

## ПРОБЛЕМА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ НА ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

*Пыжъянов Д.И., Сарапулова Г.И.*

Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
г. Иркутск, Иркутская область, Российская Федерация

*Обсуждена проблема гидратообразования на газоконденсатных месторождениях. Сделана оценка экологической безопасности территории в зоне Ковыктинского месторождения. Показаны негативные последствия при использовании токсичного метанола в качестве термического ингибитора с целью борьбы с газовыми гидратами. На основании патентного поиска проведен анализ современных реагентов для подавления гидратообразования. Выявлены ингибиторы нового поколения, показаны их преимущества по сравнению с токсичным метанолом, что является экологически обоснованным и экономически выгодным. Так, классические кинетические ингибиторы, например, полимеры на основе циклических структур N-винилпирролидона или капролактама являются более предпочтительными с позиции экологической безопасности. В частности, применение кинетического ингибитора СОНГИД-1801А на Ковыктинском газоконденсатном месторождении могло бы решить проблему негативного влияния метанола на человека и окружающую среду и снизить экологические риски территории.*

**Ключевые слова:** гидратообразование; метанол; термические и кинетические ингибиторы; экологическая безопасность

## THE PROBLEM OF HYDRATE FORMATION AT GAS CONDENSATE FIELDS AND ENVIRONMENTAL SAFETY

*Puzhyanov D.I., Sarapulova G.I.*

Irkutsk National Research Technical University,  
Irkutsk, Irkutsk Region, Russian Federation

*The problem of hydrate formation at gas condensate fields is discussed. An assessment of the environmental safety of the territory in the area of*

*the Kovykta deposit was made. The negative consequences of using toxic methanol as a thermal inhibitor to combat gas hydrates are shown. Based on the patent search, the analysis of modern reagents for the suppression of hydrate formation was carried out. New generation inhibitors have been identified, their advantages over toxic methanol have been shown, which is environmentally sound and economically beneficial. Thus, classical kinetic inhibitors, for example, polymers based on cyclic structures of N-vinylpyrrolidone or caprolactam are more preferable from the standpoint of environmental safety. In particular, the use of the kinetic inhibitor SON-GID-1801A at the Kovykta gas condensate field could solve the problem of the negative impact of methanol on humans and the environment and reduce the environmental risks of the territory.*

**Keywords:** *hydrate formation; methanol; thermal and kinetic inhibitors; environmental safety*

Предотвращение загрязнения окружающей среды и требования экологической безопасности в результате нефтегазодобычи одна из самых сложных и многоплановых проблем, которая требует анализа и выявления факторов негативного воздействия на природные объекты [1]. Одним из сложных моментов, как в технологическом, так и экологическом плане, является борьба с гидратообразованием и использование токсичных реагентов. Гидраты возникают при термобарических условиях, когда природные газы, соединяясь с водой, образуют структуры (газовые гидраты), которые аккумулируются в стволе скважины, шлейфах, установках подготовки газа и могут формировать ледяные пробки (см. рисунок 1 и рисунок 2).



Рис. 1. Гидратная пробка

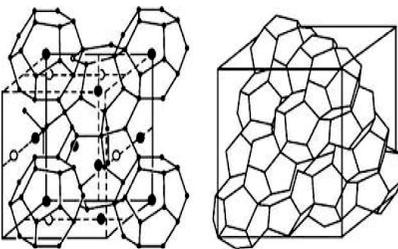


Рис. 2. Структура гидрата

Газовые гидраты служат основной причиной серьезных нарушений в протекании технологических процессов добычи, включая аварии. В качестве ингибиторов гидратообразования, как правило, используют токсичный метанол, который относится к 1 классу опасности.

Так, на Ковыктинском газоконденсатном месторождении для предупреждения гидратообразования и ликвидации отложений гидратов в качестве ингибитора применяется метанол (марки Б), который неблагоприятно воздействует на человека, живые организмы и окружающую среду[2]. Это классический ингибитор термического действия, механизм действия которого заключается в снижении активности воды в водном растворе и, как следствие, изменение равновесных условий образования гидратов. Территория и экосистемы в зоне добычи находятся под постоянным негативным воздействием этого токсиканта.

Несмотря на большое количество исследований по предупреждению гидратообразования, задачи экологической безопасности остаются нерешенными. Поэтому поиск более безопасных реагентов и разработка экологических способов снижения гидратообразования в нефтегазовой отрасли являются весьма актуальными.

**Целью данной работы** является – критический анализ существующих ингибиторов гидратообразования с позиции экологической безопасности и выявление наиболее безопасных реагентов, как первый этап исследования.

Несмотря на токсичность, метанол имеет ряд преимуществ:

- максимально понижает температуру гидратообразования;
- низкая температура замерзания;
- хорошо смешивается с водой без выпадения твердого осадка;
- быстро и эффективно уничтожает уже образовавшиеся газогидраты;
- относительно низкая цена;
- простота регенерации метанола;
- низкая коррозионная активность;
- низкая растворимость в нестабильном конденсате;

Однако ряд опасных свойств метанола для человека и объектов окружающей среды обуславливают высокий экологический риск. Это диктует необходимость поиска более щадящих реагентов в целях гидратоподавления.

В ходе производственных практик на Ковыктинском газоконденсатном месторождении было выявлено, что загрязнение окружающей среды метанолом происходит в результате его аварийных выбросов, разливов в ходе работ, транспортировки и непосредственного применения данного вещества для предупреждения гидратообразования в стволе скважины и трубопроводах установки подготовки газа УПП-102. Следует отметить, что количество аварийных выбросов или разливов метанола, а также промышленных сточных вод, содержащих это вещество, нельзя точно прогнозировать, а избежать их на 100% практически невозможно. Было также выявлено, что транспортная схема обеспечения Ковыктинского газоконденсатного месторождения метанолом включает несколько этапов: залив метанола в железнодорожные цистерны на заводе-изготовителе и их транспортировка на головную базу, перелив метанола из железнодорожных цистерн в стационарные емкости для хранения, подготовка метанола к использованию путем добавления красителя или одоранта, перелив метанола из стационарных емкостей в автомобильные цистерны и их транспортировка до базы хранения метанола на предприятии. На любом из этих этапов может произойти разлив метанола с последующим загрязнением окружающей среды [4]. Утилизация метанола происходит при его сжигании на газофакельных установках, что в свою очередь также не является экологически безопасным способом, так как продукты сгорания поступают в атмосферный воздух, затем оседают на почву и открытые водные объекты.

В ходе анализа было показано, что в настоящее время уже разработаны принципиально новые ингибиторы кинетического действия, представляющие собой водорастворимые полимеры, в структуру которых входят атомы азота и кислорода. В основном механизм ингибирования включает либо адсорбцию молекул ингибитора на поверхности кристаллогидрата или стерическое бло-

кирование заполнения полости гидрата неполярными растворенными веществами.

Большим преимуществом кинетических ингибиторов является малая дозировка, кратно ниже дозировок термических ингибиторов. Это позволяет существенно снизить операционные затраты, риски при транспортировке, хранении, что повышает их экологичность. Поэтому классические кинетические ингибиторы, например, полимеры на основе циклических структур N-винилпирролидона или капролактама являются более предпочтительными с позиции экологической безопасности. Сополимеры со специально подобранной химической стереорегулярностью и молекулярной массой уже производятся на АО «Опытный завод Нефтехим».

Требования к ингибиторам нового поколения можно обобщить в следующем:

1. не реагировать с компонентами газожидкостного потока и не выпадать в осадок;
2. не повышать токсического свойства газов и продуктов их сгорания;
3. хорошо растворяться в воде;
4. иметь возможность к регенерации;
5. быть маловязкими;
6. быть доступными на рынке;
7. быть экономически выгодными;
8. иметь низкую температуру кристаллизации;
9. иметь слабую коррозионную активность.

Преимущества кинетического ингибитора гидратообразования:

- экологичность;
- отсутствие необходимости регенерации;
- меньшая дозировка (во много раз меньше дозировки метанола);
- сокращение эксплуатационных затрат (по сравнению с метанолом), снижение затрат на хранение ингибиторов (уменьшение удельного расхода антигидратных реагентов).

Сополимеры со специально подобранной стереорегулярностью и молекулярной массой СОНГИД-1801А уже производятся

на АО «Опытный завод Нефтехим». Его дозировка в десять раз ниже метанола, что позволяет существенно снизить операционные затраты при защите трубопроводов от газогидратов [4-6]. Их промышленное применение проводится на ПАО «Оренбургнефть», что позволило снизить потери нефти и газового конденсата, которые в среднем за месяц составили 130 тонн и 260 тыс. м<sup>3</sup>, а удельные затраты на борьбу с гидратообразованием удалось сократить со 197 до 172 тыс. руб. на скважину. Опыт промышленного применения этого ингибитора гидратообразования подтвердил практическое преимущество по сравнению с метанолом с точки зрения технологических, экономических и экологических показателей.

Проведенный патентный поиск также выявил ингибиторы на основе полиуретана с высокой ингибирующей способностью по сравнению с метанолом [6]. Получен также нетоксичный кинетический ингибитор с пониженной динамической вязкостью, в составе которого присутствует четвертичное аммониевое соединение. Это водорастворимый полимер, оксиэтилированный и/или оксипропилированный амин, оксиэтилированный и/или оксипропилированный диол, алифатический спирт с числом атомов углерода от 5 до 6. Он значительно замедляет образование зародышей гидратной фазы (нуклеацию).

Опубликованы также патенты на ингибитор, содержащий водорастворимый полимер, например, поверхностно-активное вещество (ПАВ), пеногаситель, воду и растворитель с высокой ингибирующей способностью, расширенным температурным диапазоном применимости, эффективным предотвращением образования льда в ингибируемой среде в широком температурном интервале, включающем низкие температуры. Он является экологически безопасным из-за отсутствия в нем канцерогенного формальдегида, а также пожаробезопасным из-за отсутствия в нем кислородсодержащих солей-окислителей [8].

Приведенные примеры представляют собой потенциально эффективные решения по борьбе с газовыми гидратами, являющимися по сравнению с метанолом более экологичными и экономически выгодными. Применение кинетического ингибитора, в частности,

СОНГИД-1801А на Ковыктинском газоконденсатном месторождении могло бы позволить решить проблему негативного влияния метанола на человека и окружающую среду и снизить экологические риски территории.

### *Список литературы*

1. Грунвальд А.В. Рост потребления метанола в газовой промышленности России и геоэкологические риски, возникающие при его использовании в качестве ингибитора гидратообразования // Нефтегазовое дело. 2007. 25 с.
2. Галиулин Р.В., Башкин В.Н., Галиулина Р.А. Проблема безопасного применения метанола в газовой промышленности: экспертиза и инновации/Р.В. Галиулин, В.Н. Башкин, Р.А. Галиулина//Инноватика и экспертиза: научные труды. 2017. 2 (20). С. 101-110.
3. Фаресов А.В. Сравнение эффективности ингибиторов гидратообразования кинетического типа и опыт их промышленного применения в ПАО «Оренбург Нефть»/А.В. Фаресов//Научно-технически сборник вести газовой науки. 2016. 2(26). С. 117-122.
4. Варфоломеев М.А., Павельев Р.С., Фархадиан А., Ярковой В.В., Зарипова Ю.Ф., Кудбанов А.Г. Ингибитор гидратообразования и коррозии на основе полиуретанов для добычи, переработки и транспортировки углеводородного сырья. Пат. 2746210 Российская Федерация, заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО КФУ; заявл.10.06.2020; опубл.08.04.2021 Бюл. № 10.
5. Семенов А.П., Магадова Л.А., Силин М.А., Малютин С.А., Стопорев А.С., Гушин П.А., Иванов Е.В., Мендгазиев Р.И., Винокуров В.А. Кинетический ингибитор гидратообразования. Пат. 2677494 Российская Федерация, заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Российский университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»; заявл. 04.12.2017; опубл. 7.01.2019 Бюл. № 2.
6. Семенов А.П., Мендгазиев Р.И., Магадова Л.А., Силин М.А., Малютин С.А., Стопорев А.С., Гушин П.А., Иванов Е.В., Винокуров В.А. Кинетический ингибитор гидратообразования. Пат. 2705645 Российская Федерация, заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО

«Российский университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»; заявл. 14.11.2018; опубл.: 11.11.2019. Бюл. № 32.

### *References*

1. Grunval'd A.V. Rost potrebleniya metanola v gazovoy promyshlennosti Rossii i geoekologicheskie riski, vznikayushchie pri ego ispol'zovanii v kachestve ingibitora gidratoobrazovaniya // Neft-e gazovoe delo. 2007. 25 s.
2. Galiulin R.V., Bashkin V.N., Galiulina R.A. Problema bezopasno-go primeneniya metanola v gazovoy promyshlennosti: ekspertiza i innovatsii/R.V. Galiulin, V.N. Bashkin, R.A. Galiulina//Innovatika i ekspertiza: nauchnye trudy. 2017. 2 (20). S. 101-110.
3. Faresov A.V., Sravnenie effektivnosti ingibitorov gidratoobrazovaniya kineticheskogo tipa i opyt ikh promyshlennogo primeneniya v PAO «Orenburg Neft'»/A.V. Faresov//Nauchno-tehnicheskii sbornik vesti gazovoy nauki. 2016. 2(26). S. 117-122.
4. Varfolomeev M.A., Pavel'ev R.S., Farkhadian A., Yarkovoy V.V., Zaripova Yu.F., Kudbanov A.G. Ingibitor gidratoobrazovaniya i korrozii na osnove poliuretanov dlya dobychi, pererabotki i transportirovki uglevodorodnogo syr'ya. Pat. 2746210 Rossiyskaya Federatsiya, zayavitel' i patentoobladatel' FGAOU VO KFU; zayavl.10.06.2020; opubl.08.04.2021 Byul. № 10.
5. Semenov A.P., Magadova L.A., Silin M.A., Malyutin S.A., Stoporev A.S., Gushchin P.A., Ivanov E.V., Mendgaziev R.I., Vinokurov V.A. Kineticheskiy ingibitor gidratoobrazovaniya. Pat. 2677494 Rossiyskaya Federatsiya, zayavitel' i patentoobladatel' FGAOU VO "Rossiyskiy universitet nefi i gaza (natsional'nyy issledovatel'skiy universitet) imeni I.M. Gubkina"; zayavl. 04.12.2017; opubl.7.01.2019 Byul. № 2.
6. Semenov A.P., Mendgaziev R.I., Magadova L.A., Silin M.A., Malyutin S.A., Stoporev A.S., Gushchin P.A., Ivanov E.V., Vinokurov V.A. Kineticheskiy ingibitor gidratoobrazovaniya. Pat. 2705645 Rossiyskaya Federatsiya, zayavitel' i patentoobladatel' FGAOU VO "Rossiyskiy universitet nefi i gaza (natsional'nyy issledovatel'skiy universitet) imeni I.M. Gubkina"; zayavl. 14.11.2018; opubl.: 11.11.2019. Byul. № 32.