенный удельный расход метанола.

Также при использовании метанола возникают следующие организационно-технические проблемы:

- высокая стоимость привозного концентрированного метанола (концентрация 95–98 % масс.);

- сложности при его доставке: многочисленные операции по сливу / наливу, при которых требуется соблюдение особых требований безопасности;

- утилизация водометанольного раствора (ВМР) низких концентраций с учётом возрастающих экологических требований к охране окружающей среды.

Таким образом, ввиду дороговизны метанола и опасности его транспортировки, возникает необходимость минимизировать потери и расход метанола и обеспечить регенерацию его на промысле.

Существующие пути экономии и сокращения расхода метанола:

- использование технологической карты ингибирования скважин в зависимости от характеристик их работы;

- рециркуляция метанола на одной и той же технологической линии подготовки газа;

- использование смешанных ингибиторов (метанол + ДЭГ);

- использование колонны отдувки с различными сочетаниями вспомогательного оборудования;
- регенерация с помощью ректификационной колонны.

Технологическая характеристика установки подготовки газа

Товарной продукцией УКПГ-22 является осушенный газ и конденсат газовый нестабильный.

Подготовка газа на УКПГ производится в соответствии с требованиями ОСТ 51.40-93 «Газы горючие природные, поставляемые в магистральный газопровод» до точки росы по воде: с 1 мая по 30 сентября минус 10 °С, с 1 октября по 30 апреля – минус 20 °С; по углеводородам: с 1 мая по 30 сентября минус 5 °С, с 1 октября по 30 апреля – минус 10 °С.

Подготовка газового конденсата на УКПГ-22 производится в соответствии с требованиями ТУ 0271-002-05751745-2003.

УКПГ-22 состоит из трёх (две рабочие и одна резервная) ниток максимальной производительностью по 5,0 млн м³/сут. подготовленного газа на каждую нитку. На период опытно-промышленной эксплуатации максимальная производительность УКПГ-22 составляет 2,562 млрд м³/год по подготовленному газу.

Ачимовские отложения второго опытного участка характеризуются аномально высокими пластовыми и устьевыми давлениями и температурами газа, высоким потенциальным содержанием в газе конденсата, а также высоким содержанием парафина в газовом конденсате, что определяет его высокую температуру помутнения минус 18 °С.

Максимальное проектное значение статического давления газа на устье скважин равно 41,01 МПа. Освоение ачимовских отложений в пределах второго опытного участка предусматривается проводить наклонно-направленными скважинами с пологим вскрытием продуктивных горизонтов Ач₄ и Ач₅. В пределах участка на период опытно-промышленной эксплуатации предусматривается ввод 20 скважин, сгруппированных в пяти кустах.

Компонентный состав газа ачимовских отложений второго опытного участка Уренгойского месторождения представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Компонентный состав пластового газа

Компонент	% мольных
метан	79,2
этан	8,11
пропан	4,37
изо-бутан	0,96
н-бутан	1,18
изо-пентан	0,43
н-пентан	0,4
н-гексан	0,62
н-гептан	0,58
н-октан	0,99
н-нонан	0,48
С ₁₀₊	1,67
азот	0,11
диоксид углерода	0,89

Описание технологического процесса УКПГ-22

Сырой газ со скважин с устьевым давлением 22,0–35,0 МПа и температурой 40–55 °С через фонтанную арматуру по выкидному трубопроводу поступает на узел замерно-регулирующей арматуры. Давление газа, поступающего от скважин, снижается регуляторами давления до необходимого рабочего давления шлейфа 10,0–14,2 МПа. Сырой газ по шлейфам сбора природного газа поступает на установку комплексной подготовки газа.

Подготовка сырого газа, поступающего от кустов скважин, предусматривается на одном УКПГ. Технологическое оборудование по подготовке газа и газового конденсата размещается в цехе подготовки газа и конденсата.

Продукция от кустов скважин поступает на УКПГ на вход цеха запорно-переключающей арматуры (ЗПА) по газосборным коллекторам (шлейфам). В состав ЗПА входят 14 регулирующих линий для приёма газа от каждого куста скважин, из них 5 линий на период ОПЭ и 9 линий на перспективное подключение.

После ЗПА газ под давлением 12,4 МПа и температурой 34,2 °С поступает в цех подготовки газа и конденсата в сепараторы входные технологических линий. В первичном сепараторе производится улавливание возможных жидкостных пробок, очистка газа от мехпримесей и жидкости, представляющей собой «тяжёлую» фракцию газового конденсата, содержащего основную часть парафинистых соединений, а также метанольную воду.

После первичного сепаратора газ поступает в блок десорбера метанола, предназначенный для отдувки газом насыщенного метанола высокой концентрации, который принудительно подаётся насосом метанола. Блок десорбера метанола предназначен для «отдувки» метанола из водометанольного раствора, выделившегося в низкотемпературном сепараторе, до раствора более низкой концентрации. Блок включает десорбер с площадками обслуживания, арматурный узел с запорной и регулирующей арматурой, установленной на раме, средства КИПиА.

Десорбер представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат диаметром 1600 мм, снабжён узлом входа, совмещённым с защитным листом, центробежными массообменными элементами ГПР 362, тарелкой с центробежными элементами ГПР 2124 и патронами, фильтрующими на выходе. Аппарат снабжён внутренним трубчатым подогревателем, установленным в кубовой части. Указатель уровня, камеры регулятора и сигнализатора уровней снабжены электрообогревом. Подача ВМР в колонну-десорбер конструктивно осуществляется на 3-ю или на 5-ю тарелку (нумерация тарелок снизу вверх) центробежным насосом. Таким образом, процесс отдувки метанола может проходить как максимум на пяти массообменных тарелках аппарата. При этом поток газа поступает в нижнюю часть десорбера, поднимаясь вверх, а ВМР подаётся на верхнюю массообменную тарелку и в противотоке потоку газа проходит ряд массообменных тарелок, а водная фаза с остаточным содержанием метанола сливается в нижнюю (кубовую) часть десорбера.

В связи с высокой температурой входного потока газа в технологическую линию, после десорбера газ направляется на предварительное охлаждение аппаратом воздушного охлаждения газа, где охлаждается до 29 °С.

Далее частично охлаждённый газ поступает в теплообменник «газ – жидкость», где охлаждается до 16 °С потоком лёгкого конденсата из разделителя низкотемпературного сепаратора.

Затем газ поступает в теплообменник первой ступени «газ – газ», где дополнительно охлаждается встречным потоком осушенного газа до 14 °С.

Охлаждённый газ направляется в блок сепаратора промежуточного диаметром 1600 мм, где производится выделение жидкости, представляющей собой «облегчённые» фракции газового конденсата и метанольную воду.

После промежуточного сепаратора газ поступает в теплообменник второй ступени, где охлаждается встречным потоком осушенного газа до минус 12,6 °С.

Охлаждённый газ после теплообменника второй ступени направляется в блок эжекторов, где давление газа снижается до 6,05 МПа, а температура снижается до минус 31,4 °С.

После эжектирования газ поступает в блок низкотемпературного сепаратора, где из газа производится выделение жидкости, представляющей собой «лёгкие» фракции газового конденсата и насыщенного метанола. Блок включает вертикальный сепаратор диаметром 1800 мм с центробежными и сепарационными элементами и горизонтальный разделитель диаметром 2400 мм с полочными элементами и отсеками для сбора разделённых компонентов. Аппараты с трубопроводной обвязкой, запорной и регулирующей арматурой, средствами КИПиА расположены на раме. Низкая температура газа в сепараторе (минус 30,1 °С) обеспечивает точку росы газа по воде и углеводородам в соответствии с СТО Газпром 089-2010 (Регламент технологический газоконденсатный промысел № 22 Газопромывловое управление по разработке ачимовских отложений филиала ООО «Газпром добыча Уренгой». – Тюмень: ООО «ТюменНИИгипрогаз»).

После низкотемпературного сепаратора поток осушенного газа замеряется на замерном устройстве и направляется последовательно в теплообменники второй и первой ступеней, где охлаждает встречный поток сырого газа. После теплообменника первой ступени поток осушенного газа направляется на замер в коммерческий пункт измерения расхода газа и далее в газопровод внешнего транспорта.

Для предупреждения гидратообразования предусматривается подача метанола в поток сырого газа перед аппаратом воздушного охлаждения теплообменником «газ – жидкость» и теплообменниками «газ – газ» 1 и 2 ступеней, а также перед блоком эжекторов. Подача метанола в указанные аппараты производится от панели распределения блоков подачи и распределения метанола, установленных в помещении цеха.

Поток жидкости от первичного сепаратора, колонны-десорбера и промежуточного сепаратора по уровню через регуляторы уровней сбрасывается в блок разделителя жидкости для разделения на конденсат и метанольную воду. Разделитель представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат диаметром 2400 мм с одним входом газожидкостной смеси, разделённым на два потока, каждый из которых вводится в блок разделителя через собственный фланцевый патрубок, предусмотренный конструкцией блока, двумя полочными насадками, со сборниками лёгкой и тяжёлой фазы, сетчатым отбойником, встроенным в штуцер выхода газа и внутренним теплообменным устройством-подогревателем. В разделителе производится разделение жидкости на газовый конденсат и метанольную воду (содержание метанола от 6 до 7 % масс.).

Метанольная вода от разделителя по уровню через регулятор уровня и регулятор давления сбрасывается на сантехнические сооружения УКПГ для утилизации.

Конденсат от разделителя по уровню через регулятор уровня сбрасывается в блок выветривателя. Газ дегазации, выделившийся в разделителе, замеряется и подаётся на вход низкотемпературного сепаратора.

В разделителе низкотемпературного сепаратора производится разделение выделившейся жидкости на облегчённый от тяжёлых углеводородов («лёгкий») газовый конденсат и насыщенный раствор метанола (содержание метанола до 60 %). Насыщенный раствор метанола по уровню в аппарате через регулятор давления сбрасывается на узел приёма и подачи метанола в накопительно-расходные ёмкости, предусмотренные в составе узла приёма и подачи метанола для последующей подачи его насосом на отдувку в блок десорбера метанола. «Лёгкий» газовый конденсат от разделителя по уровню через регулятор уровня направляется в теплообменник «газ – жидкость» для охлаждения сырого газа, откуда после нагрева до температуры выше начала кристаллизации парафинов (при необходимости) и далее сбрасывается в выветриватель. Давление газа в выветривателе поддерживается регулятором давления, установленным в газовой обвязке выветривателя. Выделившийся газ выветривания после регулятора подаётся в блок эжекторов через замерное устройство. Излишки газа при запирации эжектора из выветривателя сбрасываются на факел высокого давления.

От буферных емкостей газовый конденсат поступает на приём насосов станции насосной внешней перекачки газового конденсата (далее – насосная). Поддержание и регулирование уровня газового конденсата в буферных емкостях производится регулятором уровня, установленным на линии нагнетания насосов. Для регулирования производительности насосной на выходном коллекторе устанавливается регулятор расхода жидкости, предусматривающий перепуск части газового конденсата с выходного коллектора обратно в буферные ёмкости при режиме добычи конденсата менее производительности одного насоса. Регулирование заданного расхода газового конденсата производится по сигналам датчика расходомера, установленного на выходном коллекторе. После запорно-регулирующей арматуры газовый конденсат направляется на замер в узел учёта газового конденсата, затем – на площадку подогревателей газового конденсата для нагрева.

Подогрев газового конденсата перед отправкой в конденсатопровод производится в подогревателях, позволяющих подогревать продукт до температуры, способствующей исключению отложения парафинов на стенках конденсатопровода в процессе транспорта. По конденсатопроводу конденсат поступает на завод по подготовке конденсата к транспорту (ЗПКТ).

Для защиты технологического оборудования цеха от превышения давления предусматривается установка предохранительных клапанов. Предохранительные клапаны устанавливаются на:

- регулирующих линиях газа в ЗПА;
- низкотемпературном сепараторе;
- блоке эжекторов для защиты от превышения давления пассивного газа;
- разделителе жидкости;
- выветривателе.

Для аварийного вытеснения газового конденсата из конденсатопровода внешнего транспорта предусмотрена подача осушенного газа от УКПГ с давлением до 7,5 МПа.

Перед плановым заполнением конденсатопровода предусматривается продувка конденсатопровода газом от УКПГ с давлением 0,5 МПа для вытеснения воздуха из конденсатопровода. Подача газа с давлением 0,5 МПа предусматривается от установки подготовки газа на собственные нужды.

Перед выводом в ремонт или при аварийных ситуациях предусматривается остановка и освобождение технологического оборудования и трубопроводов обвязки от давления сбросом газа на факел, от жидкости – сбросом жидкости в дренажные ёмкости. Для возврата в технологический процесс жидкости, сброшенной в дренажные ёмкости, предусматривается её откачка из дренажных емкостей погружными насосами в накопительную ёмкость газового конденсата, расположенную в узле сбора конденсата. Для продувки технологического оборудования и трубопроводов перед ремонтными работами предусмотрена подача азота.

Предусматривается также первичное заполнение конденсатопровода обратным потоком газового конденсата от Уренгойского ЗПКТ, не имеющего в своём составе парафиновых фракций.

Литература

1. Булатов А.И., Кусов Г.В., Савенок О.В. Асфальто-смоло-парафиновые отложения и гидратообразования: предупреждение и удаление: учебное пособие: в 2 томах. – Краснодар : ООО «Издательский Дом – Юг», 2011. – Т. 1–2.
2. Истомин В.А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах сбора и промышленной обработки газа и нефти. – М. : РАО ГАЗПРОМ, ВНИИГАЗ, 1990. – 213 с.
3. Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. – М. : Недра, 1985. – 232 с.
4. Регламент технологический газоконденсатный промысел № 22. Газопромысловое управление по разработке ачимовских отложений филиала ООО «Газпром добыча Уренгой». – Тюмень : ООО «ТюменьНИИгипрогаз».
5. Березовский Д.А., Савенок О.В. Особенности борьбы с гидратами природных газов при разработке месторождений (на примере Северо-Ставропольского месторождения) // Знание. – 2016. – № 11–2 (40). – С. 29–44.
6. Березовский Д.А., Кусов Г.В., Матвеева И.С. Эксплуатация газовых скважин Павловского газонефтяного месторождения в условиях гидратообразования // Естественные и технические науки в современном мире: материалы XX Международной научно-практической конференции (03 октября 2018 года, г. Москва). – М. : Научный журнал «Chronos», 2017. – С. 21–35.
7. 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.
8. Березовский Д.А., Кусов Г.В. Применение химических реагентов для предупреждения и борьбы с гидратами при добыче газа на Ямбургском газоконденсатном месторождении // Наука и технологии в нефтегазовом деле: тезисы докладов II Международной научно-практической конференции (31 января – 01 февраля 2020 года, г. Армавир). – Краснодар : Кубанский государственный технологический университет, 2020. – С. 249–250.
9. Галиев И.М. Структурно-функциональный анализ методов борьбы с кристаллогидратами // Novaun.ru. – 2019. – № 19. – С. 12–13.
10. Горпинченко А.Н., Жарикова Н.Х., Савенок О.В. Анализ геологических зональных закономерностей строения ачимовских комплексов // Новейшие технологии освоения месторож-

дений углеводородного сырья и обеспечение безопасности экосистем Каспийского шельфа: материалы XIII Международной научно-практической конференции (12–13 октября 2022 года, г. Астрахань). – Астрахань : Астраханский государственный технический университет, 2022. – С. 312–317.

11. Горпинченко А.Н., Жарикова Н.Х., Савенок О.В. Перспективы нефтегазоносности ачимовских отложений Западной Сибири и основные направления поисковых работ // Новейшие технологии освоения месторождений углеводородного сырья и обеспечение безопасности экосистем Каспийского шельфа: материалы XIII Международной научно-практической конференции (12–13 октября 2022 года, г. Астрахань). – Астрахань : Астраханский государственный технический университет, 2022. – С. 317–321.
12. Истомин В.А., Минигулов Р.М., Грицишин Д.Н. Технологии предупреждения гидратообразования в промысловых системах: проблемы и перспективы // Газохимия. – 2009. – № 6. – С. 32–40.
13. Кривошеева К.А., Пинчук Т.Н. Газовые гидраты и технологии их добычи // Булатовские чтения. – 2017. – Т. 2. – С. 114–119.
14. Низаева И.Г. Изучение влияния материала ячейки высокого давления на рост газового гидрата // Булатовские чтения. – 2017. – Т. 2. – С. 182–185.
15. Николаев Н.И., Тяньлэ Лю. Современные технологии бурения и крепления скважин при разведке газовых гидратов // Записки Горного института. – 2016. – Т. 218. – С. 206–214.
16. Ровенская О.П., Горовенко Л.А., Литовник Н.Н. Методы борьбы с гидратообразованием и выбор ингибитора гидратообразования // Булатовские чтения. – 2020. – Т. 2. – С. 380–382.
17. Современные методы борьбы с гидратообразованием на газовых месторождениях / О.В. Савенок [и др.] // Булатовские чтения. – 2019. – Т. 2. – С. 146–151.
18. Савенок О.В., Поварова Л.В., Гаргат В.М. Сравнительная характеристика ингибиторов гидратообразования, используемых в газовой промышленности // Булатовские чтения. – 2019. – Т. 2. – С. 152–156.
19. Савенок О.В., Поварова Л.В., Тихонов Е.В. Анализ эффективности применения ингибиторов гидратообразования на газовых месторождениях Чукотского автономного округа // Булатовские чтения. – 2019. – Т. 2. – С. 157–163.
20. Березовский Д.А., Савенок О.В. Гидратообразование и борьба с ним. Свидетельство о регистрации базы данных RUS 2014620968. Заявка № 2014620644 от 14.05.2014.
21. Булатов А.И., Кусов Г.В., Савенок О.В. Асфальто-смоло-парафиновые отложения и гидратообразования: предупреждение и удаление. Свидетельство о регистрации базы данных RU 2013620192. Заявка № 2012621424 от 09.01.2013.

References

1. Bulatov A.I., Kusov G.V., Savenok O.V. Asphalt-resin-paraffin deposits and hydrate formation: prevention and removal: study guide: in 2 volumes. – Krasnodar : LLC «Publishing House – South», 2011. – Vol. 1–2.
2. Istomin V.A. Prevention and elimination of gas hydrates in gas and oil gathering and field processing systems. – M. : RAO GAZPROM, VNIIGAZ, 1990. – 213 p.
3. Makogon Yu.F. Gas hydrates, prevention of their formation and use. – M. : Nedra, 1985. – 232 p.
4. Regulations for the technological gas condensate field No. 22. Gas field department for the development of Achimov deposits of the branch of OOO Gazprom dobycha Urengoy. – Tyumen : TyumenNIIgiprogaz LLC.
5. Berezovsky D.A., Savenok O.V. Features of the fight against natural gas hydrates during field development (on the example of the Severo-Stavropol field) // Knowledge. – 2016. – № 11–2 (40). – P. 29–44.
6. Berezovsky D.A., Kusov G.V., Matveeva I.S. Operation of gas wells of the Pavlovskoye gas-oil field in the conditions of hydrate formation // Natural and technical sciences in the modern world: materials of the XX International scientific and practical conference (October 03, 2018, Moscow). – M. : Scientific journal «Chronos», 2017. – P. 21–35.
7. Berezovsky D.A., Kusov G.V., Savenok O.V. Methods for the prevention and elimination of hydrate formation during the operation of gas wells on the example of the Uzlovoye deposit. Nauka. Technique. Technologies (polytechnic bulletin). – 2017. – № 2. – P. 82–108.
8. Berezovsky D.A., Kusov G.V. The use of chemical reagents for the prevention and control of hydrates during gas production at the Yamburg gas condensate field // Science and technology in the oil and gas business: abstracts of the II International Scientific and Practical Conference (January 31 – February 01, 2020, Armavir). – Krasnodar : Kuban State Technological University, 2020. – P. 249–250.

9. Galiev I.M. Structural and functional analysis of methods for combating crystalline hydrates // *No-vaun.ru*. – 2019. – № 19. – P. 12–13.
10. Gorpichenko A.N., Zharikova N.Kh., Savenok O.V. Analysis of the geological zonal patterns of the structure of the Achimov complexes // *The latest technologies for the development of hydrocarbon deposits and ensuring the safety of the ecosystems of the Caspian shelf: materials of the XIII International Scientific and Practical Conference (October 12–13, 2022, Astrakhan)*. – Astrakhan : Astrakhan State Technical University, 2022. – P. 312–317.
11. Gorpichenko A.N., Zharikova N.Kh., Savenok O.V. Prospects for the oil and gas potential of the Achimov deposits of Western Siberia and the main directions of prospecting // *The latest technologies for the development of hydrocarbon deposits and ensuring the safety of the ecosystems of the Caspian shelf: materials of the XIII International Scientific and Practical Conference (October 12–13, 2022, Astrakhan)*. – Astrakhan : Astrakhan State Technical University, 2022. – P. 317–321.
12. Istomin V.A., Minigulov R.M., Gritsishin D.N. Technologies for preventing hydrate formation in field systems: problems and prospects // *Gas Chemistry*. – 2009. – № 6. – P. 32–40.
13. Krivosheeva K.A., Pinchuk T.N. Gas hydrates and technologies for their production // *Bulatov readings*. – 2017. – Vol. 2. – P. 114–119.
14. Nizaeva I.G. Study of the influence of high-pressure cell material on the growth of gas hydrate // *Bulatovskie readings*. – 2017. – Vol. 2. – P. 182–185.
15. Nikolaev N.I., Tianle Liu. Modern technologies for drilling and casing wells in the exploration of gas hydrates. *Zapiski Gornogo instituta*. – 2016. – Vol. 218. – P. 206–214.
16. Rovenskaya O.P., Gorovenko L.A., Litovnik N.N. Methods of combating hydrate formation and the choice of an inhibitor of hydrate formation // *Bulatovskie readings*. – 2020. – Vol. 2. – P. 380–382.
17. Modern methods of combating hydrate formation in gas fields / O.V. Savenok [et al.] // *Bulatov readings*. – 2019. – Vol. 2. – P. 146–151.
18. Savenok O.V., Povarova L.V., Gargat V.M. Comparative characteristics of hydrate inhibitors used in the gas industry // *Bulatov readings*. – 2019. – Vol. 2. – P. 152–156.
19. Savenok O.V., Povarova L.V., Tikhonov E.V. Analysis of the effectiveness of the use of inhibitors of hydrate formation in gas fields of the Chukotka Autonomous Okrug // *Bulatovskie readings*. – 2019. – Vol. 2. – P. 157–163.
20. Berezovsky D.A., Savenok O.V. Hydration and its control. Database registration certificate RUS 2014620968. Application № 2014620644 dated 05/14/2014.
21. Bulatov A.I., Kusov G.V., Savenok O.V. Asphalt-resin-paraffin deposits and hydrate formation: prevention and removal. Database registration certificate RU 2013620192. Application № 2012621424 dated 01/09/2013.