

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

*На правах рукописи*

Лаврик Анна Юрьевна



ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА  
СОСТАВА ИНГИБИРУЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ  
ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ГАЗОВЫХ СКВАЖИН  
В УСЛОВИЯХ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

Специальность 2.8.2. Технология бурения и освоения скважин

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
кандидат технических наук, доцент  
Буслаев Г.В.

Санкт-Петербург – 2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОСВОЕНИИ ГАЗОВЫХ СКВАЖИН .....</b>	<b>12</b>
1.1 Гидратообразование в условиях газовых скважин .....	12
1.3 Методы предотвращения гидратообразования .....	21
1.3.1 Ингибиторы термодинамического действия.....	22
1.3.2 Ингибиторы кинетического действия.....	23
1.3.3 Антиагломеранты.....	25
1.3.4 Ингибиторы двойного действия.....	25
1.4 Теоретические основы механизма действия азотсодержащих ингибиторов....	25
1.5 Выводы к главе 1 .....	28
<b>ГЛАВА 2 МЕТОДИКА И МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ИНГИБИТОРОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ .....</b>	<b>30</b>
2.1 Исследуемые ингибиторы и их водные растворы .....	30
2.2 Комплекс лабораторного оборудования .....	32
2.3 Методика определения термодинамических свойств ингибиторов .....	34
2.4 Методика определения кинетических свойств ингибиторов .....	36
2.4.1 Определение индукционного периода гидратообразования при фиксированной температуре переохлаждения .....	36
2.4.2 Определение индукционного периода гидратообразования и максимальной температуры переохлаждения при постоянном снижении температуры.....	37
2.5 Методика проведения исследования линейной деформации образцов породы .....	38
2.6 Методика проведения исследований коррозионной активности составов .....	39
2.7 Методика определения температуры кристаллизации растворов ингибиторов .....	41
2.8 Выводы к главе 2 .....	42

<b>ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ИНГИБИТОРОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ .....</b>	<b>44</b>
3.1 Построение кривых фазового равновесия гидратов метана .....	44
3.2 Синтез математической модели для прогнозирования существования гидратов в заданных термобарических условиях .....	49
3.2.1 Метрика качества регрессионных моделей.....	49
3.2.2 Математическая модель на основе многочлена третьей степени.....	50
3.2.3 Математическая модель на основе уравнения Клапейрона-Клаузиуса ...	53
3.3 Оценка кинетических свойств ингибиторов гидратообразования.....	57
3.3.1 Определение индукционного периода гидратообразования при фиксированной температуре переохлаждения .....	57
3.3.2 Определение индукционного периода гидратообразования и температуры максимального переохлаждения при постоянном снижении температуры ....	61
3.4 Реологические свойства ингибирующей технологической жидкости .....	64
3.5 Исследования коррозионной активности ингибиторов .....	65
3.6 Определение температуры кристаллизации ингибиторов.....	65
3.7 Выводы к главе 3 .....	66
<b>ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ПРИМЕНЕНИЮ ИНГИБИРУЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ ПРИ ОСВОЕНИИ ГАЗОВЫХ СКВАЖИН НА ПРИМЕРЕ КОВЫКТИНСКОГО ГКМ .....</b>	<b>68</b>
4.1 Сведения о проектируемых скважинах.....	68
4.2 Технология освоения скважин.....	70
4.3 Сферы применения разработанной ингибирующей технологической жидкости .....	76
4.4 Взаимодействие разработанной технологической жидкости с породами продуктивного горизонта .....	78
4.5 Определение зон возможного гидратообразования при освоении скважин.....	79
4.6 Выводы к главе 4 .....	90
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>92</b>
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....</b>	<b>94</b>

<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>95</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт о внедрении результатов диссертационной работы</b>	<b>110</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б Свидетельство о государственной регистрации изобретения.....</b>	<b>112</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В Классификация ингибиторов гидратообразования.....</b>	<b>113</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Г Фазовые переходы системы «газ – вода – ингибитор»...</b>	<b>114</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Д Краткое описание и физико-химические свойства веществ.....</b>	<b>115</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность темы исследования**

Гидратообразование является причиной осложнений на различных этапах освоения газовых скважин. Формированию газовых гидратов способствуют высокие давления в скважине, низкие температуры, наличие криолитозоны и ряд других горно-геологических и технологических факторов.

Этап освоения газовых скважин характеризуется повышенными рисками гидратообразования. В процессе вызова притока и последующих газодинамических исследований пластовый газ с высоким давлением поступает в колонну насосно-компрессорных труб (НКТ), заполненную технологической жидкостью, и поднимается к устью скважины. Интенсивный рост давления при вызове притока и охлаждение газа вследствие дроссель-эффекта при его движении, а также контакт технологической жидкости с газом создают термобарические условия для образования газовых гидратов.

Осложнения, вызванные гидратообразованием на этапе освоения, приводят к негативным последствиям – блокированию лифтовой колонны, искажению результатов исследований пласта (повышение неопределенности информации о дебите, температуре и давлении), аварийным остановкам и необходимости проведения операций по устранению газогидратных пробок. В результате причиняется значительный экономический ущерб вследствие длительных простоев оборудования.

Одним из основных методов предотвращения гидратообразования является применение ингибиторов. В настоящее время в качестве основного ингибитора на российских месторождениях используется метанол, который относится к классу термодинамических ингибиторов, смещающих термобарические условия возникновения гидратов в область более низких температур. Однако эффективная работа метанола как термодинамического ингибитора гидратообразования наблюдается лишь при его высоких концентрациях в водной фазе. Это влечёт за собой необходимость создания на кустовых площадках запасов ингибитора. Токсичность и пожароопасность метанола предъявляют повышенные требования к

безопасности технологических операций с ним. Необходимо отметить риск солеотложения при контакте с минерализованной пластовой водой. Другими недостатками метанола является его растворимость в природном газе, что приводит к уносу ингибитора и необходимости его регулярного завоза, а также применение энергозатратных схем регенерации водометанольного раствора.

В качестве альтернативы традиционным термодинамическим ингибиторам и, в частности, метанолу, рассматриваются кинетические ингибиторы, блокирующие рост активных центров газовых гидратов и увеличивающие период нуклеации гидратообразования.

В рамках данного исследования решается актуальная научно-техническая задача разработки нового состава технологической жидкости, обеспечивающей двойное (термодинамическое и кинетическое) ингибирование гидратообразования на этапе освоения газовых скважин.

### **Степень разработанности темы исследования**

Проблема гидратообразования при освоении скважин является комплексной и междисциплинарной. Фундаментальные основы термодинамики и кинетики образования газовых гидратов, а также теоретические предпосылки для их подавления заложены в работах В. А. Истомина, Ю. Ф. Макогона, Э. А. Бондарева, Э. Б. Бухгалтера, Е. П. Запорожца, Н. В. Черского, М. А. Варфоломеева, Н. А. Шостака, О. В. Савенок, Г. В. Буслаева, Д. А. Рипмистера, Э. Д. Слоуна и К. А. Коха. Вопросы применения технологических жидкостей на этапах освоения скважин и совместимости с пластом исследовали такие ученые, как А. Г. Бурмистров, В. С. Якушев, Г. С. Лутошкин, А. Г. Малышев, А. И. Волошин, А. А. Тройникова. Значительный вклад в разработку и совершенствование ингибиторов гидратообразования внесли Т. М. Бекиров, В. Г. Квон, М. А. Келланд. Вопросами бурения скважин в многолетнемерзлых породах занимались Б. Б. Кудряшов, З. А. Васильева, В. Ф. Буслаев.

Несмотря на значительный объём накопленных знаний, изученность темы создания ингибирующих технологических жидкостей для освоения скважин остаётся недостаточной. Существующие исследования, как правило,

сосредоточены либо на термодинамическом, либо на кинетическом подавлении гидратообразования, без комплексного учёта их совместного эффекта.

**Объект исследования** – процессы гидратообразования при освоении газовых скважин.

**Предмет исследования** – свойства многокомпонентной системы «метан – вода – ингибитор» и её фазовые переходы в условиях изменения давления и температуры.

**Цель работы** – повышение эффективности борьбы с образованием гидратов в НКТ при освоении скважин с использованием ингибирующей технологической жидкости.

**Идея работы:** разработка ингибирующей технологической жидкости, обеспечивающей изменение термобарических условий и увеличение периода нуклеации образования газовых гидратов.

**Основные задачи исследования:**

1. Выполнить обзор условий и механизмов зародышеобразования газовых гидратов на газовых месторождениях, а также методов предотвращения гидратообразования;
2. Разработать методику исследования ингибиторов гидратообразования, включающую комплексный подход к изучению свойств системы «метан – вода – ингибитор»;
3. Провести экспериментальные исследования термодинамических и кинетических свойств ингибирующих жидкостей с плотностью  $1050 \text{ кг/м}^3$ ;
4. Разработать ингибирующую технологическую жидкость с плотностью  $1050 \text{ кг/м}^3$ , обеспечивающую предотвращение образования гидратов в НКТ;
5. Разработать математическую модель, связывающую температуру и давление образования гидратов метана в присутствии различных ингибиторов;
6. Выработать рекомендации по применению состава ингибитора на месторождениях, осложнённых возникновением газовых гидратов в процессе операций по освоению газовых скважин.

**Научная новизна работы:**

1. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность изменения термобарических условий формирования и увеличения периода нуклеации газовых гидратов за счёт механизма образования водородных связей между катионами аммония  $\text{NH}_4^+$  и молекулами воды, что обеспечивает высокую концентрацию ионов в растворе заданной плотности, применяемом в качестве технологической жидкости при освоении скважин.

2. Получены коэффициенты полуэмпирической модели, основанной на уравнении Клапейрона-Клаузиуса, позволяющие уточнить условия формирования газовых гидратов метана и диапазон термобарических параметров применения технологической жидкости при освоении газовых скважин.

**Соответствие паспорту специальности**

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 2.8.2. Технология бурения и освоения скважин по пункту:

7. «Физико-химические процессы в объёме технологических жидкостей. Составы, свойства и технологии применения технологических жидкостей, химических реагентов для бурения и освоения скважин. Фильтрационные процессы в скважине».

**Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Научно обоснована и экспериментально подтверждена эффективность ингибирующей технологической жидкости за счёт совместного действия хлорида аммония и органических полимеров, обеспечивающей изменение термобарических условий и увеличение нуклеационного периода гидратообразования при освоении газовых скважин.

2. Разработан состав для борьбы с гидратообразованием при освоении скважин (патент на изобретение № 2855205).

3. Разработана методика экспериментальных исследований кинетической и термодинамической эффективности ингибиторов гидратообразования в насосно-компрессорных трубах при освоении и эксплуатации газовых скважин.

4. На основе проведённых экспериментальных исследований выработаны рекомендации по выбору технологических жидкостей при проектировании режимных параметров, обеспечивающих предотвращение гидратообразования при освоении газовых скважин Ковыктинского ГКМ.

5. Методика и результаты экспериментальных исследований эффективности ингибиторов гидратообразования рекомендованы к использованию в компании ООО «ИНК-СЕРВИС» в научно-исследовательской и производственной деятельности с целью повышения эффективности освоения газовых скважин (акт внедрения от 04.02.2026, Приложение А).

6. Результаты исследований свойств ингибирующих составов используются при выполнении научно-исследовательских работ в Санкт-Петербургском горном университете императрицы Екатерины II и при проведении лабораторных и практических занятий в рамках подготовки студентов нефтегазового факультета.

#### **Методология и методы исследования.**

Работа выполнялась с использованием информационно-аналитических, экспериментальных методов, методов математической статистики. Экспериментальные исследования проводились в лаборатории по изучению газовых гидратов с применением установки на базе автоклава ГНА-350, внесённой в Государственный реестр средств измерений (№ 91812-24). Экспериментальные исследования проведены на базе Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II.

#### **На защиту выносятся следующие положения:**

1. Предложенная полуэмпирическая математическая модель на основе уравнения Клапейрона-Клаузиуса, описывающая фазовое равновесие системы «метан – вода – ингибитор», позволяет с высокой точностью (скорректированный коэффициент детерминации  $0,998 < R_{кор}^2 < 1$ ) прогнозировать термобарические условия гидратообразования при различных концентрациях компонентов ингибитора гидратообразования, что даёт возможность комплексной оценки термодинамических и кинетических свойств и научно обоснованного выбора ингибирующей технологической жидкости для освоения газовых скважин.

2. Ингибитор гидратообразования, включающий хлорид аммония (15-20 масс. %), поливинилпирролидон К-30 (0,5-1 масс. %.), карбоксиметилцеллюлозу (1-2 масс. %), полигексаметиленгуанидина хлорид (0,2-0,4 масс. %) и воду техническую (76,6-83,3 масс. %) в части термодинамических показателей оказывает ингибирующий эффект, сопоставимый с эффектом от применения водного раствора метанола (20 масс. %), увеличивает нуклеационный период гидратообразования, и может применяться в качестве технологической жидкости при освоении газовых месторождений.

**Степень достоверности результатов исследования** обусловлена проведением лабораторных исследований, соответствующих зарубежным и отечественным стандартам в лаборатории на сертифицированном поверенном оборудовании; достаточной сходимостью результатов, применением современных методов их обработки и интерпретации. Полученные результаты исследований апробированы на всероссийских и международных конференциях.

**Апробация результатов** диссертации проведена на 5 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 4 международных. За последние 3 года принято участие в 5 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 4 международных:

XXIV Научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Бурение» (04.04.2024, г. Донецк);

III Международная научно-практическая конференция «Прорывные технологии в разведке, разработке и добыче углеводородного сырья» (22.05-24.05.2024, г. Санкт-Петербург,);

V Международная научно-практическая конференция «Инновационные технологии в нефтегазовой отрасли (01.12-06.12.2024, г. Ставрополь);

IV Международная научно-практическая конференция «Прорывные технологии в разведке, разработке и добыче углеводородного сырья» (20.05-22.05.2025, г. Санкт-Петербург).

VI Международная научно-практическая конференция «Инновационные технологии в ТЭК (24.11-28.11.2025, г. Ставрополь).

**Личный вклад автора** заключается в анализе зарубежной и отечественной научной литературы по теме исследования ингибиторов гидратообразования, разработке состава для предотвращения гидратообразования, выполнении экспериментальных исследований, подтверждающих термодинамические и кинетические ингибирующие свойства растворов, а также в экспериментальной оценке коррозионной активности, температуры кристаллизации ингибирующих составов и их воздействия на породы продуктивного горизонта.

**Публикации.** Результаты диссертации в достаточной степени освещены в 8 печатных работах (пункты списка литературы № 5-8, 38, 67, 68, 105), в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 3 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получен 1 патент на изобретение (пункт списка литературы №49, Приложение Б).

**Структура работы.** Диссертация состоит из оглавления, введения, четырех глав с выводами по каждой из них, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 116 наименований, и 5 приложений. Диссертация изложена на 115 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков и 18 таблиц.

#### **Благодарности**

Автор выражает благодарность научному руководителю, к.т.н., доценту Буслаеву Георгию Викторовичу за неоценимую помощь при подготовке диссертации. Автор выражает глубокую благодарность д.т.н., профессору Двойникову Михаилу Владимировичу за замечания и ценные методические рекомендации. Также автор признателен к.т.н. Ламосову Михаилу Евгеньевичу и к.х.н. Камбулову Евгению Юрьевичу за консультации и интерес к исследованию.

# ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОСВОЕНИИ ГАЗОВЫХ СКВАЖИН

## 1.1 Гидратообразование в условиях газовых скважин

Газовые гидраты – твердые кристаллические клатратные соединения, в которых молекулы воды связаны с молекулами газа (метана, этана, пропана, бутана, углекислого газа и др.) [114, 70]. Внешне, как и по своим физическим свойствам, газовые гидраты похожи на лёд [105]. Гидраты образуются при контакте газа и воды, как правило, в области высоких давлений и низких температур. Техногенное гидратообразование возможно в призабойной зоне пласта (ПЗП), в стволе скважины, во внутрипромысловых коллекторах и шлейфах, в системах подготовки газа и газотранспортных системах [36, 18]. Образование гидратов – осложнение, поскольку приводит к существенному снижению пропускной способности оборудования и, в конечном итоге, возникновению газогидратных пробок и дорогостоящему простоя оборудования [4, 58].

Проблема гидратообразования в нефтегазовой отрасли традиционно связана с углеводородными газами и актуальна как на газовых, так и на нефтяных месторождениях [52, 17]. Чаще всего она возникает при освоении и исследовании скважин на северных месторождениях, таких как Ямбургское, Мессояхское, Харасавейское Уренгойское, Ковыктинское, Медвежье, Чаяндинское и т.д. [13, 23]. Постепенное истощение извлекаемых запасов газа зрелых месторождений приводит к началу промышленной разработки запасов в новых регионах [46]. Зачастую эти запасы являются трудноизвлекаемыми по ряду показателей, среди которых:

- относительно небольшие рабочие дебиты скважин [39, 20];
- низкие пластовые температуры [32];
- близость границы многолетнемёрзлых пород (ММП) [60];
- наличие аномально высоких пластовых давлений [33].

Эти факторы способствуют увеличению рисков гидратообразования при освоении месторождений. Следует отметить, что приемлемые рабочие дебиты скважин в некоторых случаях достигаются только за счёт создания высоких

депрессий на пласт, что также увеличивает вероятность образования гидратов в ПЗП [28, 19]. Обеспечение значительных дебитов может привести к прогреву ствола восходящим потоком газа, что позволяет эксплуатировать скважину в безгидратном режиме [38].

Однако на процессы гидратообразования влияет не только температура и давление, но и множество других факторов. Высокая минерализация пластовой воды снижает равновесную температуру образования гидратов [32, 26, 13]. Значительная минерализация пластовых вод характерна для вводимых в эксплуатацию месторождений Восточной Сибири. Указанный уровень минерализации смещает точку гидратообразования во всём диапазоне давлений более, чем на 20 °С [62]. Следует отметить, что образующийся гидрат не содержит солей, которые накапливаются в водном растворе [26].

От обводнённости пластов также зависит скорость возникновения газовых гидратов – с увеличением количества воды гидраты образуются быстрее [115, 10]. Дисперсность воды в системе «газ – жидкость» также влияет на скорость роста гидратов. Так, образование льда из мелких капель воды происходит медленнее и смещается в область более низких температур [54, 59, 75]. Противоположным образом сказывается на температуре гидратообразования углеводородных газов присутствие углекислого газа и сероводорода [4]. Интенсификация роста гидратов наблюдается и при усилении турбулентного режима системы «газ – жидкость» [30,26]. В работах [22, 101, 99] исследовано влияние молекулярной структуры метана. Более полная классификация факторов, влияющих на процессы гидратообразования, описана в работе [26].

При бурении скважин в зоне ММП важно определить место потенциального образования газового гидрата, для того, чтобы предотвратить возможное растепление зоны ММП и регулировать параметры бурения [24, 9]. Вскрытие продуктивных пластов в этих зонах требует тщательного подхода, особенно с точки зрения выбора промывочной жидкости.

Образование газогидратных пробок приводит к остановке плановых технологических операций и увеличению непроизводительного времени, которое

может составлять десятки часов в месяц, как следует из таблицы 1.1. [55]. В таблице 1.1 приведены сведения о закачке ингибитора на основе метанола в одну из скважин Ванкорского месторождения в течение полугода, а также сведения о времени остановок на продувку и времени ликвидации гидратных пробок. Большие относительно других скважин объёмы закачки ингибитора в данную скважину не позволяют также эффективно предотвращать гидратообразование, в результате чего наблюдаются длительные остановки скважины [32].

Таблица 1.1 – Сведения о закачке ингибитора, времени остановок на продувку и времени остановок на ликвидацию гидратных пробок на одной из скважин Ванкорского месторождения в январе-июне 2012 г. [32]

Месяц	Объём закачки ингибитора, куб. м.	Время остановок на продувку, ч	Время остановок на ликвидацию гидратных пробок, ч
январь	2,7	17,3	7,5
февраль	2,3	10	10
март	2,8	12	30,5
апрель	3,2	10,3	24
май	2,6	13,2	15
июнь	2,8	8	1
в среднем	2,7	11,8	14,7

В случае образования газовых гидратов, например – после вызова притока, применяют различные методы:

– продувку газа в атмосферу [51, 38]. Скважину предварительно закрывают и выдерживают для частичного разложения газовых гидратов за счёт теплоты вмещающих пород;

– введение в НКТ антигидратного ингибитора – химического вещества или комбинации веществ;

– промывку нагретым солевым раствором под давлением.

Тем не менее, даже при комбинированном применении разных способов устранения гидратообразования вывод скважины на устойчивую работу не гарантирован. В таких случаях осуществляют глушение скважины ингибирующей технологической жидкостью (например, раствором  $\text{CaCl}_2$  2 масс. %, или водометанольным раствором), нагнетание в пласт высококонцентрированной

технологической жидкости (например, раствора  $\text{CaCl}_2$  20-30 масс. %), а затем – повторное освоение [38]. Следует отметить, что на данном этапе освоения скважины информация о составе пластового флюида может отсутствовать, что вызывает дополнительные сложности в выборе оптимальных способов устранения последствий гидратообразования.

В настоящий момент отсутствует единая технология определения места и условий гидратообразования в системе «скважина – пласт», что существенно затрудняет своевременное предотвращение гидратных осложнений. На практике распространено совместное использование различных методов, основанных на измерении эксплуатационных параметров (дебита, давления, температуры) непосредственно на объекте. Данный подход предполагает оперативный анализ полученных данных и последующую корректировку режима работы скважины с целью вывода системы из зоны гидратообразования. Однако, как показывает практика, такой метод обладает существенным недостатком. Изменения дебита и давления, регистрируемые штатными средствами контроля, носят, как правило, запаздывающий характер и проявляются только после формирования гидратной пробки или достижения гидратными отложениями критических размеров, вызывающих сужение проходного сечения. К этому моменту ликвидация осложнений требует значительных временных и материальных затрат, а в ряде случаев — проведения специальных работ.

## **1.2 Физико-химические основы формирования газовых гидратов**

Отличие гидратной структуры от обычных химических соединений в том, что молекулы воды и молекулы газа являются координационно насыщенными соединениями, взаимодействие между которыми строится на ван-дер-ваальсовых силах [74, 11]. Между соседними молекулами воды возникают водородные связи, позволяющие им выстраиваться в геометрически упорядоченную структуру, которая становится термодинамически устойчивой при наличии молекул газа [94].

Методы исследования атомной и электронной структуры, проведенные А. Ю. Намиотом и Э. Б. Бухгалтером, позволили установить, что полости гидрата представлены многогранниками, вершины которых включают атомы кислорода, а

ребра символизируют водородные связи и могут иметь 12, 14, 15, 16 и 20 граней соответственно. Пентагональный додекаэдр (12 граней, 20 вершин) имеет угол между водородными связями –  $108^\circ$ , а вода и -ОН- содержащие системы стремятся к тетраэдрическому строению и к углу –  $109,5^\circ$ , что позволяет считать пентагональную структуру наиболее энергетически выгодной за счет минимальной разницы в  $1,5^\circ$  [30]. Большая часть газовых гидратов относятся к одному трех типов – кубическая структура I (КС-I), II (КС-II) и гексагональная структура III, все они содержат пентагональный додекаэдр.

В кубической структуре I типа элементарная ячейка состоит из 46 молекул воды и содержит шесть больших полостей и две малых, представленных пентагональными додекаэдрами. Они являются основными центрами локализации молекул газа ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). В кубической структуре II типа элементарная ячейка состоит из 136 молекул воды и содержит восемь больших полостей и шестнадцать малых [61]. Их заполняют более крупные молекулы газов: пропан, изобутан. В кубической структуре III типа элементарная ячейка состоит из 34 молекул воды и содержит одну большую полость, две средние полости и три малые. Структуры приведены на рисунке 1.1 [80].

Тип газа-гостя определяет размер и форма молекулы, для примера можно обратиться к молекуле метана  $\text{CH}_4$  и молекуле пропана  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Молекула метана может свободно помещаться в больших и малых полостях гидрата I типа в виду своего малого размера  $\sim 4,2 \text{ \AA}$ , пропан из-за большей длины имеет диаметр молекулы  $\sim 5,0 \text{ \AA}$  и уже не может находиться в полостях гидрата I типа, однако это может зависеть также от концентрации пропана в смеси [14]. Природный газ, который содержит менее 0,3% пропана, образует гидраты I типа, более 0,3% – гидраты II типа.

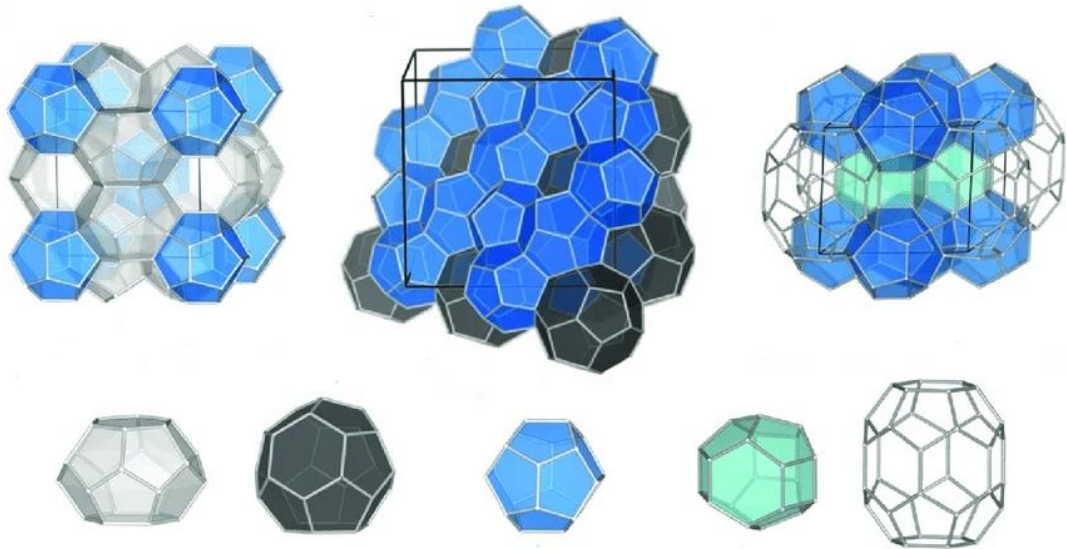


Рисунок 1.1 – Структура газового гидрата [80]

Состав природного газа включает многокомпонентную систему, включающую: метан, этан и пропан, изобутан, азот, углекислый газ и др., поэтому в системах добычи газа может наблюдаться образование гидратов смешанного типа [6] (рисунок 1.2).

Для прогнозирования осложнений, вызванных газовыми гидратами при эксплуатации скважин, необходимо дать определение механизму гидратообразования. Процесс образования гидратов аналогичен процессу кристаллизации и состоит из нескольких стадий [25, 115]:

- 1) формирование зародышей кристаллизации (нуклеация);
- 2) рост адсорбированных молекул гидрата вокруг зародышей;

Процесс образования гидратов протекает по уравнению (1.1):



где  $M$  – молекула газа, образующая газовый гидрат;

$n$  – количество молекул воды, моль;

$\Delta H$  – энтальпия образования гидратов, Дж.

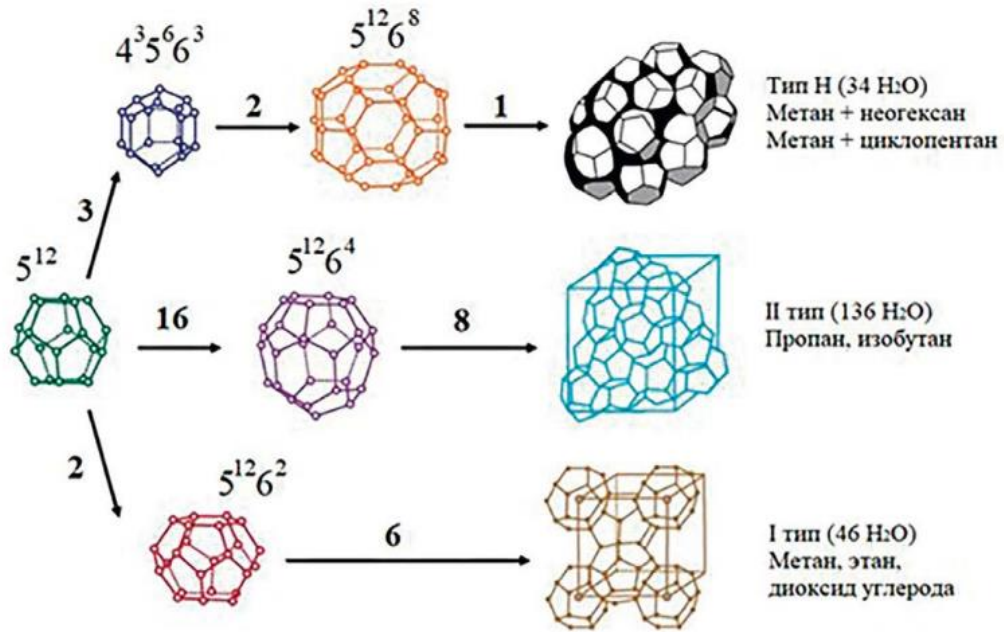


Рисунок 1.2 – Гидраты смешанного типа [6]

Реакция образования гидратов протекает с выделением тепла, которое связано с фазовыми переходами [66, 113]. Фазовые переходы обусловлены движущей силой зарождения гидрата на поверхности стенки, где тепло может легче рассеяться.

Процесс образования гидрата можно разделить на этапы зарождения и роста [93]. К механизмам, описывающим зародышеобразование гидратов (нуклеацию), относят классическую теорию зародышеобразования, гипотезу зарождения на границе раздела, гипотезу лабильного кластера, механизм образования капель [97, 107]. Для роста газового гидрата необходим запас энергии активации [76]. Энергия активации – это минимальная энергия, которой должны обладать молекулы (или другие частицы вещества), чтобы их столкновение привело к взаимодействию и образованию новых веществ. Таким образом формируются ядра необходимого размера, образующие впоследствии газовый гидрат. Образование гидрата протекает в две стадии. Первая – это стадия зародышеобразования, представляющая собой процесс, при которой происходит термодинамическое противостояние молекул. Вторая – стадия роста [112]. В этом процессе определяющую функцию выполняет время индукции, во время которого система постепенно накапливает свободную энергию, которая впоследствии расходуется на рост газового гидрата.

Экспериментальное время индукции может быть определено по температурному импульсу во время образования гидрата [95,71]. Перед началом эксперимента системе дают остыть до желаемой экспериментальной температуры и давления. В нулевой момент времени начинают перемешивание, чтобы инициировать образование гидрата. Через некоторое время гидраты начинают расти, что фиксируется по увеличению расхода газа, сопровождаемому температурным импульсом, поскольку образование гидратов является экзотермической реакцией с выделением тепловой энергии [109,106].

Образование центров кристаллизации происходит на поверхности контакта «газ – вода». Если количество зародышей формируется на поверхности, происходит образование поверхностно-пленочного гидрата, а если во всём объёме газа или воды – то объемно-диффузионного гидрата [25, 116]. В условиях скважины и призабойной зоны пласта гомогенная нуклеация (в объёме жидкости) практически не реализуется из-за высокого энергетического барьера. Формирование зародышей происходит на поверхностях раздела фаз – мольный объём воды увеличивается. В результате полости кристаллической структуры воды оказываются доступными для адсорбции ими молекул газа. Когда количество возможных молекул газа достигает их критической величины, происходит фазовый переход. Фазовые переходы первого рода количественно характеризуются величиной удельной теплоты фазового перехода, которая численно равна количеству теплоты сообщаемой единице [15]. Схематичное представление диффузионного слоя областей, окружающих гидратную фазу, приведено на рисунке 1.3 [81].

Нуклеация гидратов относится к первичному зарождению из системы воды и газа. Молекулы воды группируются вокруг молекул газа, образуя полные или неполные зародыши кристаллов [111]. Временной промежуток между достижением системой метастабильных условий и появлением первого кристалла гидратов называется временем нуклеации, или нуклеационным периодом (рисунок 1.4) [114].

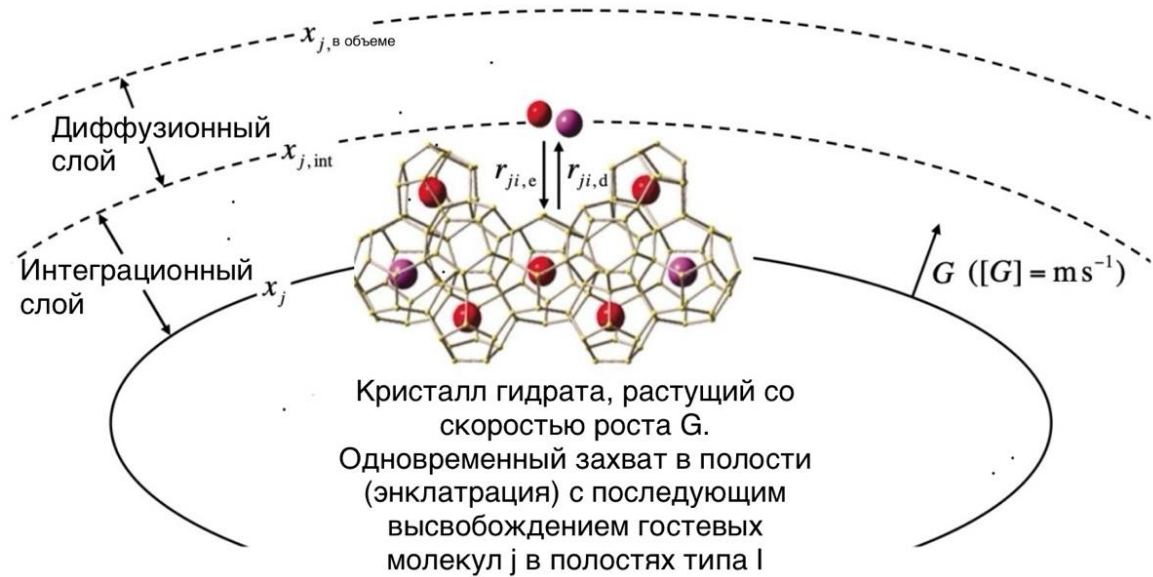


Рисунок 1.3 – Схематичное представление диффузионного слоя областей [81]

Временной промежуток между достижением системой метастабильных условий и моментом времени, когда становится возможным зафиксировать наличие твёрдых частиц, называется временем индукции, или индукционным периодом.

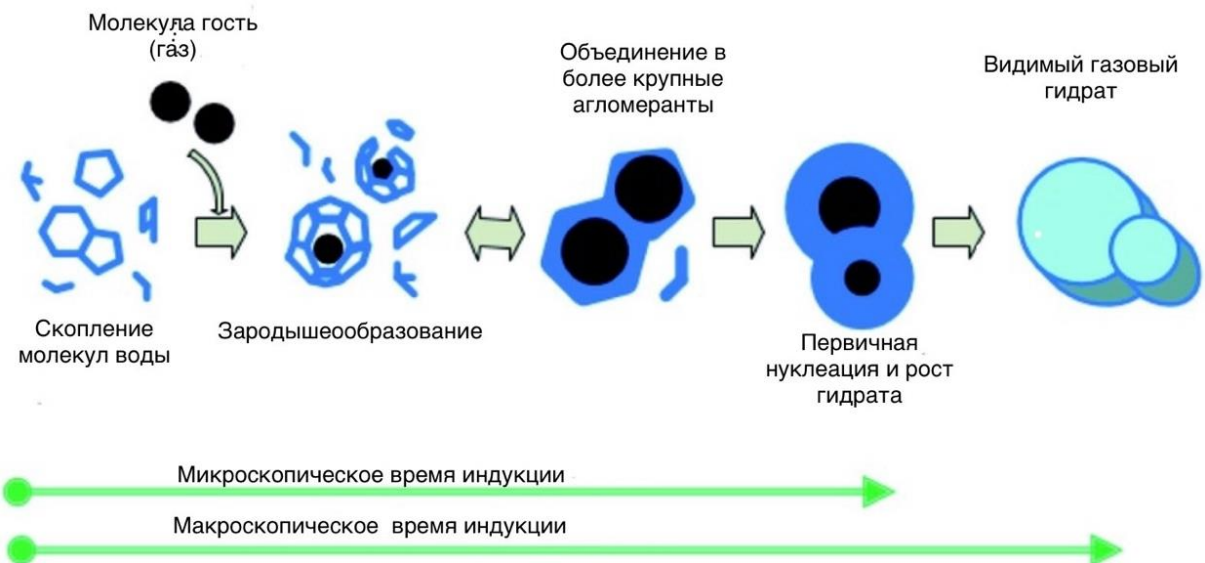


Рисунок 1.4 – Образование кристаллов гидрата [114]

Изложенные выше закономерности нуклеации, роста кристаллов и равновесного заполнения гидратных полостей, базирующиеся на статистической термодинамике (модель Ван-дер-Ваальса-Платтеу с использованием изотерм Ленгмюра), формируют теоретический фундамент для понимания условий возникновения гидратов в реальных технологических системах [103, 74].

### 1.3 Методы предотвращения гидратообразования

Способы борьбы с гидратообразованием в целом могут быть классифицированы в соответствии с таблицей 1.2 [17,21].

Таблица 1.2 – Способы борьбы с гидратообразованием [по данным автора]

Метод борьбы	Принцип действия
Химический	Ввод ингибиторов гидратообразования
Технологический	Поддержание безгидратных режимов работы скважины
Физический [40]	Тепловое воздействие
	Механическое удаление (скребкование)
	Воздействие физическими полями (акустические волны, СВЧ)

Физические методы борьбы не нашли широкого применения на практике. Метод подогрева газа для предотвращения гидратообразования находит ограниченное применение на промыслах, газосборных сетях и магистральных газопроводах [16]. Однако при освоении скважин использовать этот метод практически невозможно. Механический метод предполагает удаление уже образовавшихся гидратов, что является менее приоритетной задачей по сравнению с предупреждением их образования.

Технологические методы заключаются в контроле технологического процесса таким образом, чтобы не допустить термобарические условия гидратообразования. Однако в некоторых случаях это не представляется возможным – например, на этапах освоения и вызова притока скважины. Таким образом, наибольшее распространение получили химические методы предупреждения гидратообразования [50].

Ингибиторы гидратообразования традиционно подразделяют на термодинамические (ТИГ), кинетические (КИГ) и антиагломеранты. В настоящее время разрабатываются новые эффективные ингибиторы гидратообразования, в связи с чем целесообразно рассматривать актуализированную классификацию ингибиторов гидратообразования, представленную в Приложении А [6]. Она включает дополнительно отдельный класс ингибиторов двойного действия.

### 1.3.1 Ингибиторы термодинамического действия

ТИГ снижают активность воды в водном растворе и, в результате, изменяют равновесные условия гидратообразования [56, 102]. Примерами таких соединений являются метанол ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), моноэтиленгликоль, диэтиленгликоль. Широко применяемый на отечественных газовых и газоконденсатных месторождениях метанол достаточно эффективно смещает кривую фазового равновесия и не ухудшает фильтрационные свойства коллектора [29, 34, 7]. Однако метанол как ингибитор гидратообразования имеет ряд недостатков:

- относительное высокое давление насыщенных паров и хорошая растворимость в природном газе. Как следствие – значительные технологические потери ингибитора [43] и необходимость организации сложных и энергозатратных процессов регенерации метанола [104];

- при значительном разбавлении метанола (например, технологической жидкостью или пластовой водой) его концентрация может существенно снизиться. В работах [22, 65, 89, 31] сообщается, что при концентрации метанола до 5-10 масс. % он выступает не ингибитором, а инициатором гидратообразования;

- при смешении с высокоминерализованной пластовой водой возможны солеотложения [29];

- высокая токсичность. В отличие от этапа эксплуатации скважин, когда контакт работников с метанолом минимален за счёт закрытых технологических линий, на этапе освоения проводятся технологические операции по подаче его в НКТ и ПЗП [12];

- необходимость применения в больших дозировках приводит к необходимости организации хранения запасов и подвоза метанола. В некоторых случаях оказывается целесообразно размещение производства метанола непосредственно на месторождении [41]. Метанол в этом случае получают из синтез-газа, который, в свою очередь, может производиться методом парциального окисления природного газа [67, 64, 37].

К другим термодинамическим ингибиторам относятся этиленгликоль, хлорид натрия NaCl [90], хлорид калия KCl, хлорид кальция CaCl<sub>2</sub> [92], карбамид (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO [77].

Общим недостатком практически всех ингибиторов термодинамического действия является большой расход и связанные с этим высокие эксплуатационные затраты.

### 1.3.2 Ингибиторы кинетического действия

КИГ (поливинилпирролидон, поливинилкапролактан, VC-713 и др.) замедляют образование газовых гидратов за счёт увеличения времени нуклеации [91]. Выделяют два механизма ингибирования [56]:

- стерическое блокирование входа и заполнения полости гидрата метаном и другими неполярными растворёнными веществами.

- адсорбция боковых групп ингибитора с помощью водородных связей на поверхности кристалла гидрата, что приводит к разрастанию кристалла между нитями полимера (кинетического ингибитора) с малым радиусом кривизны кристалла.

Среди КИГ наиболее часто применяется поливинилпирролидон (ПВП), гидрофильный полимер с общей формулой (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub> [85]. ПВП – классический кинетический ингибитор. Он относится к типу виниловых полимеров (-CH=CH<sub>2</sub>), содержащих лактамный цикл. В присутствии воды преобладают гидрофильные свойства ПВП [53]. К виниловым полимерам относятся также поливинилпиперидон, поливинилкапролактан, винилпирролидон, винилкапролактан и т.д. Ингибирующие растворы на основе ПВП исследовались в работах [92, 96, 68].

Также выделяют гибридные полимеры, с химической точки зрения, представляющие собой полимеры с трехмерной структурой, содержащие большое количество концевых функциональных групп. В отдельную категорию иногда выделяют КИГ с улучшенными экологическими характеристиками, так называемые «зелёные» ингибиторы. К ним относят привитые полимеры, полиэфирные ионные жидкости, растворы полисахаридов [8, 31, 41]. В некоторых

странах мира к биоразлагаемости КИГ предъявляются повышенные требования [47].

Известны экспериментальные исследования по определению эффективности КИГ последовательным и постоянным охлаждением системы, включающей метан для следующих веществ: ПВП, бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ), бромида додецилтриметиламмония (ДТАБ), додецилсульфата натрия (ДСН), серина, поливинилового спирта (ПВС), L-аспаргиновой кислоты, фенилаланина и этанола [69]. Полученные данные по кинетике гидратообразования в растворах представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Результаты исследований влияния КИГ на индукционный период [69]

Вещество	Постоянное охлаждение		Время посл. охлаждения Минуты	Время охлаждения с постоянной скоростью Минуты
	T, °C	Переохлаждение		
вода	6,86	1,69	531,75	146,60
ПВП	3,54	5,01	1510,00	242,00
ЦТАБ	6,22	2,33	640,67	46,00
ДТАБ	6,33	2,22	661,87	5,43
ДСН	6,50	2,05	561,75	20,00
Серин	7,36	1,19	254,20	6,50
ПВС	6,99	1,56	220,00	7,00
Аспаргиновая кислота	5,53	3,03	781,00	–
Фенилаланин	6,42	2,13	515,00	–
Этанол	3,61	4,94	1005,50	–

К другим КИГ относят полиалкилоксазолины, полималеимиды, сополимеры малеиновой кислоты, полиаспартамиды, полиаллиламида.

Применение КИГ является перспективным направлением в области ингибирования гидратообразования. КИГ можно применять на месторождениях с аномально высокими пластовыми давлениями, при наличии ММП, а также на морских месторождениях.

В классификации КИГ, в соответствии с таблицей в Приложении В, предлагается выделить природные ингибиторы, присутствующие в многофазном

потоке: асфальтены и парафины. Механизм ингибирования асфальтенов и парафинов – кинетический [88].

### **1.3.3 Антиагломеранты**

Антиагломеранты – это поверхностно-активные вещества, которые не препятствуют образованию гидратов, но снижают адгезию кристаллов, мешая их агломерации и формированию больших гидратных масс [23, 73, 110, 108]. К ним относят четвертичные аммонийные соли (коммерчески доступные антиагломеранты), а также фосфониевые соли, додецилсульфонат натрия, метил- и этилсиликонаты натрия, кокамидопропил диметиламина и др. [47].

### **1.3.4 Ингибиторы двойного действия**

К ингибиторам двойного действия относятся четвертичные соли аммония [87, 100], аминокислоты, ионогенные ПАВ, проявляющие как термодинамические, так и кинетические свойства, что было установлено посредством экспериментального изучения веществ, содержащих аммониевую группу в своём составе [84, 78, 86].

## **1.4 Теоретические основы механизма действия азотсодержащих ингибиторов**

В диссертационной работе теоретическое исследование сфокусировано на возможности применения солей на основе катионов аммония в качестве основы ингибирующих технологических жидкостей. Влияние давления на процесс гидратации зависит от типа, природы происхождения и механизма взаимодействия ионов с водой. В исследовании [83] оценивается влияние одновалентных катионов на межфазное натяжение в растворах солей, в частности в растворе хлорида аммония, натрия, калия и лития. Было установлено, что ионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  разрушают упорядоченную структуру молекул воды, ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  напротив, показали минимальное воздействие. В [42] было высказано предположение о том, что гидратация сферически несимметричных ионов уменьшается. Примером такого соединения является ион  $\text{NH}_4^+$ , имеющий структуру, аналогичную молекуле наиболее распространенного газа гидратообразователя – метана, имеющего тетраэдрическую основу. Однако ион  $\text{NH}_4^+$  образует водородные связи с молекулами воды, поэтому гидратация этого иона уменьшается с возрастанием

давления [100, 98, 8]. Экспериментально было установлено, что плотность растворов NaCl и KCl повышается при увеличении давления, и уменьшается при действии растворов NH<sub>4</sub>Cl. Это явление в первую очередь объясняется тем, что, несмотря на преобладание одновалентных катионов в ряду исследуемых ингибиторов, применяемых в качестве технологических жидкостей при освоении скважин и имеющих строгое ограничение по плотности, действующая концентрация при зафиксированном значении плотности будет различна. Для обоснования эффективности ингибитора на основе ионного раствора следует ввести понятие ионной силы. Физико-химические свойства растворов формируются на основе составляющих их ионов, которые появляются в результате процесса диссоциации [80, 63]. Рассмотрим подробнее ионные растворы на примере хлоридов аммония и натрия. Уравнение диссоциации хлорида аммония записывается в соответствии с формулой (1.2):



В процессе сольватации происходит образование положительно заряженного катиона аммония NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и отрицательного хлорид-аниона Cl<sup>-</sup>. Для одновалентного иона ионная сила рассчитывается по формуле (1.3):

$$I = 0,5 \sum C_i \cdot z_i^2, \quad (1.3)$$

где  $C_i$  – молярная концентрация раствора, моль/л;

$z_i$  – заряд иона.

Уравнение диссоциации хлорида натрия записывается в соответствии с формулой (1.4):



При одинаковой молярной концентрации ионная сила для обоих растворов будет одинакова по причине того, что она строго зависит от заряда каждого иона, однако в таком случае плотность ионных растворов будет существенно отличаться в сторону большей плотности хлорида натрия. Для более концентрированных растворов для расчета ионной силы используется второе приближение Дебая-

Хюккеля, которое учитывает размер ионов, но не обращается к природе растворённого вещества.

Для обоснования принципа действия ионных растворов на основе катиона  $\text{NH}_4^+$  следует рассмотреть особенности его формирования, который строится на основании донорно-акцепторного механизма, в котором аммиак  $\text{NH}_3$  выступает в роли донора, водород – акцептором. Катион аммония имеет эффективный ионный радиус – 1,48 Å. В хлориде аммония каждый ион аммония окружен восемью ионами, расположенными в вершинах куба, он образует одновременно водородные связи с четырьмя галогенами, находящимися в вершинах тетраэдра. Образование водородной связи обязано ничтожно малому размеру положительно поляризованного атома водорода и его способности глубоко внедряться в электронную оболочку соседнего отрицательно поляризованного атома (рисунок 1.5).

Неподелённая  
электронная пара

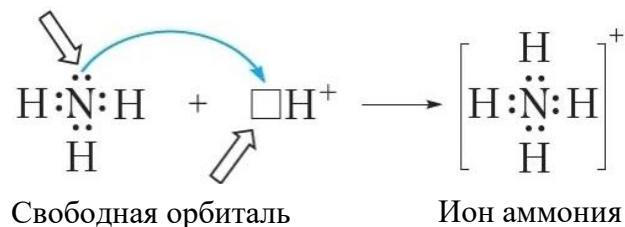


Рисунок 1.5 – Механизм образования катиона аммония [82]

Катион  $\text{NH}_4^+$  обладает исключительным механизмом действия, сочетая свойства иона и молекулы с донорными Н-связями. Катион натрия, как и других металлов, предполагает совершенно иной механизм действия. Ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  взаимодействуют с диполями молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (рисунок 1.6). Образуются ионно-дипольные связи, ионы  $\text{Na}^+$  гидратируются, к ним притягиваются отрицательные заряды  $\text{O}^{2-}$ , повернутые к иону натрия, так как положительные ионы притягиваются к отрицательным, ионы  $\text{Cl}^-$  в свою очередь притягивают к себе положительные ионы  $\text{H}^+$ . Расстояние между молекулами воды в результате такого взаимодействия

уменьшается, заставляя ионы выстраиваться плотнее, следовательно, сокращается объем и увеличивается плотность раствора.

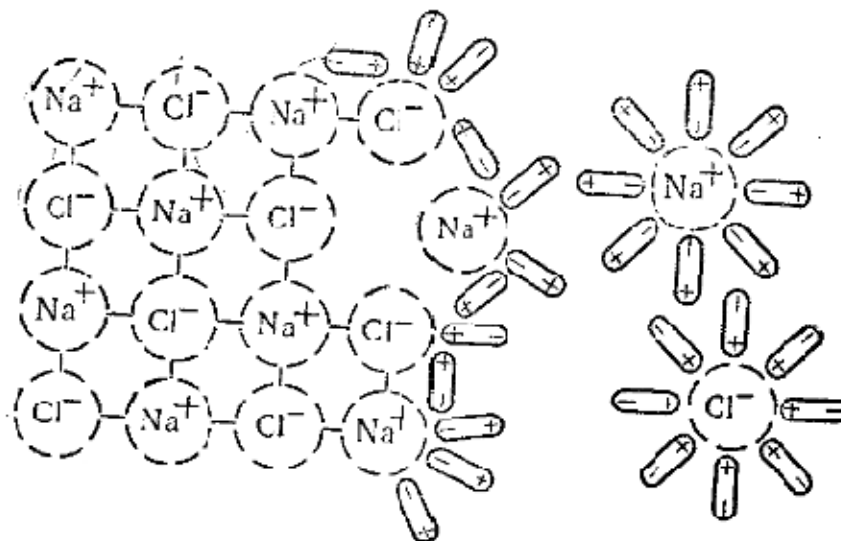


Рисунок 1.6 – Схема процесса диссоциации хлорида натрия в растворе [83]

Подводя итог можно сделать вывод о том, что катион аммония относится к типу веществ – «высаливателей», укрепляющих водородную сетку воды, делая ее менее доступной для гидратообразования. Хлорид аммония способен эффективно связывать воду через водородные связи и может лучше препятствовать гидратообразованию.

Кроме того, ингибирующий эффект зависит от количества ионов, продиссоциировавших на единицу массы. Раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при плотности технологической жидкости  $1050 \text{ кг/м}^3$ , применяемой в процессе освоения скважин, содержит почти в 3 раза больше ионов на литр, чем раствор  $\text{NaCl}$  аналогичной плотности, что повышает его эффективность в борьбе с гидратообразованием.

### 1.5 Выводы к главе 1

В первой главе проанализирована проблема образования газовых гидратов при освоении скважин. Особенно актуальна проблема при первичном вызове притока и при последующих испытаниях скважины, когда, с одной стороны, не установлены зоны возможного образования газовых гидратов, нестабильны протекающие в скважине тепловые и массообменные процессы, а с другой стороны

– ограничены способы доставки ингибирующих технологических жидкостей в опасные с точки зрения гидратообразования зоны.

Установлено, что применяемый на отечественных месторождениях метанол имеет ряд недостатков, и актуальной научно-технической задачей является разработка новых составов, обладающих, в том числе, не только термодинамическим, но и кинетическим ингибирующим действием.

Приведены физико-химические основы образования газовых гидратов, позволяющие обосновать принципы поиска новых механизмов борьбы с ними, классификация и механизмы действия ингибиторов на российских месторождениях.

Также теоретически обосновано, что аммоний, являясь одновременно и донором водородных связей, и положительно заряженным катионом, укрепляет водородную сетку воды, делая её менее доступной для гидратообразования. Вокруг катиона аммония возникает гидратная оболочка, а для возникновения гидрата нужна свободная вода. Показано, что раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при плотности технологической жидкости  $1050 \text{ кг/м}^3$ , применяемой в процессе освоения скважин, содержит почти в 3 раза больше ионов на литр, чем раствор  $\text{NaCl}$  аналогичной плотности, в связи с чем обладает превосходящей ингибирующей гидратообразование способностью.

## ГЛАВА 2 МЕТОДИКА И МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ИНГИБИТОРОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

### 2.1 Исследуемые ингибиторы и их водные растворы

В соответствии с выводами, сделанными в главе 1, особое внимание в исследовании уделяется ионному раствору, включающему катионы аммония. С одной стороны, это обусловлено особенностями структуры аммониевых солей с точки зрения способности связывания молекул воды. С другой стороны – соли широко применяются при бурении и освоении скважин в качестве технологических жидкостей и буферных растворов. В рамках данной работы исследовались растворы на основе хлорида и тиоцианата аммония, карбамида, хлоридов калия и натрия, система «метан – вода» без ингибиторов гидратообразования, а также растворы, дополнительно включающие низкодозируемые добавки (в том числе КИГ). Ингибирующие составы приготавливались из химических веществ, чистота и фирма-производитель которых указаны в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Фирма-производитель и чистота химических веществ для приготовления ингибирующих составов (по данным автора)

Вещество	Обозначение	Чистота	Производитель
Хлорид аммония	$\text{NH}_4\text{Cl}$	99,99	BASF
Хлорид калия	$\text{KCl}$	99,99	Химпром-М
Хлорид натрия	$\text{NaCl}$	99,99	Ленреактив
Поливинилпирролидон	ПВП	99,99	Aladdin Reagent Co
Тиоцианат аммония	$\text{NH}_4\text{SCN}$	98,99	Acros Organics
Карбамид	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	99,99	Газпром Нефтехим Салават
Полигексаметиленгуанидин хлорид	ПГМГ	99,00	НПО «Термодинамика»
Карбоксиметилцеллюлоза	КМЦ (тех., степень полимеризации - 570	99,5	Ленреактив

В таблице 2.2 приведены краткое описание и физико-химические свойства веществ, рассматриваемых в качестве компонентов ингибирующих технологических жидкостей.

Концентрации ингибиторов рассчитывались исходя из параметра – плотности технологической жидкости, равной  $1050 \text{ кг/м}^3$ . Концентрации исследуемых ингибирующих составов приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Исследуемые ингибиторы и их концентрации в водном растворе (по данным автора)

Ингибитор	Концентрация ингибитора, %
–	0
KCl	8,0
NaCl	7,2
NH <sub>4</sub> Cl	18,8
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	16,5
NH <sub>4</sub> SCN	20
NH <sub>4</sub> Cl / ПВП	18,8 / 1
NH <sub>4</sub> Cl / ПВП / КМЦ / ПГМГ	19,7 / 1 / 2,15 / 0,5

Разработанный в рамках диссертационного исследования ингибирующий состав включает в себя NH<sub>4</sub>Cl, ПВП, КМЦ, ПГМГ и техническую воду [49, Приложение Д]. NH<sub>4</sub>Cl обеспечивает требуемую плотность ( $1050 \text{ кг/м}^3$ ) и является термодинамическим ингибитором, сдвигающим равновесную кривую гидратообразования в область более низких температур. ПВП – классический кинетический ингибитор, адсорбирующийся на поверхности растущих кристаллов гидрата и замедляющий их рост. В присутствии солей (NH<sub>4</sub>Cl) его эффективность возрастает. КМЦ – водорастворимый полимер, повышающий вязкость, что улучшает реологические характеристики. Кроме того, КМЦ может дополнительно замедлять гидратообразование за счёт водородных связей с молекулами воды.

Методика приготовления ингибирующих составов на примере водного раствора NH<sub>4</sub>Cl / ПВП / КМЦ / ПГМГ с заданной плотностью  $1050 \text{ кг/м}^3$ :

1. Предварительный расчет концентрации соли, необходимой для приготовления раствора заданной плотности.
2. Взвешивание навески образца соли и необходимого объема воды, смешение компонентов.
3. Отбор необходимой массы ПВП и КМЦ в сухом виде. Перемешивание ПВП и КМЦ в химическом стакане, затворение смеси небольшим количеством теплой воды.

4. Добавление в заранее приготовленную жидкость на основе хлорида аммония, взбалтывание. В качестве тары используются специализированные банки для реактивов с навинчивающейся крышкой.

5. Замер плотности на приборе Mettler Toledo.

## 2.2 Комплекс лабораторного оборудования

Экспериментальные исследования проводились на базе Горного университета в лаборатории освоения газовых и газоконденсатных скважин (рисунок 2.1).

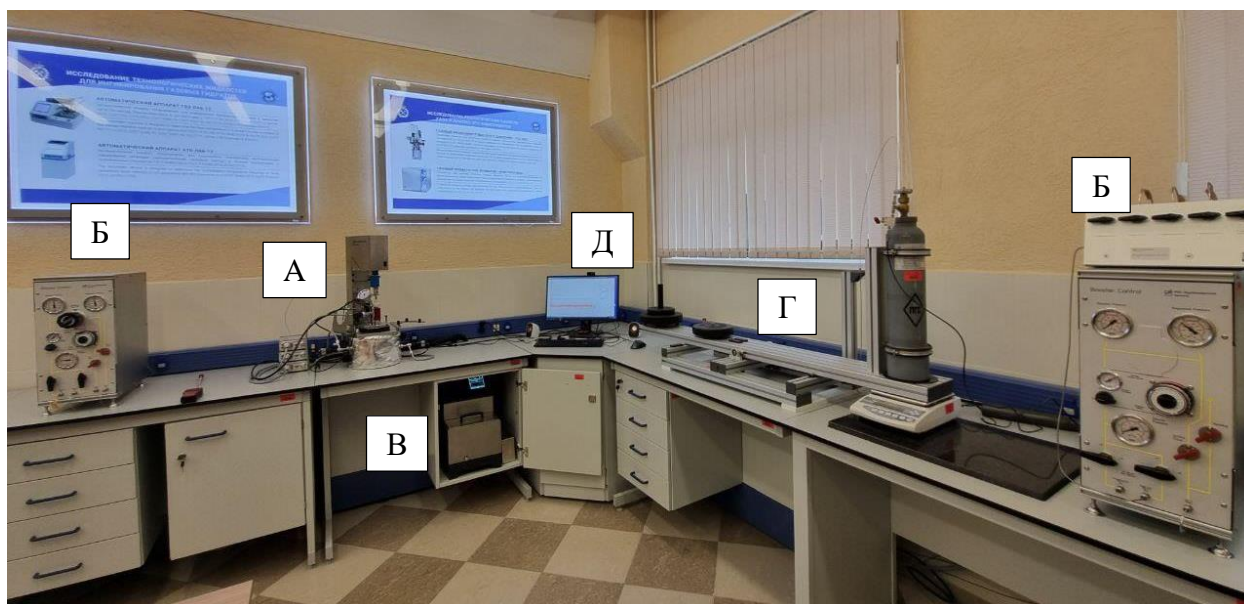


Рисунок 2.1 – Оборудование лаборатории: А – автоклав с верхнеприводной мешалкой; Б – газовые бустеры с максимальным давлением; В – термостат; Г – система приготовления модельного газа; Д – персональный компьютер (фото автора)

Основной установкой является реактор-автоклав Gas Hydrate Autoclave GHA 350 с верхнеприводной роторной мешалкой, позволяющий проводить исследования образования гидратов при температурах от  $-10$  до  $60$  °С и давлении до 35 МПа [105]. Также в состав экспериментальной установки входит система подготовки модельного газа, газовые бустеры с максимальным давлением 15 и 40 МПа, термостат Huber Ministat 240.

Основные технические характеристики автоклава (рисунок 2.2) приведены в таблице 2.3. Автоклав оснащён видео- и фотокамерой, фотографии процесса разложения гидрата в камере автоклава представлены в Приложении Г.



Рисунок 2.2 – Автоклав высокого давления

Таблица 2.3 – Основные технические характеристики автоклава [по данным автора]

Характеристика	Значение
Диапазон измерений температуры	-10...+60 °С
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений температуры	± 0,1 °С
Диапазон измерений избыточного давления	0...35 МПа
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений избыточного давления	± 0,5 МПа
Объем камеры автоклава	450 см <sup>3</sup>

Плотность измерялась на плотноте Metler Toledo, через шприц происходила загрузка образца исследуемой жидкости, и производился замер плотности в кг/м<sup>3</sup>.

Для определения степени линейной деформации горной породы использовался тестер линейного набухания Fann 2100 (рисунок 2.3, а). Приготовление образцов-таблеток для исследования набухающей способности производилось при помощи гидравлического компактора, представленного на рисунке 2.3, б.

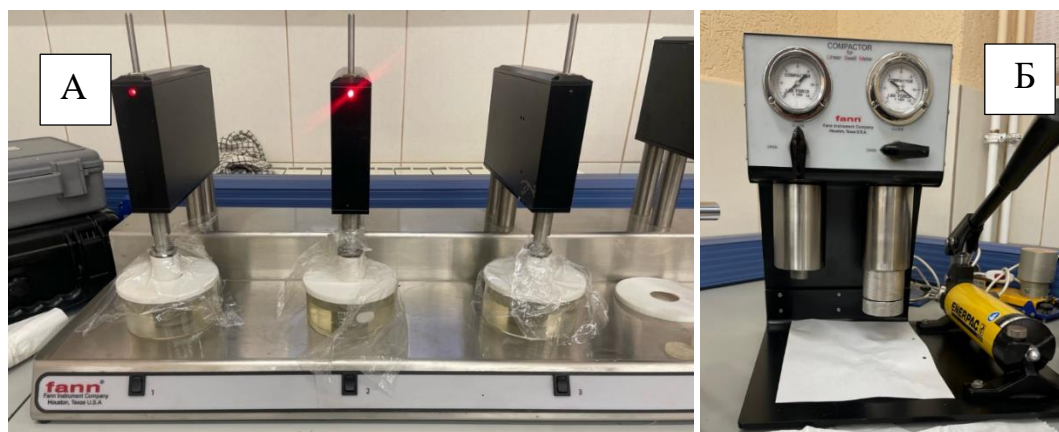


Рисунок 2.3 – а) тестер линейного набухания Fann 2100; б) гидравлический компактор (фото автора)

Определение реологических параметров растворов осуществлялось с помощью ротационного вискозиметра Fann (рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Ротационный вискозиметр Fann (фото автора)

Определялась пластическая вязкость (ПВ), статическое напряжение сдвига, динамическое напряжение сдвига (ДНС). Методика испытания включала измерение углов закручивания пружины вискозиметра при различных скоростях вращения.

### 2.3 Методика определения термодинамических свойств ингибиторов

Газ из баллона закачивался в автоклав до достижения начального давления эксперимента  $P_{нач}$ . С помощью криостата температура внутри реактора доводилась до 20 °С. С помощью дросселя давление внутри реактора снижалось до

необходимого значения – с каждым веществом было последовательно выполнено несколько экспериментом с постепенным уменьшением начального давления  $P_{нач}$ . Затем включалась мешалка с частотой вращения рабочего органа 150 об/мин. Задавалась программа на снижение температуры. Производилось кратковременное увеличение скорости вращения рабочего органа мешалки до 800 об/мин в течение 5-6 секунд. При этом происходило «схватывание» гидрата, температура быстро увеличивалась, а давление начинало уменьшаться. Затем скорость рабочего органа мешалки возвращалась на уровень 150 об/мин. Задавалась программа на увеличение температуры с постоянной скоростью 0,5 °С/мин, однако в течение некоторого времени образование гидрата продолжалось – давление продолжало снижаться (рисунок 2.5). Начало увеличения давления в системе означало высвобождение метана. С некоторого момента давление в реакторе прекращало быстрый рост и начинало увеличиваться относительно медленно – данное увеличение обусловлено только ростом температуры в термодинамической системе (конец разложения гидрата).

На рисунке 2.5 в качестве примера показано изменение давления и температуры в реакторе при образовании и разложении гидрата метана в присутствии 18,8% масс. хлорида аммония. Газовый гидрат разложился при давлении 7,67 МПа и температуре 6,8 °С.

Эксперименты с каждым составом проводились для других начальных давлений, и в результате каждого эксперимента определялась точка разложения гидрата метана. По совокупности точек разложения гидрата для каждого состава были построены кривые фазового равновесия газового гидрата, приведённые в главе 3.

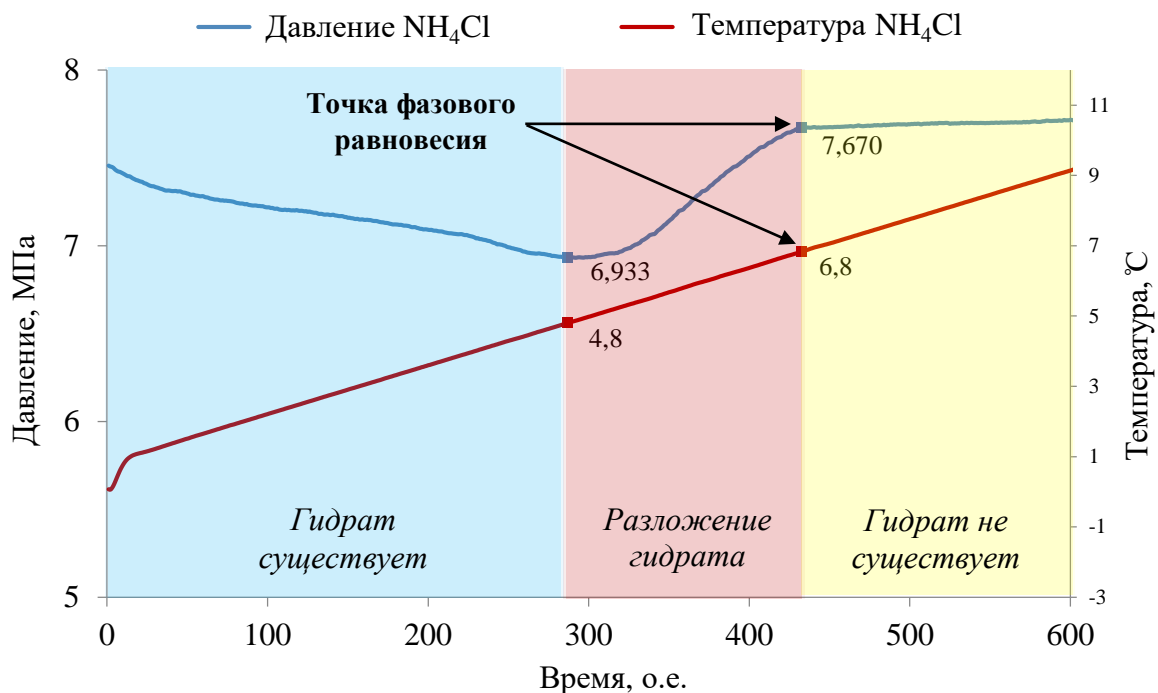


Рисунок 2.5 – Изменение давления (верхняя кривая) и температуры (нижняя кривая) в реакторе в эксперименте по разложению гидрата метана в присутствии 18,8 масс. % хлорида аммония (составлено автором)

## 2.4 Методика определения кинетических свойств ингибиторов

### 2.4.1 Определение индукционного периода гидратообразования при фиксированной температуре переохлаждения

Газ из баллона закачивался в автоклав до достижения начального давления эксперимента  $P_{нач}$ . Для начального давления  $P_{нач}$  определялась по кривой фазового равновесия в системе «метан – вода – ингибитор» температура фазового равновесия для давления  $P_{нач}$ , после чего с помощью криостата (путём быстрого изменения температуры на 5-7 °C / час) устанавливалась температура на 4 °C ниже неё. Включалась мешалка с частотой вращения рабочего органа 100 об/мин.

Определялся индукционный период (время индукции) – продолжительность интервала времени от достижения термобарических условий для возникновения гидрата до фиксируемого начала его образования.

На рисунке 2.6 показаны графики изменения давления и температуры от времени в эксперименте по образованию гидрата. Процесс образования гидратов сопровождается быстрым снижением давления и небольшим скачком температуры

вверх в начале гидратообразования, что объясняется эндотермическим характером процесса.

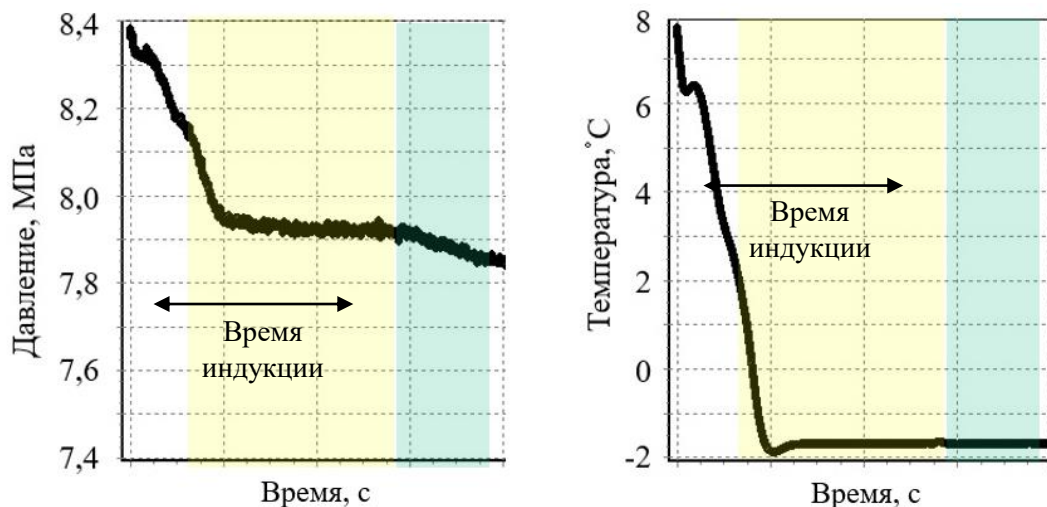


Рисунок 2.6 – Изменение давления и температуры в реакторе в эксперименте по образованию гидрата метана [составлено автором]

С каждым веществом было последовательно выполнено несколько экспериментов с постепенным уменьшением начального давления.

Следует отметить, что общепринятое значение температуры переохлаждения, при которой определялся бы индукционный период, отсутствует. При исследовании ингибирующих свойств в части кинетики гидратообразования следует соблюдать единообразие для возможности корректного сравнения свойств разных растворов ингибиторов и, при рассмотрении практических задач, учитывать условия и технологические особенности работы системы.

#### 2.4.2 Определение индукционного периода гидратообразования и максимальной температуры переохлаждения при постоянном снижении температуры

Газ из баллона закачивался в автоклав до достижения начального давления эксперимента  $P_{нач}$ . Для начального давления  $P_{нач}$  определялась по кривой фазового равновесия в системе «метан – вода – ингибитор» температура фазового равновесия для давления  $P_{нач}$ , после чего с помощью криостата устанавливалась температура на 2-3 °C выше неё. Задавалась программа на снижение температуры со скоростью 0,5° C / час. Включалась мешалка с частотой вращения рабочего органа 100 об/мин.

За начало образования гидратов принимался момент времени, когда происходил скачок температуры вверх, и после которого происходило быстрое снижение давления в реакторе (рисунок 2.7).

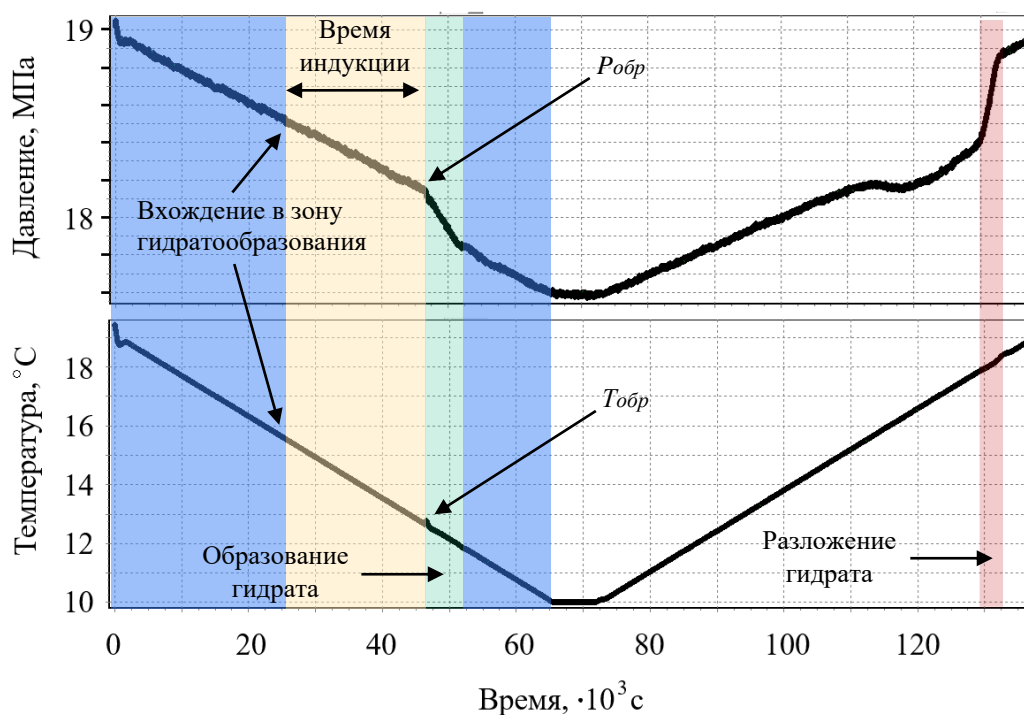


Рисунок 2.7 – Изменение давления и температуры в реакторе в эксперименте по образованию гидрата метана (составлено автором)

Фиксировались температура и давление начала образования гидрата  $T_{обр}$  и  $P_{обр}$ . Для давления  $P_{обр}$  по кривой фазового равновесия определялась температура фазового равновесия  $T_f$ . Определялась максимальная температура переохлаждения для данного начального давления в системе по формуле (2.1):

$$T_{\text{переохл. макс.}} = T_f - T_{обр} \quad (2.1)$$

Также определялось время индукции гидратообразования.

С каждым веществом было последовательно выполнено несколько экспериментов с постепенным уменьшением начального давления.

## 2.5 Методика проведения исследования линейной деформации образцов породы

1. Шлам Парфёновского горизонта взвешивался на весах, после чего образец массой 20 г помещался в ячейку гидравлического компактора (ячейку высокого давления 70 МПа) на 3 часа (рисунок 2.8).



Рисунок 2.8 – Приготовление таблеток диаметром 30 мм и высотой 13 мм  
(фото автора)

2. Полученные таблетки (рисунок 2.9) помещались в отсеки тестера линейного набухания, предварительно наполненные исследуемыми составами.



Рисунок 2.9 – Образцы после компактора (фото автора)

3. Тестер осуществлял измерение абсолютной и относительной деформации каждой таблетки в течение 48 ч.

## 2.6 Методика проведения исследований коррозионной активности составов

Для оценки коррозионных свойств составов осуществлялась оценка массовых потерь металлических пластин, изготовленных из одного материала, в результате выдержки в исследуемых растворах в соответствии со следующим алгоритмом:

1. Пластинки из углеродистой стали 20 обезжиривались ацетоном, промывались дистиллированной водой и просушивались фильтровальной бумагой.

2. Пластинки взвешивались на аналитических весах с точностью  $\pm 0,1$  мг. Штангенциркулем определялись геометрические размеры каждой пластинки. По формуле (2.2) рассчитывалась суммарная площадь поверхности:

$$S = 2 \cdot (l \cdot w + l \cdot h + w \cdot h), \quad (2.2)$$

где  $l$  – длина пластинки, м;

$w$  – ширина пластинки, м;

$h$  – толщина пластинки, м.

3. Приготавливался исследуемый раствор;

4. Пластинки погружались в ёмкости с раствором таким образом, чтобы они не касались стенок и дна, подвешенными на нитях по ГОСТ Р 9.905-2007 (рисунок 2.10) при 20 °С.



Рисунок 2.10 – Подготовка пластинок к эксперименту на определение коррозионной активности ингибирующего состава (фото автора)

5. Через 24 часа пластинки извлекались из ёмкостей, очищались от продуктов коррозии, промывались дистиллированной водой, ацетоном и высушивались в эксикаторе, на дне которого был насыпан осушитель – хлорид кальция (рисунок 2.11).

6. Осуществлялось контрольное взвешивание на весах для определения потери массы  $\Delta m$  по формуле (2.3):

$$\Delta m = m_0 - m_1, \quad (2.3)$$

где  $m_0$  и  $m_1$  – масса образца до и после эксперимента соответственно, кг.

7. Скорость коррозии оценивалась по формуле (2.4):

$$v_m = \frac{\Delta m}{S \cdot t}, \quad (2.4)$$

где  $t$  – время эксперимента, 24 ч.



Рисунок 2.11 – Сушка пластинок в эксикаторе (фото автора)

## **2.7 Методика определения температуры кристаллизации растворов ингибиторов**

Температура кристаллизации солевой фазы ингибиторов определялась в соответствии со следующим алгоритмом.

1. Исследуемый ингибитор помещали в стеклянную пробирку с термопарой для фиксации температуры и металлической палочкой для постоянного перемешивания состава и создания гетерогенного контакта среды (рисунок 2.12).



Рисунок 2.12 – Пробирка с термопарой и измерительным преобразователем (фото автора)

2. Пробирку с образцом устанавливали в охлаждающую рубашку криостата.

3. Охлаждение системы осуществляли с постоянной скоростью. Температуру ингибитора непрерывно фиксировали с помощью программного обеспечения «Thermochart».

За температуру кристаллизации принимали значение, соответствующее резкому скачку температуры на термограмме (экзотермический эффект), вызванному началом фазового перехода и выделением скрытой теплоты кристаллизации.

## **2.8 Выводы к главе 2**

Во 2 главе представлены методики экспериментальных исследований свойств ингибиторов гидратообразования. Показано лабораторное оборудование, позволяющее исследовать ингибирующую способность составов в части термодинамики и кинетики гидратообразования, определять реологические свойства технологических жидкостей, оценивать их воздействие на фильтрационно-емкостные свойства пород-коллекторов продуктивного горизонта, а также определять их коррозионную активность.

Исследование строится вокруг комплексной оценки свойств ингибирующих составов. Методика определения термодинамических свойств ингибиторов основана на измерении равновесных параметров разложения гидратов. Определение точек разложения гидратов метана при различном начальном давлении позволяет построить кривые фазового равновесия газового гидрата в присутствии различных ингибиторов. Их анализ даёт возможность сравнить термодинамический эффект ингибиторов, то есть величину сдвига равновесных условий гидратообразования.

Способность замедлять образование гидрата, то есть эффективность кинетического механизма действия, определялась для составов, продемонстрировавших лучшие термодинамические ингибирующие свойства. Методика основана на определении времени индукции – интервала от достижения термодинамически благоприятных условий до момента начала гидратообразования, а также температуры максимального переохлаждения.

Для оценки возможности практического применения рассматриваемых ингибирующих составов использованы методики определения коррозионной активности и температуры кристаллизации ингибиторов, что особенно важно с учётом суровых климатических условий и необходимости транспортирования и хранения технологических жидкостей. Также представлена методика оценки воздействия технологических жидкостей на фильтрационно-емкостные свойства пород-коллекторов.

Результаты экспериментальных исследований, выполненных в соответствии с представленными методиками, отражены в главе 3 диссертации.

## ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ИНГИБИТОРОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

### 3.1 Построение кривых фазового равновесия гидратов метана

Исследования термодинамических свойств ингибиторов проводились в соответствии с методикой, изложенной в разделе 2.3. Сначала строились кривые разложения газового гидрата в присутствии ингибирующих составов №1-6 из таблицы 2.2. На рисунке 3.1 показана кривая разложения для хлорида аммония, построенная с момента начала разложения [5].

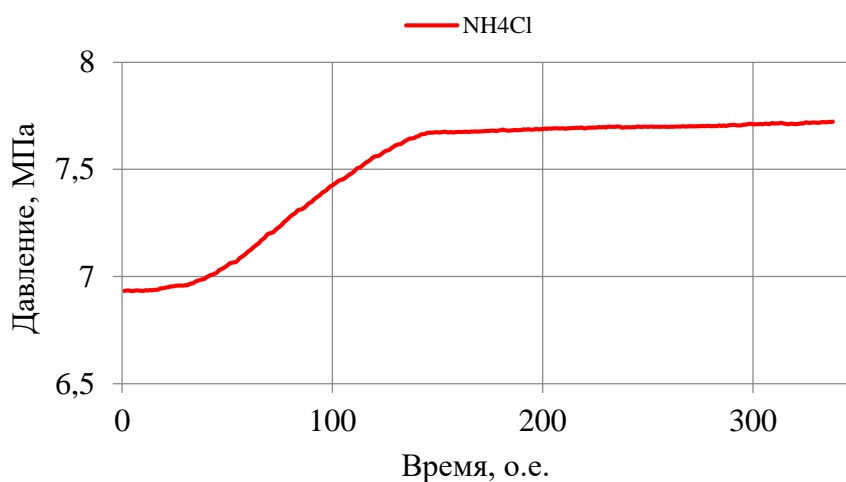


Рисунок 3.1 – Кривые разложения газового гидрата в присутствии различных ингибиторов (составлено автором)

В результате каждого эксперимента получалась точка полного разложения гидрата. Совокупность таких точек разложения для каждого вещества позволила построить кривые фазового равновесия газовых гидратов в присутствии различных ингибиторов. На рисунке 3.2 показаны кривые фазового равновесия газового гидрата для составов с хлоридами аммония, калия, натрия, а также для системы без ингибитора. В последнем случае в качестве среды гидратообразования выступала вода с плотностью 1000 кг/м<sup>3</sup>.

Среди NH<sub>4</sub>Cl, KCl, NaCl лучшие свойства термодинамического ингибирования для заданной плотности показал раствор хлорида аммония, который при давлениях выше 20 МПа снижает температуру гидратообразования более, чем на 8 °С. Это объясняется относительно высокой концентрацией ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> для раствора с плотностью 1050 кг/м<sup>3</sup>, массовая концентрация NH<sub>4</sub>Cl при

этом составляет 18,8 масс. %. Так, для хлорида натрия концентрация NaCl при 20 °С должна составлять около 7,2 масс. %, а для KCl – 8 масс. % [27].

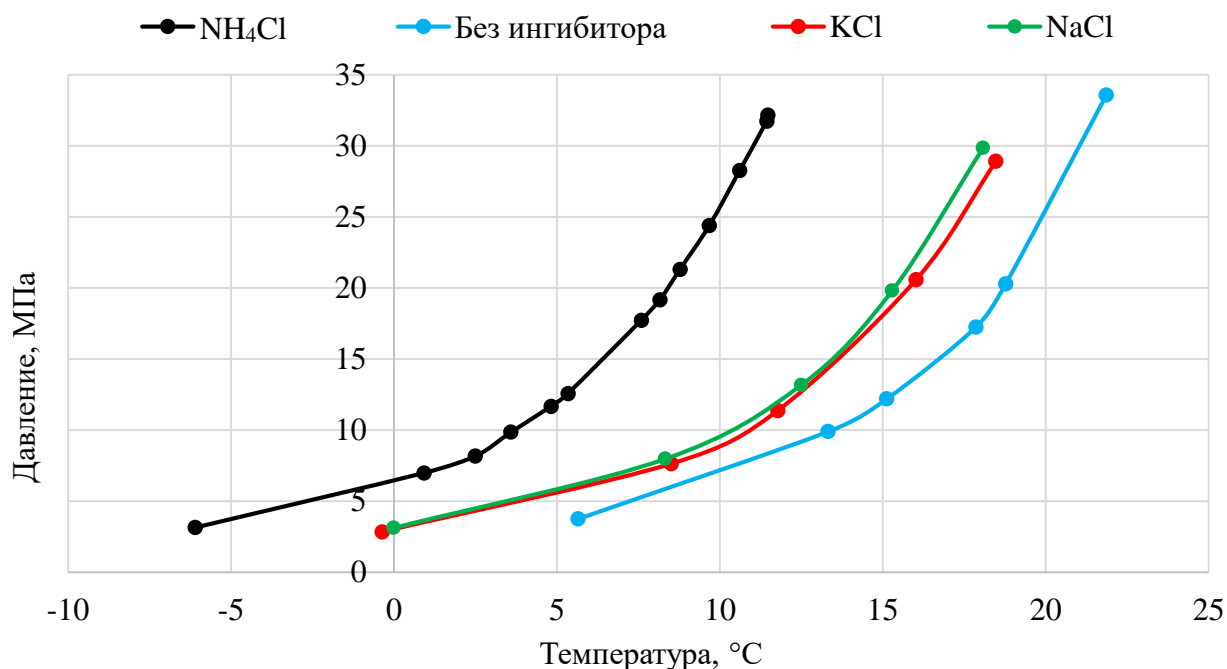


Рисунок 3.2 – Кривые равновесия газового гидрата для составов с хлоридами аммония, калия, натрия и для состава без ингибитора (составлено автором)

Также были построены кривые фазового равновесия составов с тиоцианатом аммония NH<sub>4</sub>SCN и карбамидом (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, показанные вместе с кривой равновесия состава с NH<sub>4</sub>Cl на рисунке 3.3.

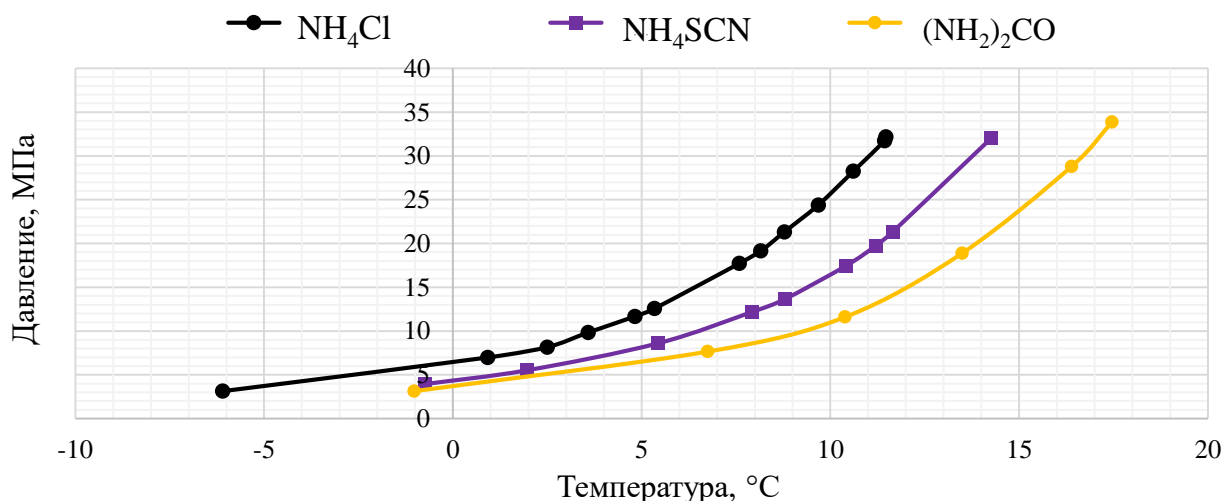


Рисунок 3.3 – Кривые равновесия гидрата метана с водными растворами хлорида аммония, тиоцианата аммония и карбамида [составлено автором]

Кривая фазового равновесия NH<sub>4</sub>Cl находится существенно левее двух других кривых, что согласуется с ранее проведенными исследованиями [68].

Преимущество  $\text{NH}_4\text{SCN}$  перед  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  также можно объяснить различными концентрациями при одинаковой целевой плотности ингибитора. Таким образом, лучшие результаты были продемонстрированы раствором хлорида аммония, и именно эта соль стала базовой для разработки в дальнейшем многокомпонентного состава.

На следующем этапе к хлориду аммония был добавлен ингибитор гидратообразования – ПВП, относящийся к классу кинетических. В мировой практике этот ингибитор применяется, как правило, в концентрациях 0,5-1 % [45]. На рисунке 3.4 показаны кривые фазового равновесия состава с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и состава с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и ПВП (№7 из таблицы 2.2).

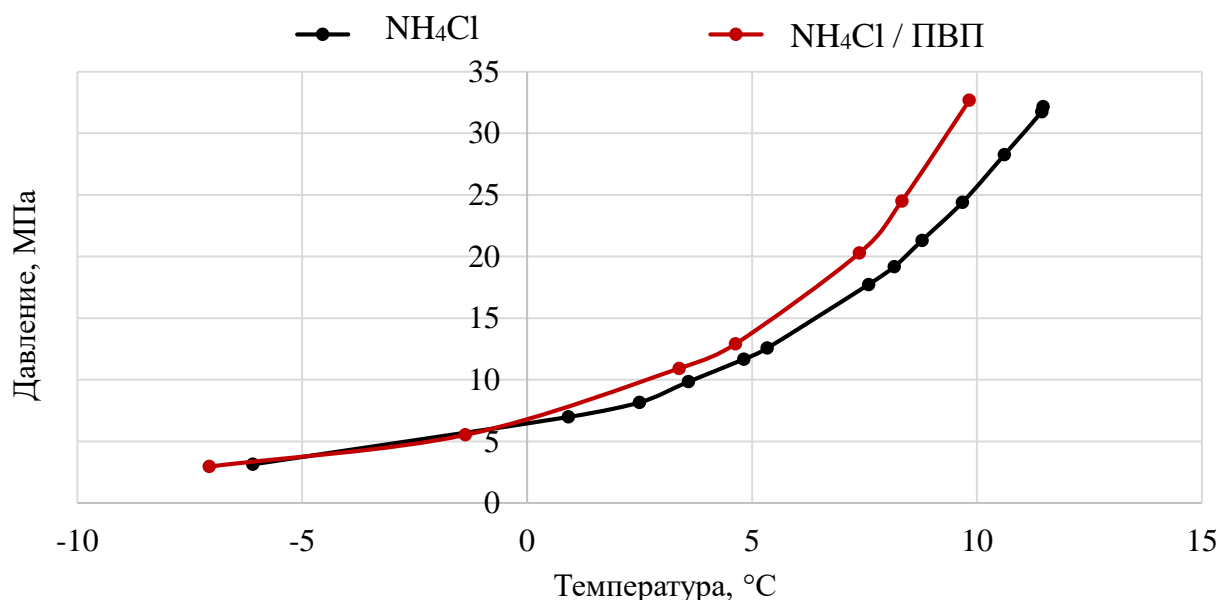


Рисунок 3.4 – Кривые равновесия гидрата метана с водными растворами хлорида аммония, раствора хлорида аммония и ПВП (составлено автором)

Из рисунка 3.4 видно, что в области давлений до 6 МПа кривые практически совпадают. Но в области положительных температур, то есть в области давлений выше 6 МПа ингибирующие свойства усилились. Например, температура фазового равновесия гидрата при давлении 20 МПа уменьшилась примерно на 1,5 °C [68].

На основе хлорида аммония и ПВП был разработан новый ингибирующий состав. В него были добавлены КМЦ и ПГМГ. На рисунке 3.5 показаны кривые фазового равновесия гидрата с водными растворами  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП / КМЦ / ПГМГ (№8 из таблицы 2.2).

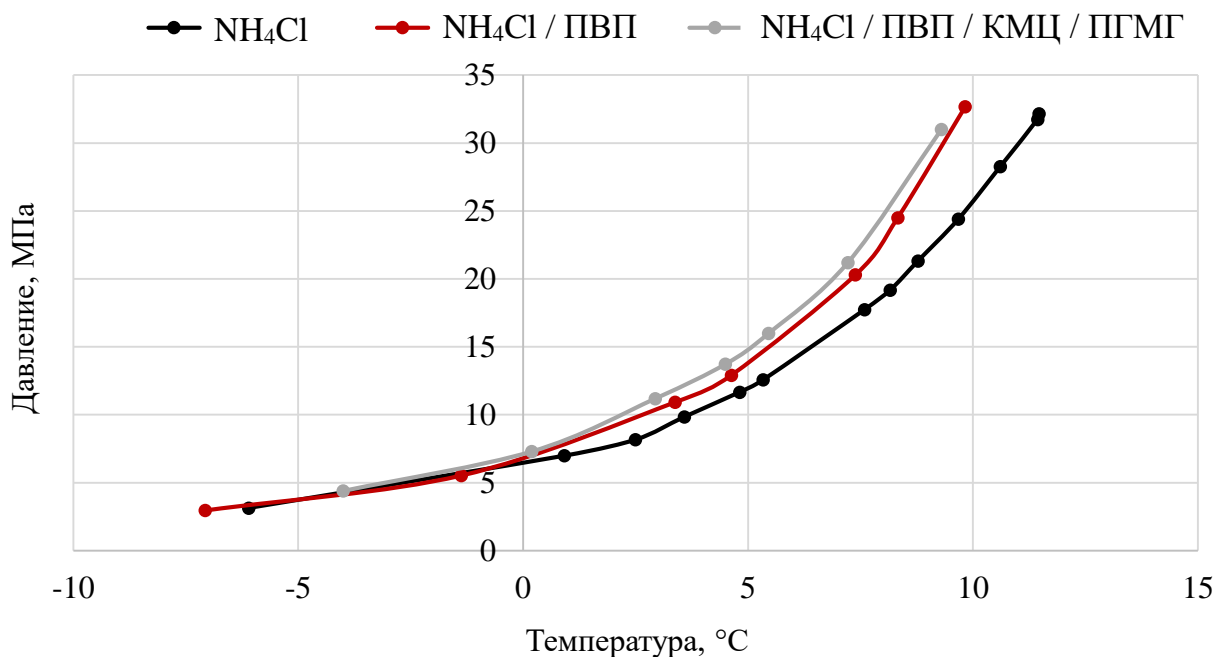


Рисунок 3.5 – Кривые фазового равновесия гидрата метана с водными растворами на основе хлорида аммония (составлено автором)

Из рисунка 3.5 видно, что раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП / КМЦ / ПГМГ имеет лучшие ингибирующие свойства в области давлений выше 6 МПа (снижение температуры гидратообразования при 20 МПа около  $0,4$  °C), а в области давлений ниже 6 МПа – свойства схожие раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП.

На отечественных месторождениях распространено использование в качестве ингибитора гидратообразования метанола, в связи с чем кривая фазового равновесия гидрата с разработанным составом сравнивалась с кривой фазового равновесия гидрата с водометанольным раствором (рисунок 3.6). Были проведены эксперименты с водометанольным раствором различных концентраций. Наиболее близкие термодинамические ингибирующие свойства показал раствор метанола 20 масс. %. Кривые гидратообразования метана в равновесии с раствором метанола 20 масс. % и раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП / КМЦ / ПГМГ показаны на рисунке 3.6.

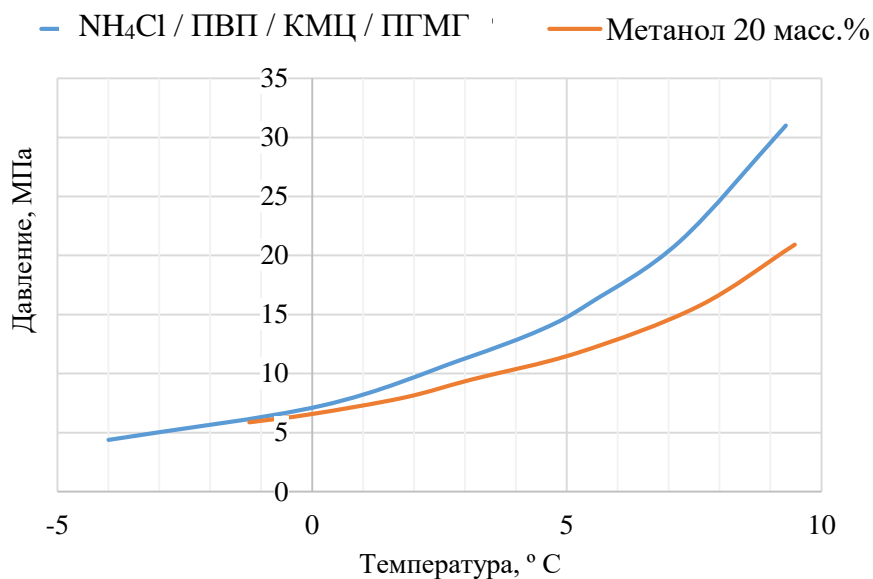


Рисунок 3.6 – Кривые фазового равновесия метана с раствором метанола 20 масс. % и раствором NH<sub>4</sub>Cl / ПВП / КМЦ / ПГМГ (составлено автором)

Из рисунка 3.6 видно, что кривые практически сходятся при давлении меньше 6 МПа, но в области более высоких давлений возникает значительная разница, составляющая при 20 МПа 2,2 °С.

Таким образом, можно утверждать, что разработанный состав, включающий NH<sub>4</sub>Cl 19,7 масс. %, ПВП 1 масс. %, КМЦ 2,15 масс. %, ПГМГ 0,5 масс. % показывает в области давлений до 6 МПа аналогичную, а в области больших давлений – превосходящую ингибирующую способность в сравнении с раствором метанола 20 масс. %. Впоследствии была оценена кинетическая ингибирующая способность разработанного состава.

Для возможности сравнения различных ингибиторов гидратообразования при определённых термобарических условиях целесообразно составить математическую модель, позволяющую определять точки фазового равновесия гидратов метана в равновесии с различными рассматриваемыми в работе ингибиторами гидратообразования.

### 3.2 Синтез математической модели для прогнозирования существования гидратов в заданных термобарических условиях

Аппроксимацию экспериментальных данных можно выполнить степенным многочленом. Достаточная степень точности аппроксимации достигается многочленом 3-й степени. В качестве альтернативы была предложена полуэмпирическая модель на основе уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Качество рассматриваемых регрессионных моделей оценивалось путём определения скорректированного коэффициента детерминации.

В следующем подразделе представлена методика расчёта скорректированного коэффициента детерминации, после которой приведены вышеуказанные математические модели.

#### 3.2.1 Метрика качества регрессионных моделей

Для оценки качества аппроксимации для каждой кривой фазового равновесия был рассчитан скорректированный коэффициент детерминации  $R_{кор}^2$ . Коэффициент детерминации  $R^2$  показывает долю дисперсии зависимой переменной, объяснённую моделью. Скорректированный коэффициент детерминации  $R_{кор}^2$  часто применяется для сравнения моделей с разным числом переменных [2]. Он предусматривает «штраф» регрессии за дополнительные переменные, в то время как простой коэффициент детерминации  $R^2$  всегда будет увеличиваться при увеличении числа переменных. Как и в случае с  $R^2$ ,  $R_{кор}^2$  в качественной модели должен стремиться к 1.

Скорректированный коэффициент детерминации  $R_{кор}^2$  определяется по формуле (3.1):

$$R_{кор}^2 = 1 - \left[ \frac{(1 - R^2) \cdot (n - 1)}{n - p - 1} \right], \quad (3.1)$$

где  $R^2$  – коэффициент детерминации;

$n$  – объём выборки;

$p$  – количество независимых переменных без учёта свободного члена. Для модели с многочленом третьей степени  $p = 3$ .

Коэффициент детерминации  $R^2$  находится по формуле (3.2) с применением формул (3.3-3.4):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_1^n S_{\text{ост.}}}{\sum_1^n S_{\text{общ.}}}, \quad (3.2)$$

$$S_{\text{ост.}} = (Y_i - Y_{\text{мод.}})^2, \quad (3.3)$$

$$S_{\text{общ.}} = (Y_i - Y_{\text{ср.}})^2, \quad (3.4)$$

где  $S_{\text{ост.}}$  – квадрат разности между фактическим значением  $Y_i$  и рассчитанным с помощью модели значением  $Y_{\text{мод.}}$ ;

$S_{\text{общ.}}$  – квадрат разности между фактическим значением  $Y_i$  и средним значением  $Y_{\text{ср.}}$ .

### 3.2.2 Математическая модель на основе многочлена третьей степени

Рассмотрим синтез модели на примере системы «метан – вода – хлорид аммония». Для аппроксимации экспериментальных данных можно воспользоваться полиномом третьей степени в соответствии с выражением (3.5):

$$P = a \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d, \quad (3.5)$$

где  $T$  – температура в °С;

$a, b, c, d$  – коэффициенты. Для рассматриваемого состава  $a = 0,0068, b = 0,0618, c = 0,6424, d = 6,2961$ .

На рисунке 3.7 показана кривая гидратообразования метана в равновесии с раствором хлорида аммония 18,8 масс. % (кривая «Эксперимент»), а также аппроксимация данной кривой многочленом 3 степени (кривая «Полиномиальная»).

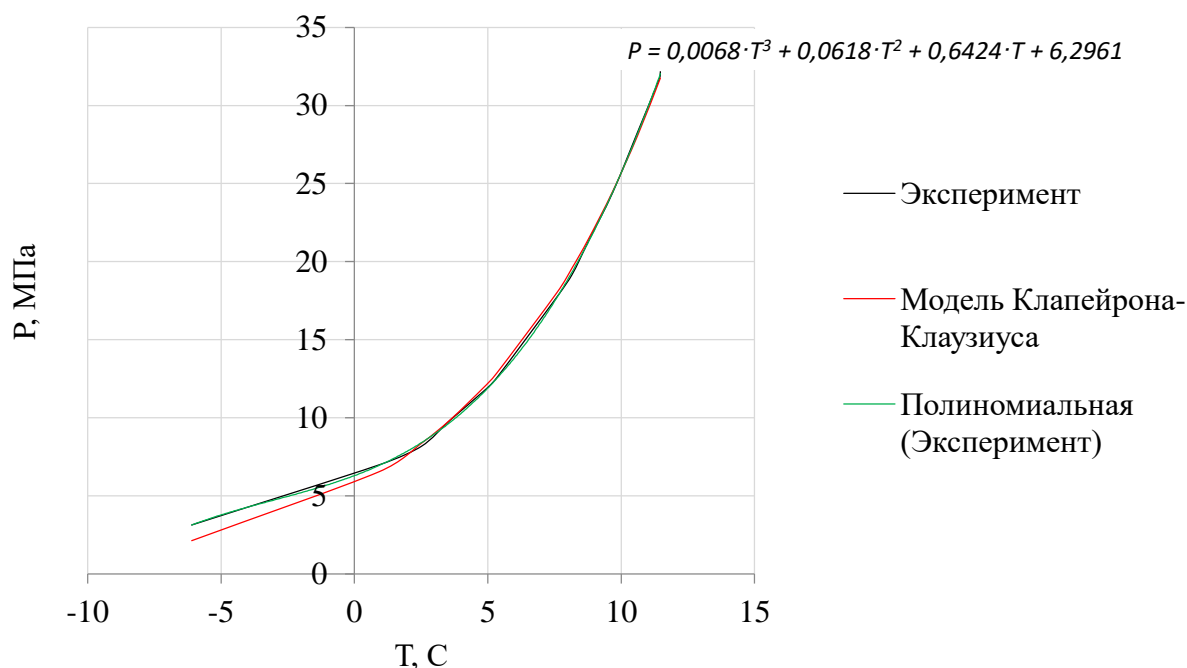


Рисунок 3.7 – Кривая гидратообразования метана в равновесии с раствором хлорида аммония 18,8 масс. % и аппроксимация данной кривой многочленом 3 степени (составлено автором)

Из рисунка 3.7 видно, что многочлен 3 степени достаточно точно описывает экспериментальную кривую. Осуществим расчёт скорректированного коэффициента детерминации.

В таблице 3.1 отражены экспериментальные точки и точки, рассчитанные по модели многочлена 3 степени, а также квадраты ошибок  $S_{\text{ост.}}$  и квадраты отклонений  $S_{\text{общ.}}$ , рассчитанные по формулам (15-18).

Таблица 3.1 – Экспериментальные и расчётные точки. Квадраты ошибок и отклонений (по данным автора)

Экспериментальные точки фазового равновесия		Расчёт модели (многочлен)	$S_{\text{ост.}}$	$S_{\text{общ.}}$
T, °C	P, МПа	P, МПа		
-6,1	3,14	3,13	0,000	205,69
0,92	6,99	6,94	0,002	110,90
2,5	8,16	8,39	0,053	82,46
3,59	9,85	9,71	0,019	60,25
4,82	11,67	11,59	0,007	34,64
5,34	12,57	12,52	0,002	24,51
7,59	17,73	17,71	0,001	0,05
8,16	19,17	19,35	0,033	3,51

## Продолжение таблицы 3.1

Экспериментальные точки фазового равновесия		Расчёт модели (многочлен)	$S_{\text{ост.}}$	$S_{\text{общ.}}$
T, °C	P, МПа	P, МПа		
8,78	21,32	21,30	0,000	14,65
9,68	24,41	24,47	0,005	48,97
10,61	28,26	28,19	0,005	114,82
11,44	31,75	31,91	0,028	208,48
11,47	32,16	32,06	0,012	212,60
-	-	-	$\sum_1^n S_{\text{ост.}} = 0,166$	$\sum_1^n S_{\text{общ.}} = 1121,518$

Коэффициент детерминации  $R^2$  вычисляется по формуле (3.6):

$$R^2 = 1 - \frac{0,166}{1121,518} \approx 0,9999. \quad (3.6)$$

Скорректированный коэффициент детерминации  $R_{\text{кор}}^2$  вычисляется по формуле (3.7):

$$R_{\text{кор}}^2 = 1 - \left[ \frac{(1 - 0,9999) \cdot (13 - 1)}{13 - 3 - 1} \right] = 0,9999. \quad (3.7)$$

Таким образом, данная модель обеспечивает высокую точность: скорректированный коэффициент детерминации  $R_{\text{кор}}^2 = 0,9999$ .

Коэффициенты модели, представленной многочленом 3 степени, были рассчитаны для всех остальных ингибирующих составов. Результаты расчётов показаны в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Коэффициенты модели на основе многочлена 3 степени для исследуемых растворов [по данным автора]

Ингибирующий состав	Коэффициенты				$R_{\text{кор}}^2$
	a	b	c	d	
–	0,0129	-0,4073	4,8610	-13,046	0,9997
KCl	0,0066	-0,0345	0,9242	4,1522	0,9998
NaCl	0,0068	-0,0883	0,8433	3,1138	0,9999
NH <sub>4</sub> Cl	0,0068	0,0618	0,6424	6,2961	0,9999
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	0,0070	-0,0594	0,6323	3,8757	0,9996
NH <sub>4</sub> SCN	0,0071	-0,0114	0,6166	4,3845	0,9995
NH <sub>4</sub> Cl / ПВП	0,0049	-0,0512	0,6283	2,4887	0,9997
NH <sub>4</sub> Cl / ПВП / КМЦ / ПГМГ	0,0449	-0,5181	3,2196	3,9911	0,9998

Несмотря на высокую точность, описанная модель на основе многочлена имеет ряд недостатков:

- существенная зависимость точности расчёта параметра от округления коэффициентов многочлена;
- при максимальном попадании в экспериментальные точки между ними и вне интервала аппроксимации могут наблюдаться большие отклонения;
- неинтерпретируемость коэффициентов в полиноме;
- для нахождения температуры по известному давлению нужно фактически пользоваться другим выражением.

В качестве альтернативы модели на основе многочлена 3 степени была построена полуэмпирическая модель, имеющая более простую и интерпретируемую структуру.

### 3.2.3 Математическая модель на основе уравнения Клапейрона-Клаузиуса

Полуэмпирическая модель, которая может описать кривые гидратообразования, имеет сходство с уравнением Клапейрона-Клаузиуса. Это уравнение описывает взаимосвязь давления и температуры при фазовых переходах 1 рода в однокомпонентных системах. Образование и разложение гидратов метана действительно относится к фазовым переходам 1 рода, однако рассматриваемая система относится к многокомпонентным. В связи с этим данную математическую модель следует считать полуэмпирической.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса записывается в соответствии с формулой (3.8):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}, \quad (3.8)$$

где  $dP$  – изменение давления, Па;

$dT$  – изменение температуры, К;

$L$  – удельная скрытая теплота фазового перехода, Дж/кг;

$V_1$  и  $V_2$  – объём конденсированной и газовой фазы соответственно, м<sup>3</sup>.

При разложении гидрата происходит выделение газа и переход воды из гидрата в раствор. Однако изменение объёма системы связано, в основном, с выделением газообразного метана. Подставляя в формулу (3.8)  $V_2 = RT/P$ , получаем формулу (3.9):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{LP}{RT^2}, \quad (3.9)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $8,31 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ .

По формуле (3.10) получаем:

$$\frac{dP}{P} = \frac{L}{RT^2} dT. \quad (3.10)$$

Принимая постоянство удельной скрытой теплоты фазового перехода, интегрируя обе части уравнения, получаем выражения (3.11-3.12) [79, 72]:

$$\ln P = -\frac{L}{RT} + c \quad (3.11)$$

$$\ln P = C - \frac{A}{T}, \quad (3.12)$$

где  $A, C$  – коэффициенты модели.

Для рассматриваемого состава  $A = 10417,2$ ,  $C = 40$ . Аппроксимация данной моделью экспериментальной кривой гидратообразования метана в равновесии с раствором хлоридом аммония 18,8 масс. % также показана на рисунке 3.7. Аппроксимация менее точна для давлений менее 7,5 МПа. Осуществим расчёт скорректированного коэффициента детерминации.

В таблице 3.3 отражены экспериментальные точки и точки, рассчитанные по модели на основе Клапейрона-Клаузиуса, а также квадраты ошибок  $S_{\text{ост.}}$  и квадраты отклонений  $S_{\text{общ.}}$ , рассчитанные по формулам (3.3-3.4).

Коэффициент детерминации  $R^2$  находится по формуле (3.2) и вычисляется в соответствии с выражением (3.13):

$$R^2 = 1 - \frac{1,906}{1133,95} \approx 0,9983. \quad (3.13)$$

Таблица 3.3 – Экспериментальные и расчётные точки. Квадраты ошибок и отклонений (по данным автора)

Экспериментальные точки фазового равновесия		Расчёт модели (Клапейрон-Клаузиус)	$S_{\text{ост.}}$	$S_{\text{общ.}}$
T, C	P, МПа	P, МПа		
-6,1	3,14	2,136	1,007	235,29
0,92	6,99	6,547	0,193	119,43
2,5	8,16	8,358	0,038	83,12
3,59	9,85	9,876	0,001	57,75
4,82	11,67	11,903	0,054	31,05
5,34	12,57	12,874	0,090	21,17
7,59	17,73	18,016	0,080	0,29
8,16	19,17	19,600	0,187	4,51
8,78	21,32	21,473	0,024	15,98
9,68	24,41	24,498	0,009	49,32
10,61	28,26	28,048	0,046	111,77
11,44	31,75	31,624	0,015	200,18
11,47	32,16	31,761	0,162	204,08
-	-	-	$\sum_1^n S_{\text{ост.}} = 1,906$	$\sum_1^n S_{\text{общ.}} = 1133,95$

Скорректированный коэффициент детерминации  $R_{\text{кор}}^2$  находится по формуле (3.1) и вычисляется в соответствии с выражением (3.14):

$$R_{\text{кор.}}^2 = 1 - \left[ \frac{(1 - 0,9983) \cdot (13 - 1)}{13 - 1 - 1} \right] = 0,9981. \quad (3.14)$$

Следует отметить, что данная модель также обеспечивает высокую точность, так как скорректированный коэффициент детерминации  $R_{\text{кор}}^2 = 0,9981$  и очень близок к 1. Однако данная полуэмпирическая модель несколько менее точна, чем модель на основе многочлена 3 степени.

В таблице 3.4 приведены коэффициенты модели на основе уравнения Клапейрона-Клаузиуса  $A$  и  $C$  для всех исследуемых ингибиторов.

Таблица 3.4 – Рассчитанные коэффициенты  $A$  и  $C$  для исследуемых систем «метан – вода – ингибитор» и системы «метан – вода» [по данным автора]

Ингибитор	$C$	$A$	$R_{\text{кор}}^2$
–	45,9099	12 513,8	0,99794
KCl	40,9756	10 971,0	0,99923
NaCl	42,1091	11 278,5	0,99863
NH <sub>4</sub> Cl	44,4831	11 676,5	0,99810
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	43,3880	11 588,8	0,99907
NH <sub>4</sub> SCN	41,5577	10 971,0	0,99944

## Продолжение таблицы 3.4

Ингибитор	$C$	$A$	$R_{кор}^2$
$NH_4Cl$ / ПВП	49,214	12 949,5	0,99935
$NH_4Cl$ / ПВП / КМЦ / ПГМГ	42,5490	11 127,3	0,99921

На рисунке 3.8 показаны кривые фазового равновесия гидрата метана с водой при отсутствии ингибиторов.

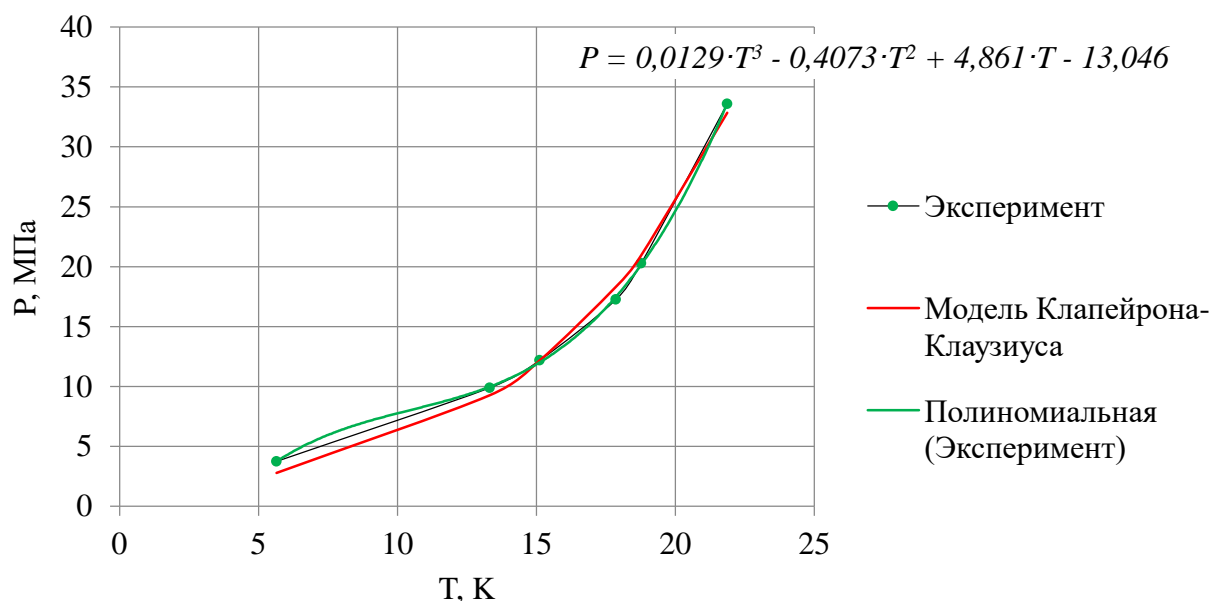


Рисунок 3.8 – Кривые фазового равновесия гидрата метана с водой при отсутствии ингибиторов (составлено автором)

Кривая, соответствующая модели на основе многочлена 3 степени, практически точно совпадает с экспериментальной кривой в зафиксированных точках, однако между точками возможны отклонения – например, в области диаграммы между 4 и 5 МПа присутствует нехарактерный изгиб кривой. При расчёте давления при температуре около 20К модель на основе многочлена 3 степени окажется менее точной, чем модель на основе уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Таким образом, каждая модель имеет свои преимущества и недостатки.

Разработанные математические модели позволят осуществлять расчёт недостающего параметра и будут использованы при определении кинетического действия ингибирующих составов.

### 3.3 Оценка кинетических свойств ингибиторов гидратообразования

В предыдущих разделах показаны результаты экспериментальных исследований по определению точек ( $P_{\phi}$ ,  $T_{\phi}$ ) фазового равновесия гидратов в присутствии различных ингибиторов. Эти термобарические условия определялись в процессе разложения гидратов. Однако для начала образования гидрата в присутствии ингибиторов достижения этих равновесных условий недостаточно. Вследствие кинетического барьера нуклеации гидрат может не образовываться в течение значительного времени  $t_{инд.}$  (время индукции) даже при переохлаждении системы относительно равновесной температуры  $T_{\phi}$ .

Кинетический эффект от действия ингибиторов оценивается, как правило, по индукционному периоду (времени индукции)  $t_{инд.}$  от достижения термодинамических условий гидратообразования до начала видимого образования гидрата. Индукционный период определялся двумя методами – при фиксированной температуре, отстоящей от равновесной температуры для данного давления на величину  $\Delta t$ , а также при постоянном снижении температуры. Также определялась максимальная температура переохлаждения – ещё один параметр, являющийся характеристикой ингибирующих свойств в части кинетики гидратообразования.

#### 3.3.1 Определение индукционного периода гидратообразования при фиксированной температуре переохлаждения

Кинетические ингибирующие свойства оценивались для ингибиторов, показавших эффективность в части термодинамических свойств –  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП, а также разработанного состава  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП / КМЦ / ПГМГ.

На рисунке 3.9 показано изменение во времени давления и температуры во время эксперимента по образованию гидрата метана в системе «метан – вода – хлорид аммония» при фиксированной температуре, отстоящей от ожидаемой температуры фазового равновесия  $T_{\phi}$  при данном давлении (2,25 °С для 7,9 МПа) на 4 °С. Индукционный период гидратообразования, в соответствии с рисунком 3.9, составил 11 250 с (примерно 3 ч 7 мин).

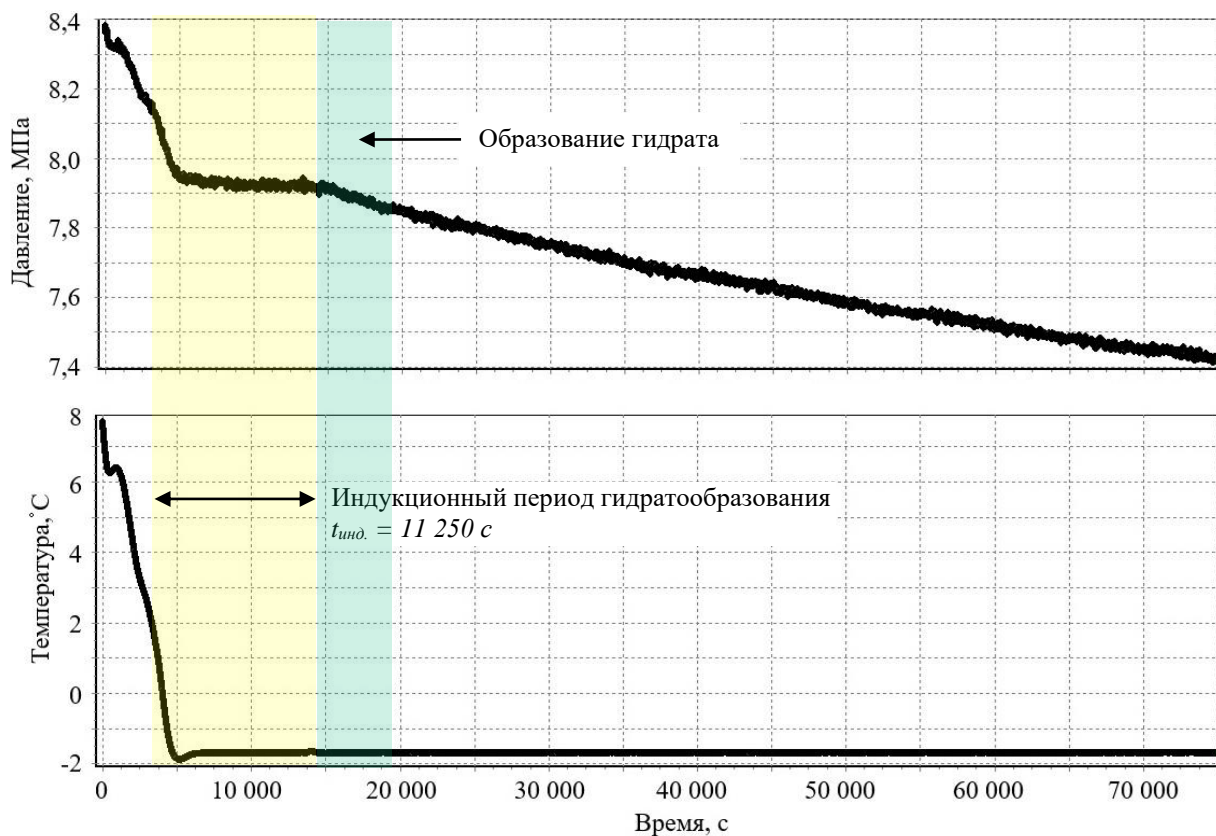


Рисунок 3.9 – Определение индукционного периода гидратообразования в системе «метан – вода – хлорид аммония» при фиксированной температуре переохлаждения и давлении 7,9 МПа (составлено автором)

Результаты определения индукционного периода при фиксированной температуре переохлаждения для растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП / КМЦ / ПГМГ представлены в таблице 3.5. Также результаты были усреднены по 3 экспериментам для каждого раствора ввиду некоторой стохастичности процесса нуклеации гидратов.

Добавление к хлориду аммония дополнительно ПВП, являющегося КИГ, позволило существенно увеличить индукционный период, который во всех экспериментах превысил 20 000 с (примерно 5 ч 33 мин). На рисунке 3.10 показано изменение во времени давления и температуры во время эксперимента по образованию гидрата метана в системе «метан – вода –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП» при фиксированной температуре переохлаждения.

Таблица 3.5 – Результаты экспериментальных исследований по определению индукционного периода при фиксированной температуре переохлаждения для растворов на основе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и давлении 7,9 МПа (по данным автора)

Ингибитор	Индукционный период, с	
	Результаты экспериментов	Усреднённое значение
$\text{NH}_4\text{Cl}$	11 250	$\approx 11\ 700$
	11 400	
	12 500	
$\text{NH}_4\text{Cl}$ / ПВП	20 500	$\approx 21\ 400$
	21 150	
	22 600	
$\text{NH}_4\text{Cl}$ / ПВП / КМЦ / ПГМГ	29500	$\approx 30\ 300$
	30200	
	31150	

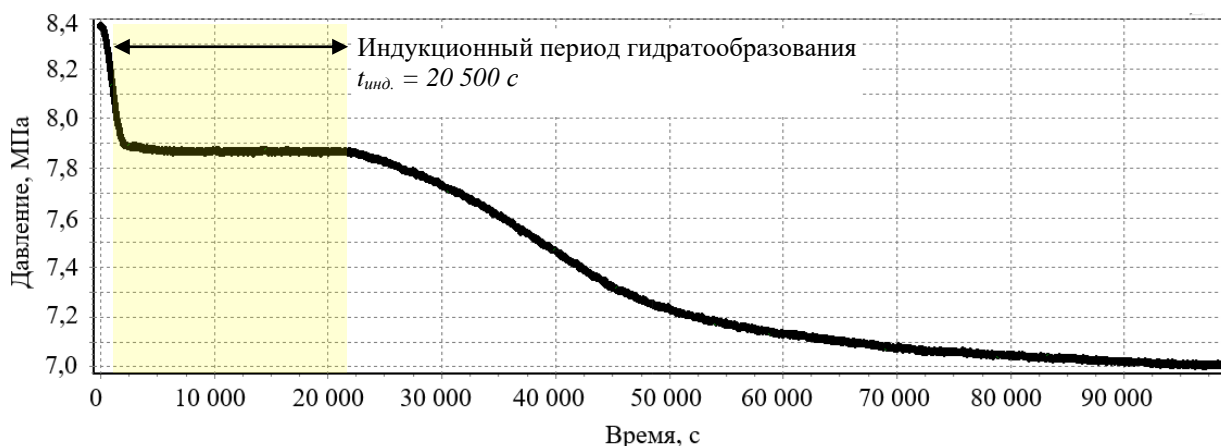


Рисунок 3.10 – Изменение во времени давления во время эксперимента по образованию гидрата метана в системе «метан – вода –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП» при фиксированной температуре переохлаждения [составлено автором]

Включение в состав ингибитора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП дополнительно КМЦ несколько увеличило индукционный период, что можно объяснить увеличением вязкости раствора. Включение ПГМГ никак не повлияло на время индукции. На рисунке 3.11 показано изменение во времени давления во время эксперимента по образованию гидрата метана в системе «метан – вода –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП / КМЦ / ПГМГ» при фиксированной температуре переохлаждения.

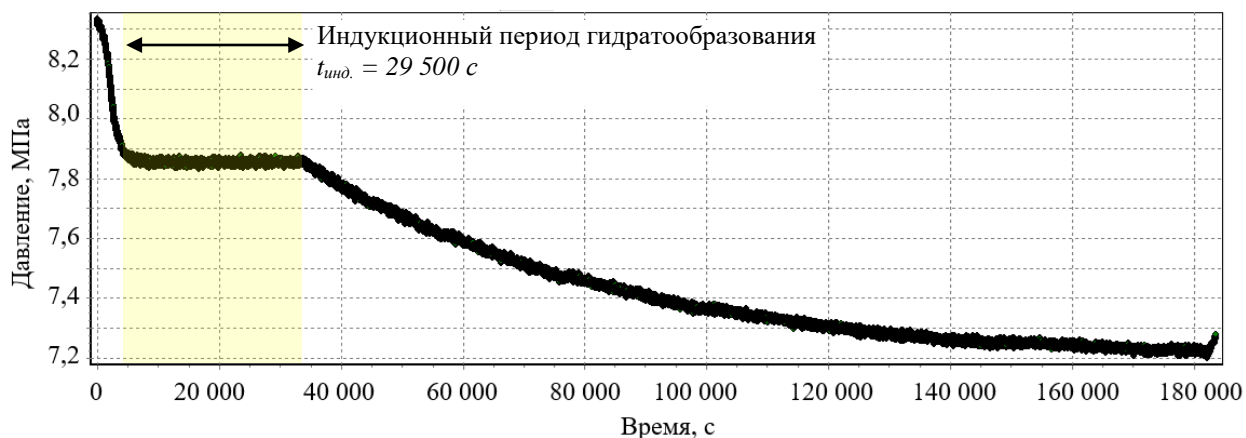


Рисунок 3.11 – Изменение во времени давления во время эксперимента по образованию гидрата метана в системе «метан – вода –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП / КМЦ / ПГМГ» при фиксированной температуре переохлаждения (составлено автором)

Для подтверждения эффективности исследуемых ингибиторов на основе хлорида аммония с точки зрения кинетики гидратообразования был проведён эксперимент по образованию гидрата метана в системе «метан – вода – метанол». Был приготовлен раствор метанола с концентрацией 20 масс. %. Было подтверждено, что метанол работает как термодинамический ингибитор, но не проявляет кинетических свойств. В соответствии с кривой фазового равновесия водометанольного раствора, показанной на рисунке 3.6, при давлении 7,9 МПа гидрат находится в равновесии с раствором при температуре 1,8 °С. На рисунке 3.12 показаны результаты эксперимента по образованию гидрата в системе «метан – вода – метанол», по которому видно, что гидрат начал образовываться практически сразу при достижении в системе соответствующих термобарических условий (рисунок 3.12), и индукционный период отсутствует.

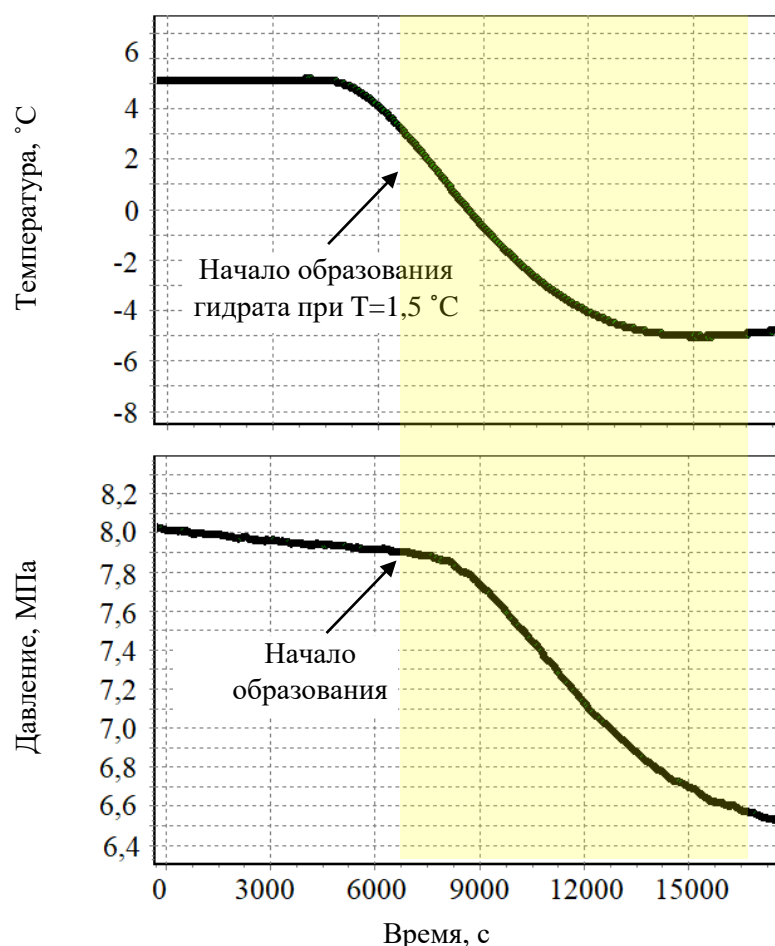


Рисунок 3.12 – Определение индукционного периода гидратообразования в системе «метан – вода – метанол» при концентрации метанола в жидкой фазе 20 масс. % (составлено автором)

### 3.3.2 Определение индукционного периода гидратообразования и температуры максимального переохлаждения при постоянном снижении температуры

На рисунке 3.13 показано изменение во времени давления и температуры во время эксперимента по образованию гидрата метана в системе «метан – вода – хлорид аммония» при постоянном снижении температуры в системе со скоростью 0,5 °С.

Давление в экспериментах, к которым относятся рисунки 3.5 и 3.9, близки. Индукционный период, полученный при постоянном снижении температуры, несколько выше, чем индукционный период при фиксированной температуре переохлаждения. Однако сравнивать результаты, полученные по разным методикам, некорректно, поскольку определяемый индукционный период зависит

как от выбранной скорости снижения температуры в одном методе, так и от температуры переохлаждения во втором.

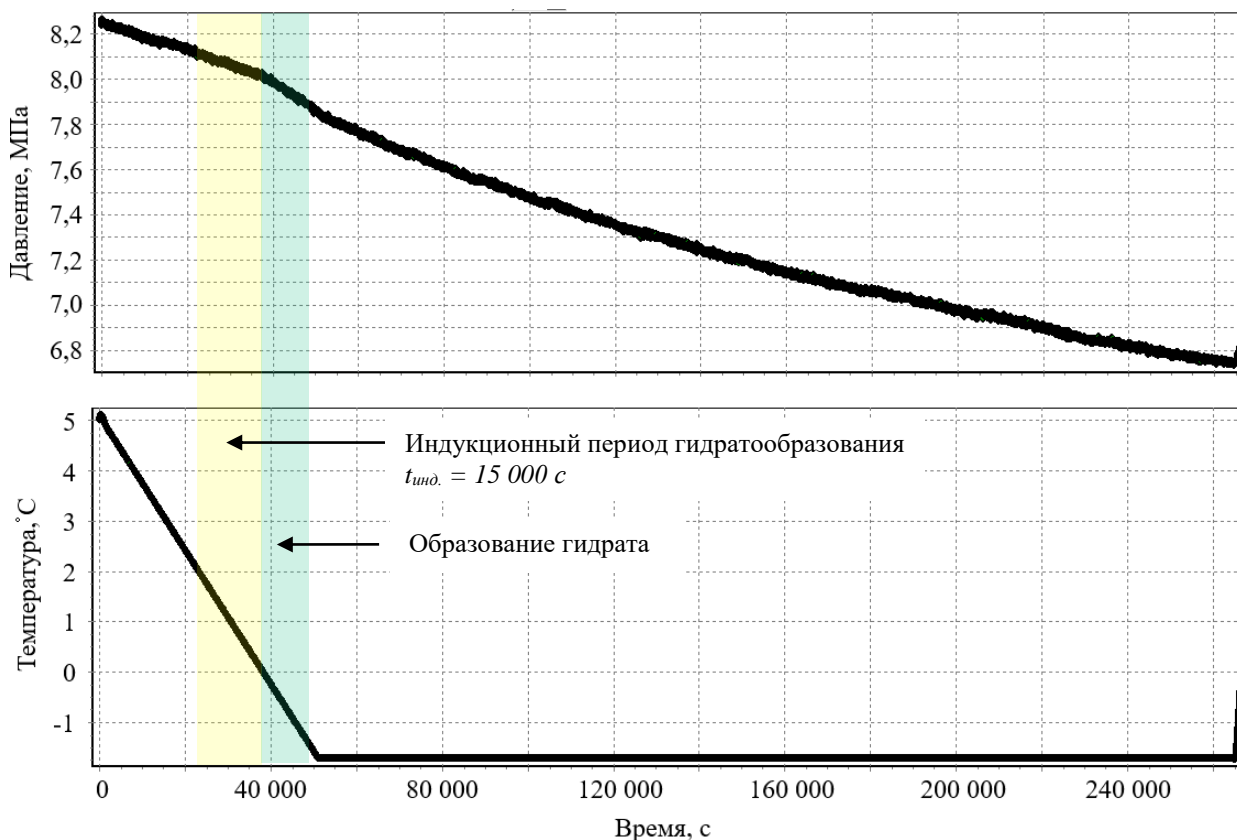


Рисунок 3.13 – Определение индукционного периода гидратообразования в системе «метан – вода – хлорид аммония» при постоянном снижении температуры (составлено автором)

На рисунке 3.14 показано изменение во времени давления и температуры во время эксперимента по образованию гидрата метана в системе «метан – вода –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП» при постоянном снижении температуры в системе.

На рисунке 3.15 показано изменение во времени давления и температуры во время эксперимента по образованию гидрата метана в системе «метан – вода –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП / КМЦ / ПГМГ» при постоянном снижении температуры в системе.

Результаты определения индукционного периода гидратообразования в системе «метан – вода – ингибитор» при постоянном снижении температуры представлены в таблице 3.6. Также в таблице 3.6 показаны результаты определения максимальной температуры переохлаждения.

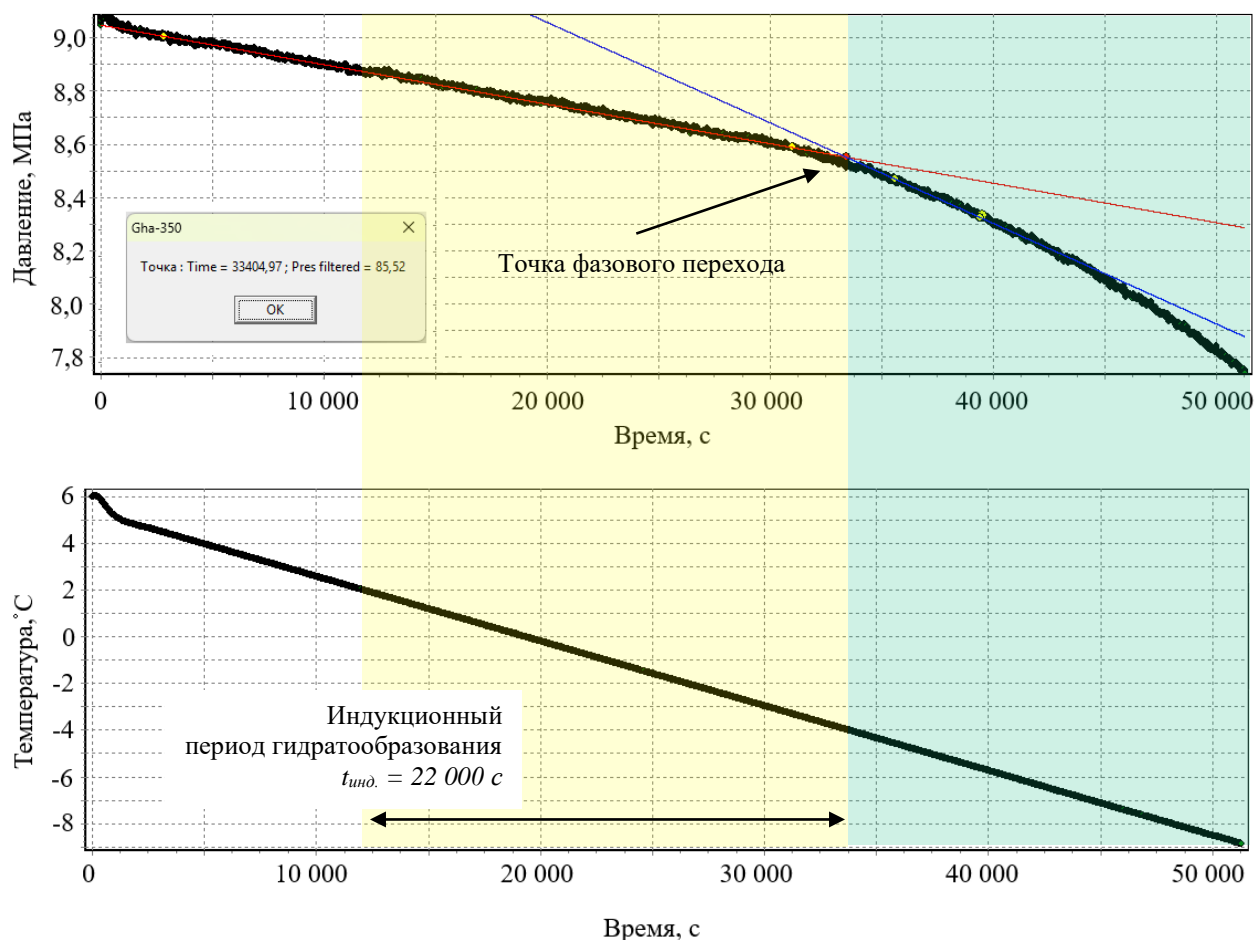


Рисунок 3.14 – Определение индукционного периода гидратообразования в системе «метан – вода –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП» при постоянном снижении температуры (составлено автором)

Таблица 3.6 – Результаты экспериментальных исследований по определению индукционного периода и максимальной температуры переохлаждения при постоянном снижении температуры для растворов на основе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (по данным автора)

Ингибитор	Индукционный период, с		Максимальная температура переохлаждения, °С
	Результаты экспериментов	Усреднённое значение	
$\text{NH}_4\text{Cl}$	15 000	≈ 15 400	2,5
	15 250		
	15 900		
$\text{NH}_4\text{Cl}$ / ПВП	22 000	≈ 22 600	6,0
	22 800		
	22 950		
$\text{NH}_4\text{Cl}$ / ПВП / КМЦ / ПГМГ	53 750	≈ 54 000	7,2
	54 050		
	54 200		

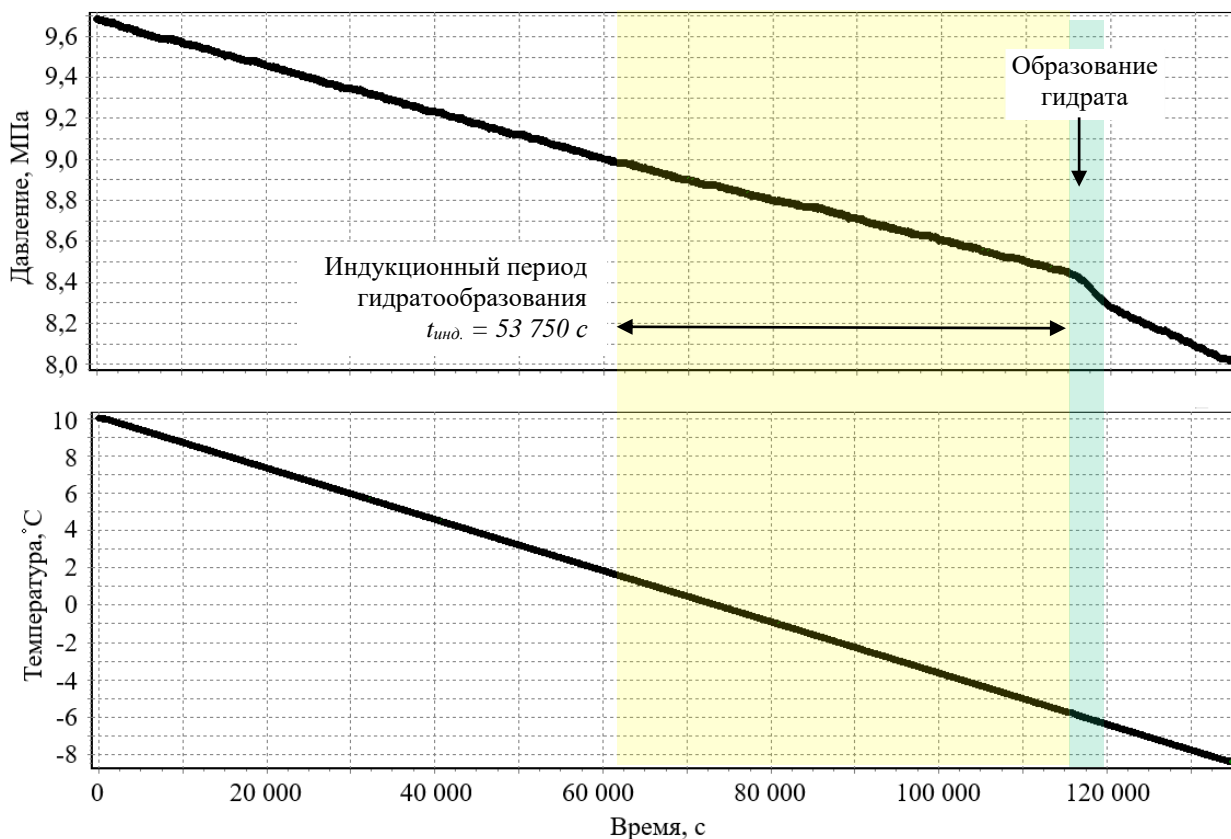


Рисунок 3.15 – Определение индукционного периода гидратообразования в системе «метан – вода –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП / КМЦ / ПГМГ» при постоянном снижении температуры (составлено автором)

### 3.4 Реологические свойства ингибирующей технологической жидкости

Для оценки реологических особенностей применимости концентрации ПВП для ингибирующей технологической жидкости были проведены исследования на ротационном вискозиметре FANN при атмосферном давлении и температуре окружающей среды. Известно, что ПВП увеличивает вязкость, в связи с чем имеет ограничения по применению в больших концентрациях. Поэтому были исследованы водные растворы ПВП концентрацией 0,5% и 1% в растворе хлорида аммония. Результаты приведены в таблице 3.7.

Как видно из таблицы 3.7, растворы ПВП обладают низкой вязкостью ( $\text{ПВ} \approx 27\text{--}28$  сПз) и практически не имеют структурных свойств (значения Gels минимальны). ПВП в данном составе выполняет дополнительно ингибирующую функцию, не увеличивая вязкость.

Таблица 3.7 – Структурно-реологические характеристики водных растворов ПВП (по данным автора)

Концентрация ПВП, масс. %	Углы закручивания и структурно-реологические характеристики при 20 °С								
	$\Theta_{600}$	$\Theta_{300}$	$\Theta_{200}$	$\Theta_{100}$	$\Theta_6$	$\Theta_3$	ПВ, сПз	ДНС, Па	Gels <sub>10/10</sub> , Па
0,5%	77	49	36	21	3	2	28	21	2/3
1%	74	47	35	21	3	3	27	17	2/3

### 3.5 Исследования коррозионной активности ингибиторов

Коррозионная активность компонентов технологических жидкостей является актуальной проблемой на всех этапах освоения газовых месторождений. Применительно к метанолу нужно отметить, что коррозионная активность растворов при увеличении содержания метанола существенно снижается [57, 35]. Так, скорость коррозии металла в растворе метанола 95 масс. % практически в 2 раза выше, чем при содержании метанола 75-80 масс. %. Однако в реальных условиях коррозия происходит в более агрессивной среде, включающей метанол, пластовую минерализованную воду и углеводородный конденсат.

Результаты определения скорости коррозии оценивались для разработанного ингибитора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП / КМЦ / ПГМГ, а также некоторых других составов. Результаты эксперимента длительностью 24 ч показаны в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Результаты определения коррозионной активности составов при 20 °С (по данным автора)

Ингибитор	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ·ч
отсутствует	0,071
метанол (20 масс. %)	0,134
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0,498
$\text{NH}_4\text{Cl}$ / ПВП	0,365
$\text{NH}_4\text{Cl}$ / ПВП / КМЦ / ПГМГ	0,093

### 3.6 Определение температуры кристаллизации ингибиторов

Для возможности практического применения ингибирующей технологической жидкости в условиях низких температур окружающего воздуха определялась температура кристаллизации.

На рисунке 3.16 показаны результаты измерения температуры кристаллизации ингибиторов: а –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП / КМЦ / ПГМГ (температура

– 16,35 °C), б – NH<sub>4</sub>Cl (температура – 15,3 °C). За температуру кристаллизации принимали значение, соответствующее резкому скачку температуры на термограмме (экзотермический эффект), вызванному началом фазового перехода и выделением скрытой теплоты кристаллизации.

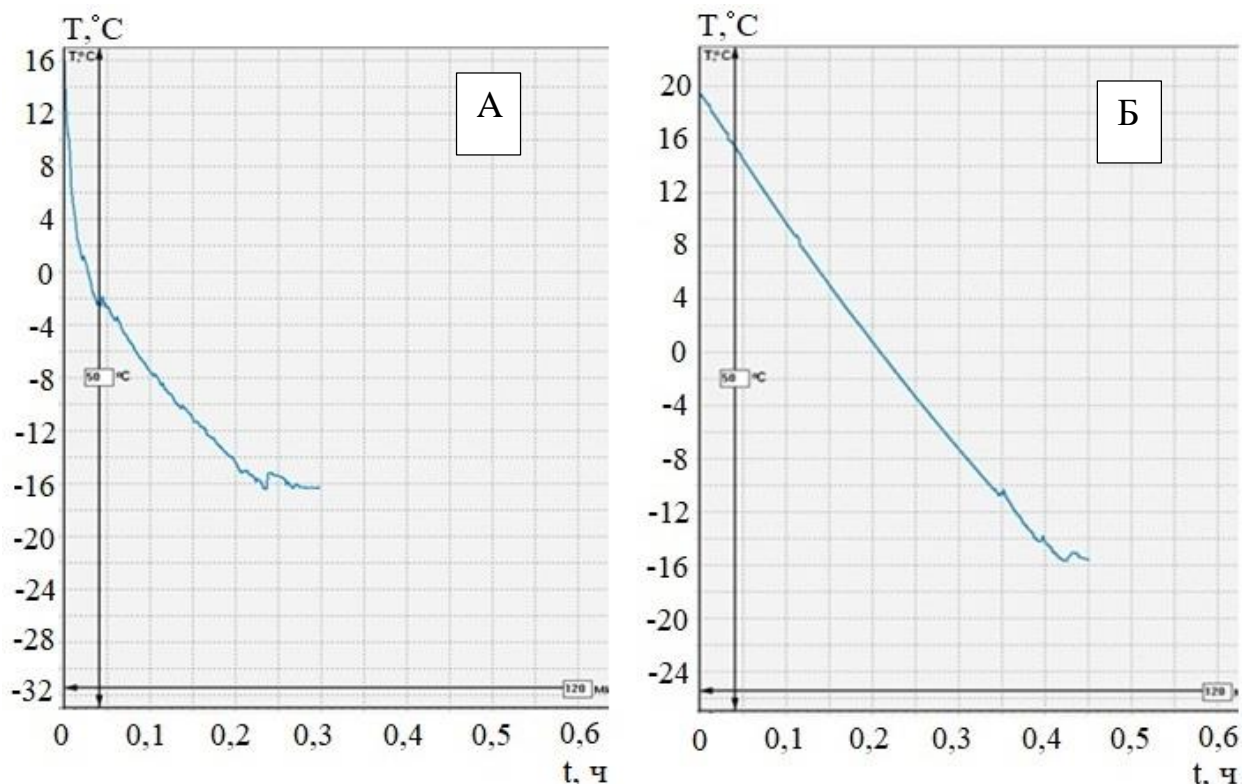


Рисунок 3.16 – Измерение температуры кристаллизации ингибиторов:

а – раствора NH<sub>4</sub>Cl / ПВП / КМЦ / ПГМГ, б – раствора NH<sub>4</sub>Cl

(составлено автором)

### 3.7 Выводы к главе 3

В результате выполнения экспериментальных исследований получен комплекс данных, характеризующих термодинамические, кинетические, коррозионные и низкотемпературные свойства различных ингибиторов гидратообразования применительно к условиям бурения. На первом этапе построены кривые фазового равновесия гидратов метана для хлоридов калия, натрия и аммония, а также для тиоцианата аммония и карбамида при фиксированной плотности растворов 1050 кг/м<sup>3</sup>. Установлено, что среди указанных составов наиболее эффективно смещает кривую гидратообразования хлорид аммония. Введение дополнительно в качестве добавки ПВП (до 1 масс. %) в

количестве 1 % позволило дополнительно сместить кривую равновесия в область более низких температур при давлениях выше 6 МПа (при 20 МПа – на 1,5 °С). Разработанный многокомпонентный состав  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП / КМЦ / ПГМГ, показал некоторое улучшение термодинамических свойств относительно состава  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП (снижение равновесной температуры при 20 МПа на 0,4 °С). По ингибирующей способности в части термодинамики разработанный состав сопоставим с водометанольным раствором 20 масс. % при давлениях до 6 МПа, и превосходит его в области давлений выше 6 МПа (снижение равновесной температуры при 20 МПа на 2,2 °С).

Для количественного описания полученных кривых фазового равновесия синтезированы две математические модели: полином третьей степени и полуэмпирическая модель на основе уравнения Клапейрона–Клаузиуса. Оценка качества аппроксимации с помощью скорректированного коэффициента детерминации показала, что обе модели обладают высокой точностью ( $0,998 < R_{\text{кор.}}^2 < 1$ ), при этом полуэмпирическая модель имеет преимущество в интерпретируемости коэффициентов и устойчивости при экстраполяции.

Исследование кинетических свойств выявило, что разработанный состав обеспечивает индукционный период гидратообразования 30 300 с, в то время как  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП имеет индукционный период 21 400 с, а  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 11 700 с (метод фиксированной температуры переохлаждения 4 °С). По методу постоянного снижения температуры разработанный состав показал индукционный период 54 000 с,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП – 22 600 с, а  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 15 400 с. Максимальная температура переохлаждения для раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП составила 7,2 °С, что подтверждает эффективное кинетическое ингибирование. Были проведены коррозионные исследования составов на основе хлорида аммония, а также водометанольного раствора и воды. Температура кристаллизации разработанного состава составляет -16,35 °С, что делает его пригодным для применения в суровых климатических условиях. Полученные результаты создают основу для разработки практических рекомендаций по применению ингибиторов гидратообразования в технологии бурения.

## ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ПРИМЕНЕНИЮ ИНГИБИРУЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ ПРИ ОСВОЕНИИ ГАЗОВЫХ СКВАЖИН

### НА ПРИМЕРЕ КОВЫКТИНСКОГО ГКМ

#### 4.1 Сведения о проектируемых скважинах

В рамках диссертационной работы была рассмотрена возможность применения разработанной ингибирующей технологической жидкости в условиях Ковыктинского ГКМ. Исходные данные для оценки такой возможности взяты из рабочего проекта на строительство эксплуатационных скважин, а также из открытых источников.

Целью бурения 16 скважин на 4 кустовых площадках является эксплуатация газоконденсатных залежей верхнечорской свиты. Основные сведения о скважинах приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Основные сведения о проектируемых скважинах и вскрываемых пластах (по данным автора)

Характеристика	Значение
Проектный горизонт	Парфёновский
Проектная глубина скважины по вертикали	3323 м
Вид скважин	Наклонно-направленные с горизонтальным окончанием
Диаметр НКТ	89 мм при дебите до 300 тыс. м <sup>3</sup> / сут.
	114 мм при дебите от 300 тыс. м <sup>3</sup> / сут.
Интервалы залегания ММП	в местах расположения кустовых площадок отсутствуют
Минерализация пластовой воды на проектном горизонте	349,08 г/л
Способ вызова притока	Снижение уровня компрессированием азота с применением колтюбинговой установки
Пластовая температура	56,7 °С
Пластовое давление	25,4 МПа

В таблице 4.2 приведены краткие сведения об интервалах горных пород в разрезе. Следует отметить, что в основном в разрезе встречаются доломиты, и известняк, ангидриты, реже – соли.

Таблица 4.2 – Краткие сведения о горных породах в разрезе скважин (по данным автора)

Интервал, м		Порода	Интервал, м		Порода
от	до		от	до	
0	10	супеси суглинки галечник	2018	2444	каменная соль доломит известняк ангидрит
10	290	песчаник алевролит известняк доломит	2444	3028	каменная соль доломит известняк ангидрит
290	1048	мергель аргиллит песчаник гипс доломит	3028	3128	доломит ангидрито- доломит
1048	1338	каменная соль доломит известняк ангидрит	3128	3188	доломит глинистый, доломит окремнённый, ангидрто-доломи
1338	1888	каменная соль доломит известняк ангидрит	3188	3283	Доломит, Доломито – ангидриты Ангидриты Алевролиты
1888	2018	доломит			

Пластовая вода в условиях Ковыктинского ГКМ минерализована [13]. Как было отмечено в главе 1, высокая минерализация пластовой воды существенно уменьшает температуру гидратообразования [62]. Для рассматриваемых пластов Парфёновского горизонта минерализация составляет 349,08 г/л. Однако при освоении скважина заполнена технологическими жидкостями, что требует проверки условий гидратообразования.

Поскольку пластовая температура в продуктивном горизонте составляет 56,7 °С, а пластовое давление – 25,4 Мпа, образование гидратов газа в призабойной зоне пласта невозможно. Однако гидраты могут образовываться в верхней части ствола скважины, НКТ, в устьевом оборудовании. Особенно вероятность

возникновения гидратов высока на этапе вызова притока, когда в результате максимальной депрессии на пласт происходит интенсивное двухфазное течение газа и жидкости, а дросселирование газа на устье приводит к локальному переохлаждению. В результате гидраты могут образоваться в НКТ и фонтанной арматуре.

На случай образования газовых гидратов на всех этапах строительства скважин предусматривается наличие:

- цементировочного агрегата ЦА-320, предназначенного для нагнетания рабочих жидкостей на нефтяных и газовых скважинах;
- запаса метанола в количестве 38,2 м<sup>3</sup> на группу скважин;
- ёмкости соответствующего объёма.

#### **4.2 Технология освоения скважин**

Ниже приведены основные технологические операции по освоению скважины в соответствии с групповым рабочим проектом на строительство эксплуатационных скважин.

##### **1. Спуск и крепление хвостовика 114 мм**

Скважина заполнена буровым раствором на углеводородной основе. Производится спуск хвостовика 114 мм на колонне бурильных труб 89 мм.

Через бурильный инструмент в скважину закачивается деструктор типа WC в объёме, необходимом для заполнения затрубного пространства за хвостовиком 114 мм и бурильной трубой. Для продавки деструктора используется раствор ПолиРДИ. Выходящий по затрубному пространству буровой раствор собирается в ёмкости. После выхода бурового раствора через бурильный инструмент прокачивается раствор ПолиРДИ до полного вытеснения деструктора.

Приводятся в действие заколонные пакеры гидромеханического типа.

Осуществляется подъём транспортировочной колонны бурильных труб.

Компоновка хвостовика включает:

- башмак;
- обратный клапан;

- муфты для многостадийного ГРП (5 шт.), необходимые также для активации подвески хвостовика 114 мм и закоронных пакеров гидромеханического типа;
- закоронные пакеры гидромеханического или набухающего типа;
- подвеску хвостовика с гидравлическим узлом разъединения.

Компоновка хвостовика (за исключением узла подвески) показана на рисунке 4.1.

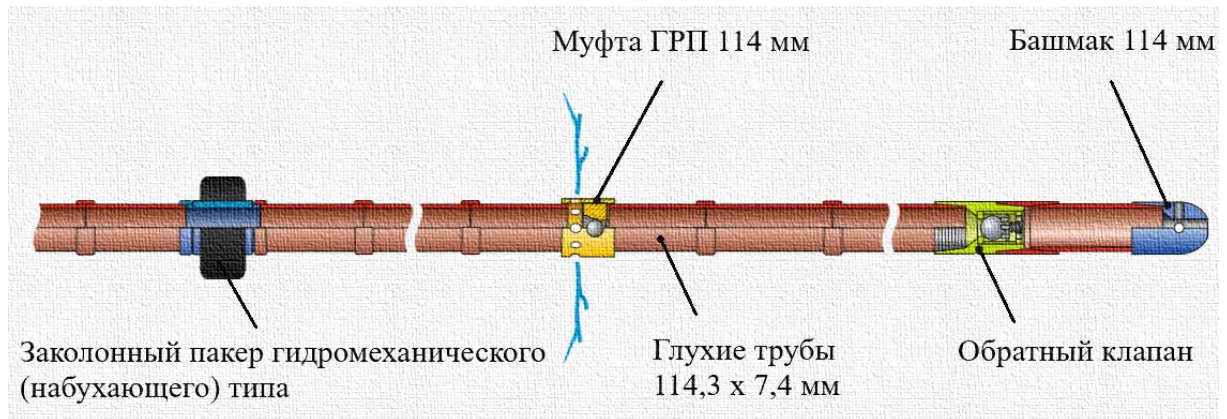


Рисунок 4.1 – Компоновка хвостовика (составлено автором)

## 2. Спуск технологического НКТ 114 мм

Производится спуск технологического НКТ 114 мм с технологическим стингером для стыковки и герметизации в полированной воронке.

## 3. Проведение ГРП

Производится многостадийный ГРП (5 стадий) через технологический НКТ 114 мм. Муфты ГРП активируются сбросом шара определённого диаметра, последовательно снизу-вверх.

Скважина заполнена жидкостью ГРП (плотность  $1040 \text{ кг/м}^3$ , вязкость  $0,073 \text{ Па} \cdot \text{с}$ ) с керамическим пропантом фракции от 0,5 до 0,8 мм. Объём жидкости разрыва на одну стадию составляет  $200 \text{ м}^3$ , масса пропанта – 62,9 т.

## 4. Нормализация забоя и пробное освоение

Производится спуск торцевого фреза с винтовым забойным двигателем на ГНКТ диаметром не менее 44 мм. ГНКТ при спуске заполняется раствором КС1 плотность  $1050 \text{ кг/м}^3$  со структурообразователем Биоксан. Производится разбуривание сёдел муфт ГРП в растворе КС1. После разбуривания и вымыва продуктов бурения производится подъём ГНКТ.

Производится вызов притока снижением уровня:

- ГНКТ спускаются на 200 м ниже уровня жидкости в НКТ, подаётся азот;
- продолжается плавный спуск ГНКТ до расчётной глубины (забоя);
- при увеличении дебита производительность закачки азота уменьшается;
- при получении устойчивого притока из пласта подача азота в ГНКТ прекращается, продолжается выпуск жидкости из скважины по кольцевому пространству и выкидной линии в ёмкости с последующим переключением газожидкостного потока на временную факельную линию;
- производится подъём ГНКТ из скважины.

Скважина обрабатывается на факел при депрессии до 40% от пластового давления до полной очистки от техногенных примесей.

Производятся газогидродинамические исследования (ГДИ) на 7 установившихся режимах для газовых и газоконденсатных объектов. Отбираются пробы газа сепарации, сырого и стабильного конденсата. Производятся промыслово-геофизические исследования (ПГИ).

После проведения ГДИ и ПГИ на ГНКТ (в обсадной колонне ниже подвески хвостовика) устанавливается надувной извлекаемый пакер (рисунок 4.2).

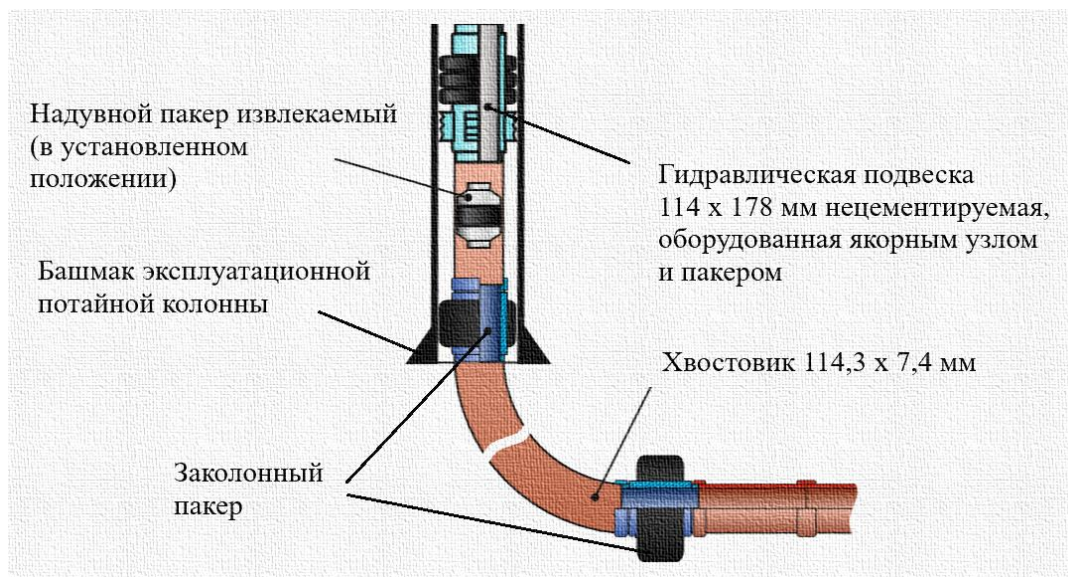


Рисунок 4.2 – Место установки надувного извлекаемого пакера  
(составлено автором)

Скважина выше установленного надувного пакера заполняется раствором КС1 плотностью 1050 кг/м<sup>3</sup>. Скважина ниже установленного надувного пакера заполнена газом.

Производится подъём ГНКТ.

### **5. Спуск комплекса подземного оборудования (КПО)**

По результатам освоения после ГРП осуществляется выбор диаметра эксплуатационного лифтового НКТ (89 или 114 мм) с КПО.

В состав КПО входят:

- приустьевой гидроуправляемый клапан-отсекатель с линией управления. Предназначен для перекрытия проходного сечения лифтовой колонны при возникновении аварийной ситуации или проведении технологических операций на газовых и газоконденсатных скважинах, требующих отсечения пласта от устья;

- ингибиторный клапан – предназначен для подачи ингибиторов разного назначения в трубное пространство скважины (рисунок 4.3). Линия подачи ингибитора предназначена для дистанционной подачи ингибиторов. Соединение линии подачи ингибитора с клапаном и последующих соединений осуществляется с помощью фитингов, при этом предусматривается комплект фитингов с запасом 100%;

- скважинные датчики температуры и давления (в составе КПО первой скважины куста). Скважинные датчики комплектуются устьевым устройством для сбора данных. Бронированный скважинный кабель обеспечивает работоспособность датчиков на расстоянии не менее 3500 м от устья.

- мандрель скважинного датчика давления и температуры, предназначенная для фиксации скважинных датчиков в составе лифтовой колонны;

- циркуляционный клапан, предназначенный для временного сообщения затрубного пространства скважины с трубным пространством при проведении различных технологических операций (рисунок 4.4);

- посадочный ниппель, предназначенный для установки в нём обратного клапана, глухой пробки и прочего оборудования, устанавливаемого в лифт для проведения технологических операций в скважине (рисунок 4.4);

- эксплуатационный стингер, предназначенный для герметичного соединения НКТ с хвостовиком 114 мм (рисунок 4.4);
- переводники, предназначенные для соединения узлов КПО и элементов лифтовой колонны с разными присоединительными резьбами;
- монтажные патрубки, предназначенные для захвата оборудования элеватором или ключом при спускоподъемных операциях и стабилизации потока газа;
- расходные муфты, предназначенные для компенсации гидромеханического износа НКТ добываемым флюидом из-за сужения проходного сечения в элементах КПО;
- комплект инструментов и приспособлений для работы с канатной техникой.

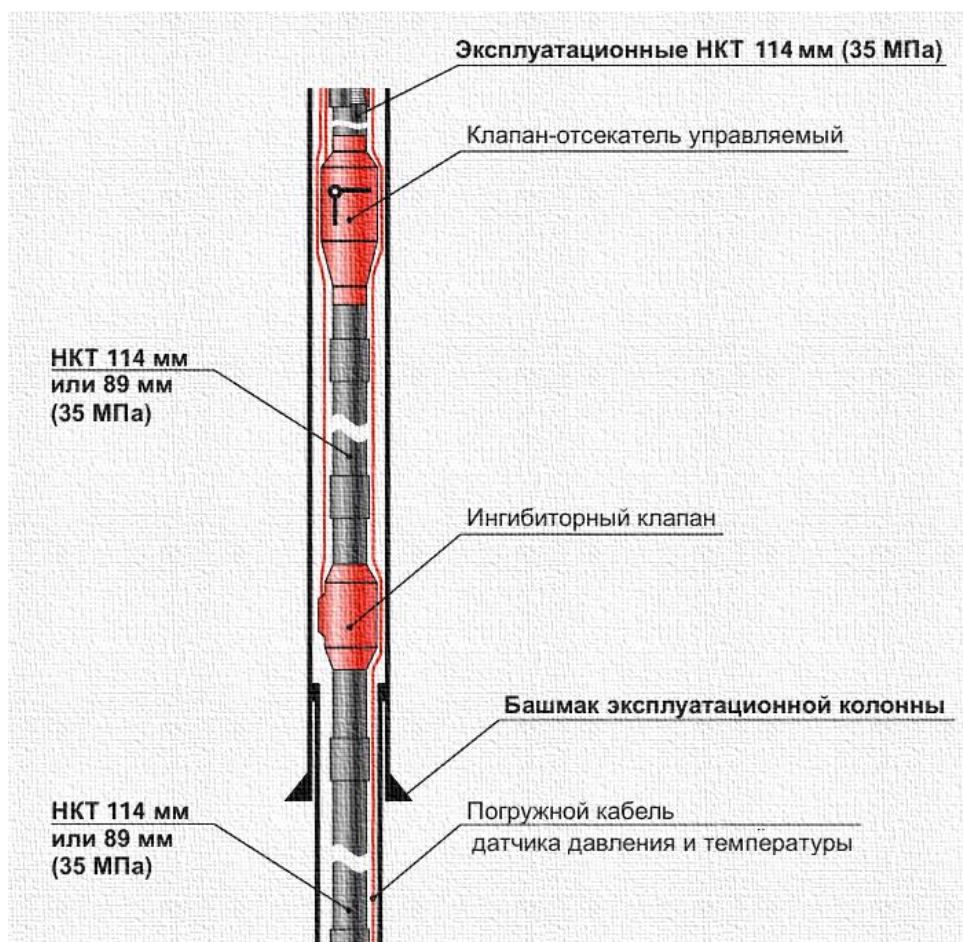


Рисунок 4.3 – Схема верхней части комплекса подземного оборудования проектируемых скважин Ковыктинского ГКМ (составлено автором)

Производится спуск колонны эксплуатационных лифтовых НКТ с КПО до глубины 10-15 м выше подвески хвостовика 114 мм со скоростью не более 0,25 м/с. Стингер стыкуется с полированной приёмной воронкой.

Производится промывка скважины над головой полированной воронки раствором КС1 плотностью  $1050 \text{ кг/м}^3$  в течение двух циклов. Интервал 0-50 м заполняется незамерзающей жидкостью.

Производится монтаж КПО. На устье монтируется верхняя часть фонтанной арматуры (ФА).

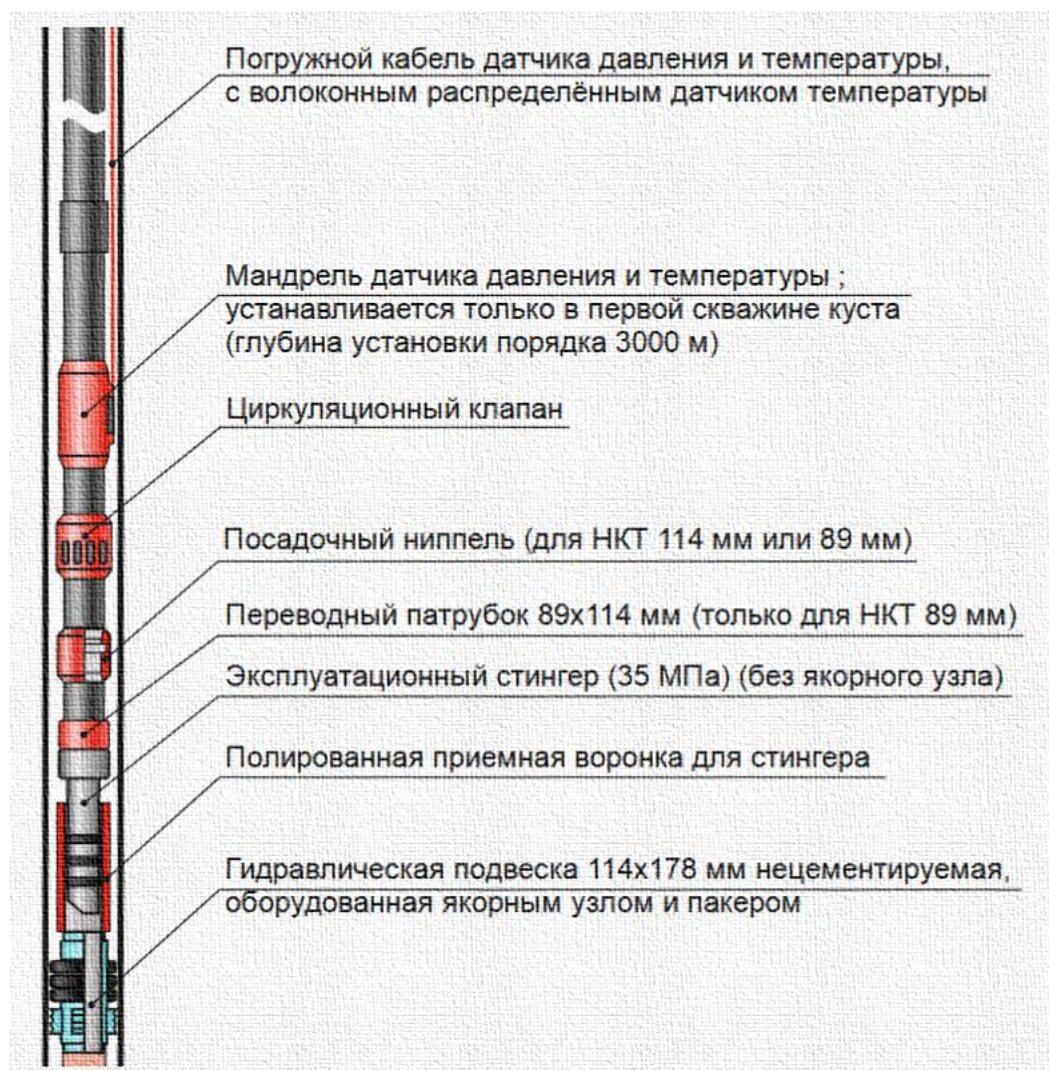


Рисунок 4.4 – Схема части комплекса КПО ниже башмака эксплуатационной колонны и выше гидравлической подвески хвостовика (составлено автором)

## 6. Освоение скважины

Производится монтаж колтюбинговой установки.

Производится вызов притока снижением уровня:

- ГНКТ спускаются на 200 м ниже уровня жидкости в НКТ, подаётся азот;
- продолжается плавный спуск ГНКТ до расчётной глубины (надувного клапана);
- из скважины отдувается жидкость, находящаяся над надувным пакером. Надувной пакер извлекается на ГНКТ;
- производится шаблонирование ствола скважины на ГНКТ до забоя с отдувкой скважины азотом;
- при увеличении дебита производительность закачки азота уменьшается;
- при получении устойчивого притока из пласта подача азота в ГНКТ прекращается, продолжается выпуск жидкости из скважины по кольцевому пространству и выкидной линии в ёмкости с последующим переключением газожидкостного потока на временную факельную линию;
- производится подъём ГНКТ из скважины.

Скважина отрабатывается на факел при депрессии до 40% от пластового давления до полной очистки от техногенных примесей.

При образовании газовых гидратов осуществляется подача в трубное пространство ингибитора гидратообразования через ингибиторный клапан (рисунок 4.3).

При соответствии дебита скважины проектному показателю этап освоения считается завершённым, и скважина передаётся организации-недропользователю. Скважина передаётся под давлением, глушение допускается в исключительных случаях с принятием мер по предупреждению загрязнения продуктивного пласта. При этом допускается временная (на срок до 6 месяцев с возможностью продления) приостановка скважин на период окончания работ по обустройству и подключению скважин к системе сбора без их глушения после ГРП, освоения и исследования.

#### **4.3 Сферы применения разработанной ингибирующей технологической жидкости**

Разработанная ингибирующая технологическая жидкость имеет несколько вариантов применения при освоении газовых скважин.

В соответствии с разделом 4.2, на этапе нормализации забоя и пробного освоения (п. 4) производится разбуривание сёдел муфт ГРП с использованием раствора КСl плотностью  $1050 \text{ кг/м}^3$ . Применение КСl является оправданным, поскольку он является ингибитором глин и не вызывает их набухание, сохраняя фильтрационные свойства пласта. После разбуривания продукты бурения вымываются аналогичным раствором КСl, а ГНКТ поднимается. После этой операции может быть предложено заполнение НКТ разработанной ингибирующей технологической жидкостью. При этом ГНКТ опускается к забою, а раствор КСl вытесняется раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП / КМЦ / ПГМГ. В ходе экспериментальных исследований разработанный состав показал фильтрационные характеристики, превосходящие фильтрационные характеристики КСl, однако для подтверждения возможности замены КСl на  $\text{NH}_4\text{Cl}$  должны быть проведены дополнительные исследования. На данном этапе возможность использования  $\text{NH}_4\text{Cl}$  может также обеспечиваться применением блокирующего состава, изолирующего пласт от разработанной технологической жидкости.

При вызове притока, особенно на его начальной стадии, когда дебит небольшой, скорость движения газа относительно мала, а доля жидкой фазы в НКТ – велика, вероятность образования газовых гидратов в верхней части скважины, удалённой от горячего продуктивного пласта, довольно велика. В этом случае предварительное заполнение скважины разработанным составом после вытеснения раствора КСl позволит избежать образования гидратов.

Замещение раствора КСl разработанной ингибирующей технологической жидкостью может выполняться и при технологии освоения, не предусматривающей ГНКТ, когда отработка скважины ведётся по затрубному пространству и по НКТ.

В соответствии с разделом 4.2, перед спуском КПО НКТ выше установленного надувного пакера заполняется раствором КСl, а при монтаже КПО производится промывка скважины раствором КСl. На данных этапах риск гидратообразования отсутствует, так как газ находится ниже надувного пакера. Поэтому в данных технологических операциях в качестве промывочной жидкости

целесообразно использовать KCl. Возможность образования газовых гидратов появляется на следующем этапе при основном вызове притока, однако смонтированный КПО позволит осуществлять подачу ингибитора через ингибиторный клапан. Таким образом, второй вариант применения разработанной ингибирующей технологической жидкости – подача вместо метанола при вызове притока после монтажа КПО.

Отдельно стоит упомянуть важность кинетического ингибирующего эффекта технологической жидкости. Закачанный в трубы НКТ разработанный состав продолжит свое действие и после разбавления многофазным потоком, выносимым из пласта при вызове притока. За счет увеличенного периода нуклеации образование газового гидрата в лифтовой колонне будет происходить не сразу после достижения термобарических условий, а с определенной задержкой во времени, зависящей от степени переохлаждения и турбулентности потока. Временной задержки будет достаточно для выноса пачки пластовой продукции из благоприятных для гидратообразования условий в зону с термобарическими параметрами, расположенными правее равновесной кривой гидратообразования.

Преимуществом разработанного состава является возможность его доставки на отдалённые месторождения в составе сухого компаундера, что упрощает логистику и процесс приготовления ингибитора.

#### **4.4 Взаимодействие разработанной технологической жидкости с породами продуктивного горизонта**

Поскольку гидратообразование происходит в колонне НКТ, контакт разрабатываемого состава на основе хлорида аммония с ПЗП не предусматривается [48]. Однако для подтверждения отсутствия негативных последствий взаимодействия с породой при возможном попадании технологической жидкости в ПЗП были проведены исследования составов на основе  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  на предмет физико-химического взаимодействия с образцом шлама Парфеновского горизонта Ковыктинского ГКМ на тестере линейного набухания глин Linear Swell Meter.

Результаты показаны на рисунке 4.5. Через 48 ч после начала эксперимента наименьшее линейное расширение показал образец, контактировавший с хлоридом натрия. Однако характер изменения размеров образцов показывает, что наименьшее линейное расширение (и набухание глин при их наличии в продуктивном горизонте) оказывает хлорид аммония.

У образца, контактировавшего с  $KCl$ , наблюдается самое большое линейное расширение, для данного образца пород без примеси глин оно составляет около 0,4% через 48 ч после начала эксперимента.

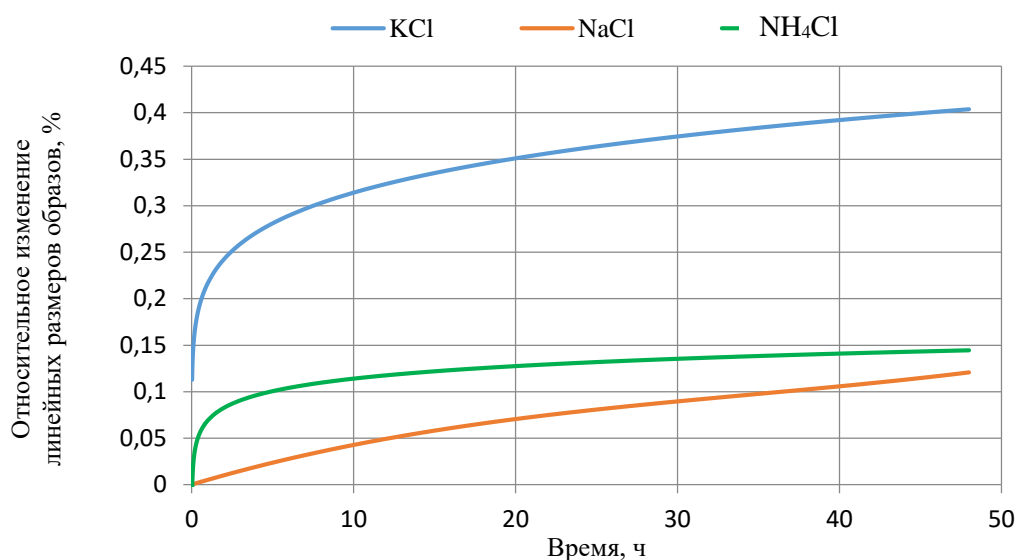


Рисунок 4.5 – Изменения линейных размеров образцов со временем при их исследовании в тестере линейного набухания (составлено автором)

#### 4.5 Определение зон возможного гидратообразования при освоении скважин

Определение температуры газа в стволе работающей скважины является важной задачей с точки зрения определения интервалов, опасных с точки зрения гидратообразования. На практике наиболее надёжными способами определения температуры газа по стволу скважины являются непосредственные измерения глубинными термометрами. Расчёт распределения температуры по стволу работающей скважины довольно трудозатратен, так как, с одной стороны, невозможно получить надёжные исходные данные по теплофизическим свойствам пород, окружающих ствол скважины по её длине, а с другой стороны – из-за того, что происходящие вокруг скважины тепловые процессы не являются установившимися. Тем не менее, определим температуру газа в стволе работающей

скважины в соответствии с методикой, представленной в Инструкции по комплексным исследованиям газовых и газоконденсатных скважин [1]. Рассмотрим в качестве примера скважину при дебите  $Q = 300$  тыс. м<sup>3</sup>/ч и депрессии 40% от пластового давления (в соответствии с рабочим проектом при освоении скважины).

Распределение температуры по глубине ствола работающей скважины рассчитывается по формуле (4.1):

$$T_x = T_{пл} - \Gamma(L - x) - (T_{пл} - T_3)e^{-\alpha(L-x)} + \frac{1 - e^{-\alpha(L-x)}}{\alpha} \left[ \Gamma - \frac{A}{C_p} - \frac{D_i(P_{пл} - P_x)}{L - x} \right], \quad (4.1)$$

где  $T_{пл}$  – пластовая температура, 56,7 °С;

$\Gamma$  – средний геотермический градиент, °С/м;

$x$  – глубина, для которой рассчитывается температура газа, м;

$T_3$  – температура на забое скважины, °С;

$\alpha$  – коэффициент;

$L$  – глубина скважины, 3323 м;

$A$  – термический эквивалент работы, 1/427 ккал/м · ч · °С;

$C_p$  – теплоёмкость газа в пластовых условиях, ккал/кг · °С;

$D_i$  – коэффициент Джоуля-Томсона для середины интервала от забоя до расчётной точки, К/МПа.

$P_{пл}$  – пластовое давление, 25,4 МПа;

$P_x$  – давление в рассматриваемой точке, МПа.

Средний геотермический градиент определяется по формулам (4.2-4.3):

$$\Gamma = \frac{T_{пл} - T_{н.с.}}{L - h_{н.с.}}, \quad (4.2)$$

где  $T_{н.с.}$  – температура нейтрального слоя, °С;

$h_{н.с.}$  – глубина нейтрального слоя, м.

Средний геотермический градиент рассчитан по данным рабочего проекта на строительство скважин по формуле (4.3):

$$\Gamma = \frac{56,7 - 4}{3323 - 10} \approx 0,0159 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{м}. \quad (4.3)$$

Коэффициент  $\alpha$  определяется по формулам (4.4):

$$\alpha = \frac{5,214 \cdot \lambda_{\text{п}}}{\rho_{\text{отн}} \cdot Q_{\text{ч}} \cdot C_p \cdot f(\tau)}, \quad (4.4)$$

где 5,214 – коэффициент;

$\lambda_{\text{п}}$  – теплопроводность горных пород, ккал/м · ч · °С;

$\rho_{\text{отн}}$  – относительная плотность газа, 0,627 в соответствии с рабочим проектом;

$Q_{\text{ч}}$  – дебит газа, м<sup>3</sup>/ч;

$f(\tau)$  – безразмерная функция времени.

Теплопроводность горных пород рассчитывается из теплопроводности отдельных интервалов, отличающихся по литологическому составу. Коэффициент  $\lambda_{\text{п}}$  рассчитан в справочных изданиях для различных пород, так, для доломита  $\lambda_{\text{п}} = 2$  ккал/м · ч · °С, для известняка  $\lambda_{\text{п}} = 1,6 \dots 2,0$  ккал/м · ч · °С, для каменной соли  $\lambda_{\text{п}} = 4,4 \dots 6,0$  ккал/м · ч · °С. С учётом таблицы 4.2 теплопроводность горных пород принята  $\lambda_{\text{п}} = 2$  ккал/м · ч · °С.

Дебит газа в час  $Q_{\text{ч}}$  определяется из принятого к расчёту суточного дебита по формуле (4.5):

$$Q_{\text{ч}} = Q/24 = 12500 \text{ м}^3/\text{с}, \quad (4.5)$$

где  $Q$  – принятый к расчёту суточный дебит скважины.

Теплоёмкость газа  $C_p$  принята равной 0,6 ккал/кг · °С, что соответствует теплоёмкости газа с высоким содержанием метана при заданных условиях.

Безразмерная функция времени вычисляется по формуле (4.6):

$$f(\tau) = \ln \left( 1 + \sqrt{\frac{\pi \cdot \lambda_{\text{п}} \cdot \tau}{C_{\text{п}} \cdot R_{\text{с}}^2}} \right), \quad (4.6)$$

где  $\tau$  – время работы скважины с момента пуска, ч;

$C_{\text{п}}$  – теплоёмкость горных пород, для практических расчётов с учётом насыщения пород влагой может приниматься равным 700 ккал/м<sup>3</sup> · °С;

$R_c$  – радиус скважины, 0,073 м в соответствии с рабочим проектом (диаметр долота 146 мм).

Если время работы скважины с момента пуска равно 10 ч, то безразмерная функция времени находится по формуле (4.7):

$$f(\tau) = \ln \left( 1 + \sqrt{\frac{\pi \cdot 2 \cdot 10}{700 \cdot 0,073^2}} \right) \approx 1,6300 \quad (4.7)$$

Коэффициент  $\alpha$ , в соответствии с формулой 4.4 будет равен (4.8):

$$\alpha = \frac{5,214 \cdot 2}{0,627 \cdot (300\,000/24) \cdot 0,6 \cdot 1,63} \approx 0,0014 \text{ м}^{-1}. \quad (4.8)$$

Перепад температуры в ПЗП работающей скважины найден по формуле (4.9):

$$T_{\text{пл}} - T_3 = \frac{D_i \cdot (P_{\text{пл}} - P_3) \cdot \ln \left[ 1 + \frac{0,383 \cdot Q_{\text{ч}} \cdot \rho_{\text{отн}} \cdot C_p \cdot \tau}{h \cdot C_{\text{п}} \cdot R_c^2} \right]}{\ln(R_k/R_c)}, \quad (4.9)$$

где  $R_k$  – радиус контура питания скважины, м;

$h$  – перфорированный интервал пласта, принят равным 40 м.

Радиус контура питания скважины принят равным 500 м. Информация о данной величине в рабочем проекте отсутствует. Необходимо отметить, что изменение принятого радиуса контура питания скважины не влияет существенно на результат расчёта: рассчитываемая температура газа на глубинах менее 1 км меняется при существенном изменении  $R_k$  на десятые доли градуса.

Коэффициент Джоуля-Томсона для природного газа в приближённых расчётах может приниматься равным от 2 до 4 К/МПа. В расчёте принято значение 3 К/МПа.

Забойное давление при депрессии 40% от пластового давления определяется по формуле (4.10):

$$P_3 = (1 - 0,4)P_{\text{пл}} = 15,24 \text{ МПа}. \quad (4.10)$$

Таким образом, перепад температуры в ПЗП работающей скважины вычисляется по формуле (4.11):

$$T_{\text{пл}} - T_3 = \frac{3 \cdot (25,4 - 15,24) \cdot \ln \left[ 1 + \frac{0,383 \cdot 12500 \cdot 0,627 \cdot 0,6 \cdot 10}{40 \cdot 700 \cdot 0,073^2} \right]}{\ln(500/0,073)} = \quad (4.11)$$

$$= 16,57 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Затем осуществляется расчёт по формуле (4.1) температуры газа для заданной глубины. На рисунке 4.6 показаны кривые распределения температуры газа по стволу скважины спустя 10 ч после пуска. Депрессия на пласт зафиксирована на уровне 40% от пластового давления, давление на устье – на уровне 0,3 МПа (сброс на факел), дебит при этом варьировался в широком диапазоне от 100 до 600 тыс. куб. м / сут.

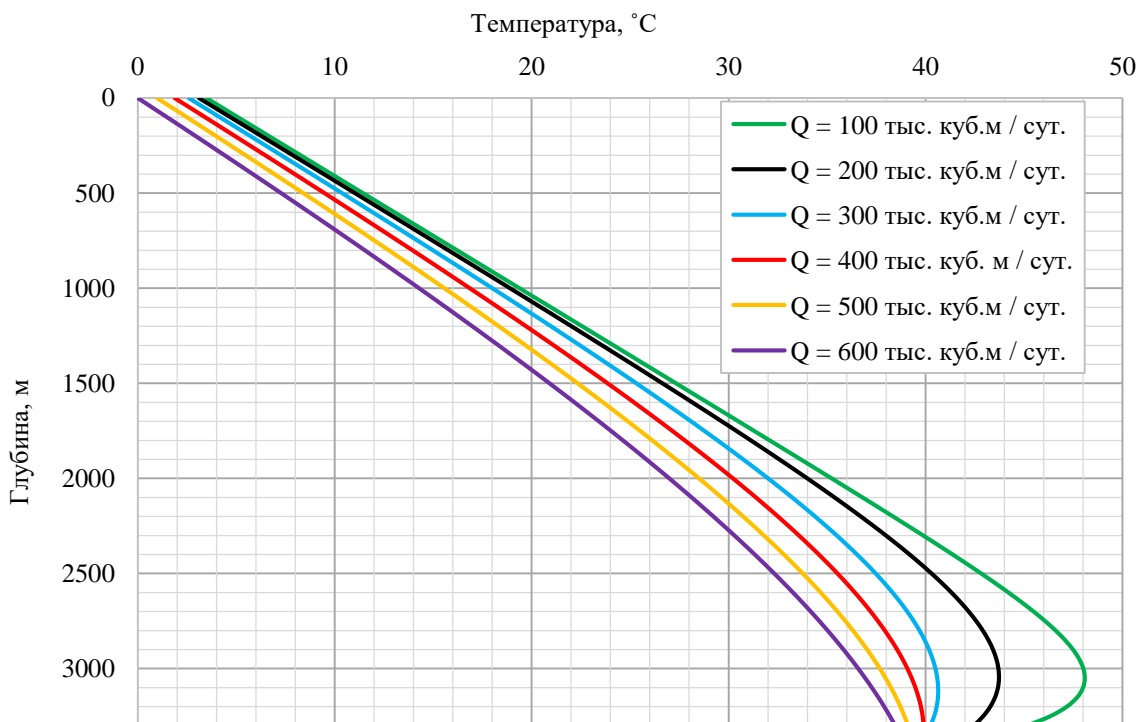


Рисунок 4.6 – Распределение температуры газа в стволе работающей скважины при различных дебитах и фиксированной депрессии на пласт 40% через 10 ч после пуска (составлено автором)

При рассмотрении зависимостей следует отметить, что при освоении скважина заполнена технологической жидкостью – при пробном вызове притока в НКТ и хвостовике, а при вызове притока после монтажа КПО – выше надувного пакера. В первое время после начала вызова притока происходит интенсивный выброс жидкости из скважины, и тепловые процессы в ней протекают не так, как

показывают приближённые аналитические зависимости. Однако для первичной оценки рисков гидратообразования данная методика может применяться.

Рассмотрим Р-Т диаграммы газожидкостной фазы в скважине при её функционировании 10 ч после пуска в рассматриваемых вариантах – депрессия зафиксирована, дебит варьируется (рисунок 4.7). На рисунке 4.7 также показаны кривые фазового равновесия в системе «метан – вода – ингибитор», где в роли ингибитора выступает раствор КСl (используется при освоении скважины на Ковыктинском ГКМ) и раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / ПВП / КМЦ / ПГМГ с одинаковой плотностью  $1050 \text{ кг/м}^3$ , а также в системе «метан – вода» при отсутствии ингибиторов. При рассмотрении данных графиков необходимо отметить, что кривые фазового равновесия гидратов в присутствии ингибиторов получены не для природного газа, а для метана. В составе природного газа Ковыктинского месторождения Парфёновского газоносного горизонта содержание метана составляет порядка 92 масс. % [3].

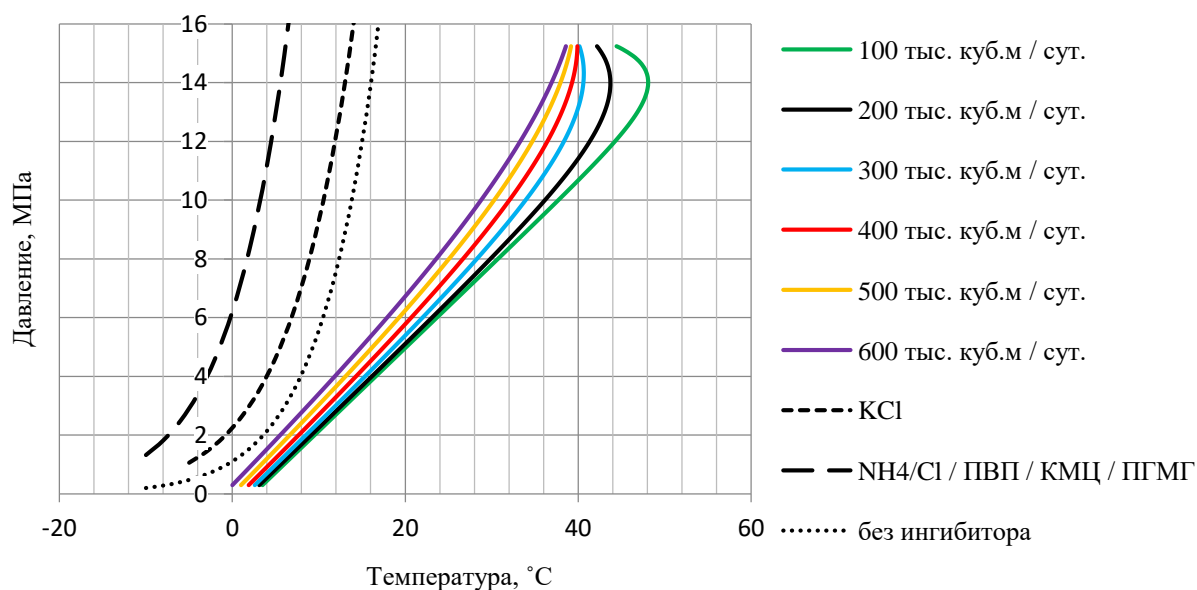


Рисунок 4.7 – Р-Т диаграммы газожидкостной фазы в скважине, время работы 10 ч после пуска, депрессия на пласт 40%, дебит варьируется (составлено автором)

Графики, показанные на рисунке 4.7, позволяют сделать вывод, что при достижении в процессе освоения депрессии 40% от пластового давления, вне зависимости от достигнутого дебита, скважина должна работать в безгидратном

режиме. Нужно отметить, что запас по температуре при достижении дебита 600 тыс. м<sup>3</sup> / сут. при отсутствии ингибиторов на глубине 200-400 м составляет всего 2 °С. Однако высокоминерализованная пластовая вода, как было сказано выше, является ингибитором гидратообразования, а оставшаяся технологическая жидкость также имеет ингибирующие свойства.

На практике изменение депрессии на пласт приводит к изменению дебита газа, а потому целесообразно связать эти параметры. Положим, что при предусмотренной проектом на этапе освоения максимальной депрессии на пласт 40% от пластового давления дебит составит 500 тыс. м<sup>3</sup> / сут, и при дальнейшем анализе будем придерживаться этого условия.

Рассмотрим распределение температуры газа по стволу скважины в зависимости от времени после пуска скважины. На рисунке 4.8 построены зависимости для скважины с дебитом 500 тыс. м<sup>3</sup> / сут при депрессии 40% от пластового давления по прошествии времени после пуска от 0,5 до 24 ч.

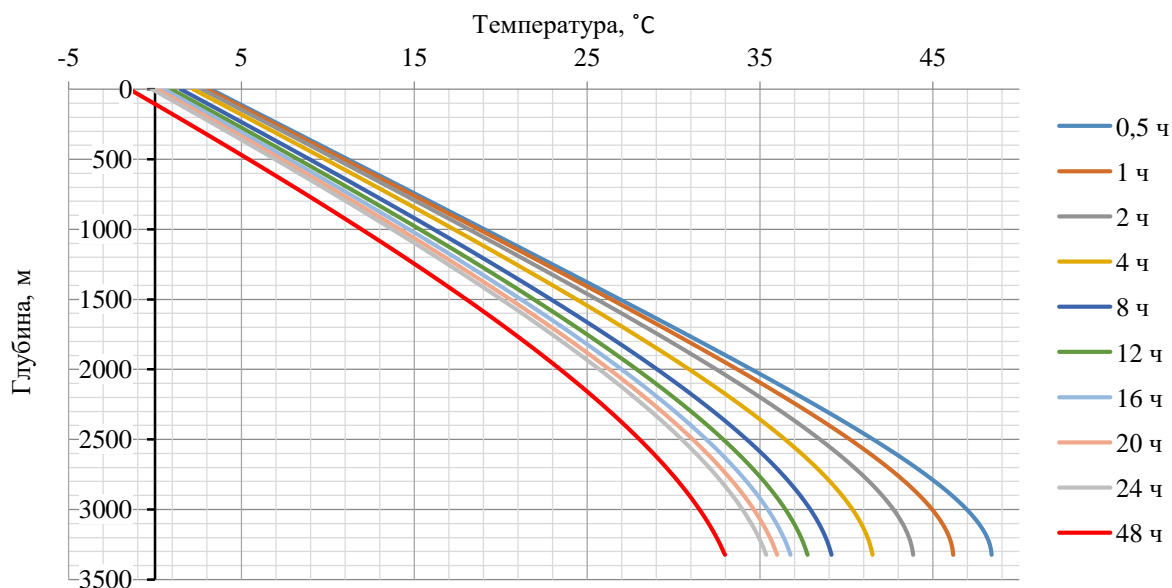


Рисунок 4.8 – Распределение температуры газа в стволе работающей скважины при дебите 500 тыс. м<sup>3</sup> / сут при депрессии 40% от пластового давления по прошествии различного времени после пуска (составлено автором)

Анализ графика на рисунке 4.8 показывает, что со временем температура газа в скважине снижается, и через сутки после пуска скважины на устье пересекает

нулевую отметку. Обратимся к анализу P-T диаграмм для данных условий (рисунок 4.9).

Из рисунка 4.9 видно, что скважина функционирует в безгидратном режиме, однако через 48 часов после пуска скважины запас по температуре до гидратообразования практически отсутствует: он меньше 2 °С на глубинах 50-850 м, а на глубинах 100-550 м он составляет порядка 1 °С. Следует отметить, что на результаты расчёта влияют некоторые принятые параметры, особенно сильно – изменение коэффициента Джоуля-Томсона. В общем случае он непостоянен при различных температуре и давлении, а потому в уточнённых расчётах при наличии таких данных следует учитывать его изменение. При выборе значения коэффициента Джоуля-Томсона выше средних значений, например, 4 К/МПа, P-T диаграммы меняются (рисунок 4.10).

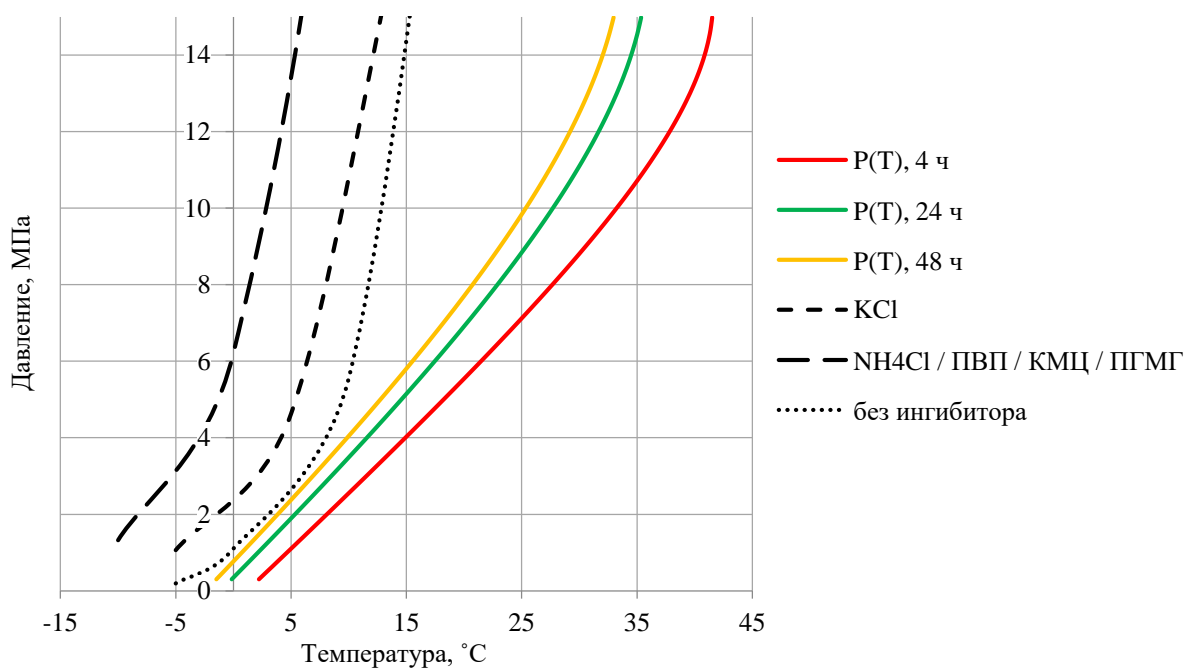


Рисунок 4.9 – P-T диаграммы газожидкостной фазы в скважине, P-T диаграммы системы «метан – вода – ингибитор» и «метан – вода» (составлено автором)

Таким образом, уже через 4 ч после пуска скважина будет близка к переходу в режим возможного образования газовых гидратов, и со временем гидратообразование будет усиливаться. Через 48 ч скважина от устья до глубины 1050 м будет работать при гидратообразовании, и эффективным методом предотвращения гидратообразования будет применение разработанной

ингибирующей технологической жидкости или метанола. Но, в отличие от метанола, разработанный состав обладает также кинетическим действием, увеличивая время индукции более, чем на 7 ч. В связи с этим даже при работе скважины в неблагоприятном с точки зрения образования гидратов термобарическом режиме в течение нескольких часов разработанная ингибирующая технологическая жидкость может исключить их образование.

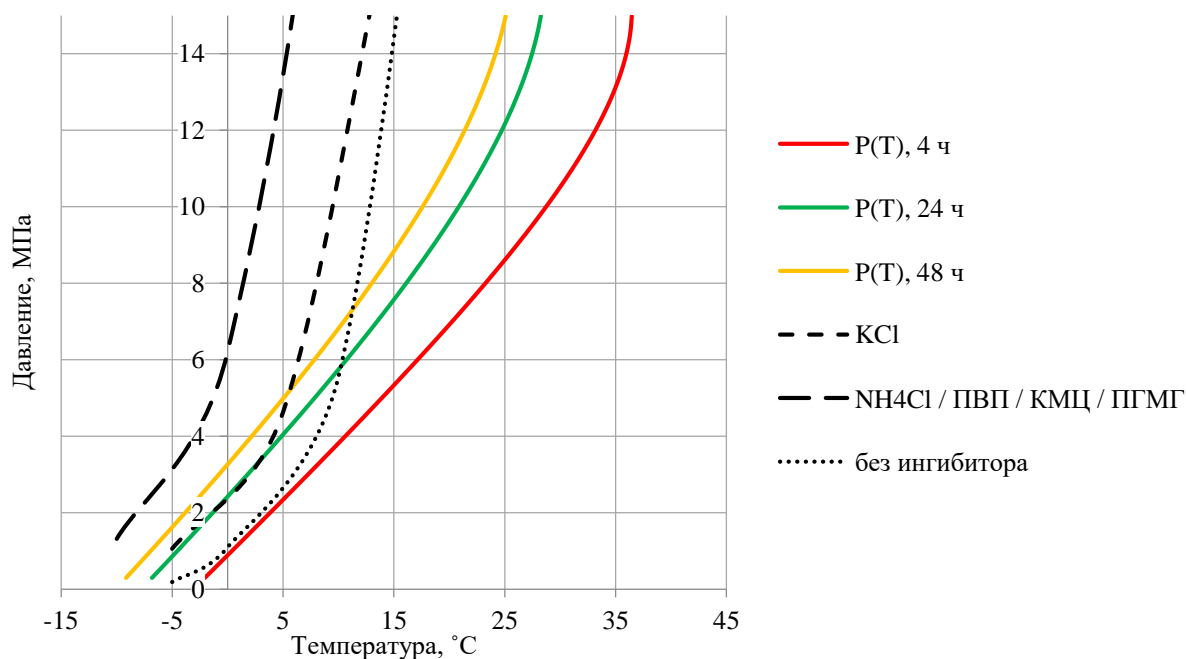


Рисунок 4.10 – P-T диаграммы газожидкостной фазы в скважине, P-T диаграммы системы «метан – вода – ингибитор» и «метан – вода» при коэффициенте Джоуля-Томсона 4 К/МПа (составлено автором)

Зададим также связь между дебитом и давлением скважины. При забойном давлении, равном пластовому, дебит равен нулю. Через две точки можно провести бесконечно количество парабол, однако, поскольку интерес представляет не вся кривая целиком, сделаем допущение, что вершина параболы располагается на оси ординат. Индикаторная кривая скважины в этом случае принимает вид, показанный на рисунке 4.11.

В этом случае кривые распределения температуры газа по стволу скважины, в отличие от представленных на рисунке 4.6, не просто смещаются, но и пересекаются (рисунок 4.12).

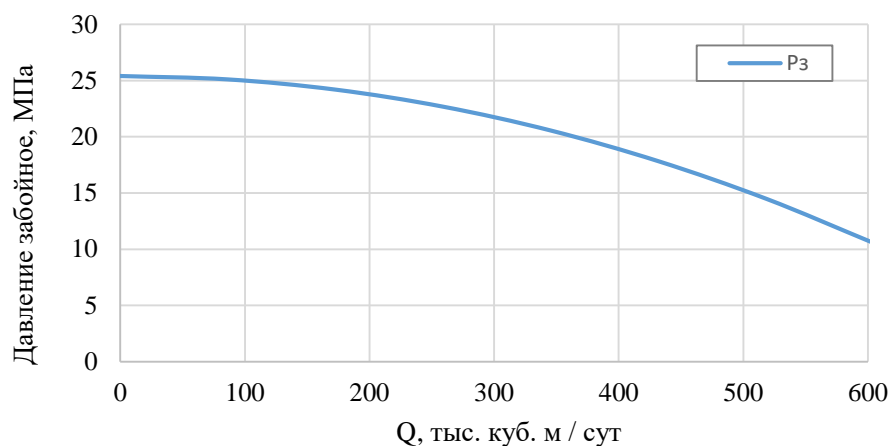


Рисунок 4.11. Индикаторная кривая скважины с дебитом 500 тыс. м<sup>3</sup> / сут при депрессии на пласт 40% (составлено автором)

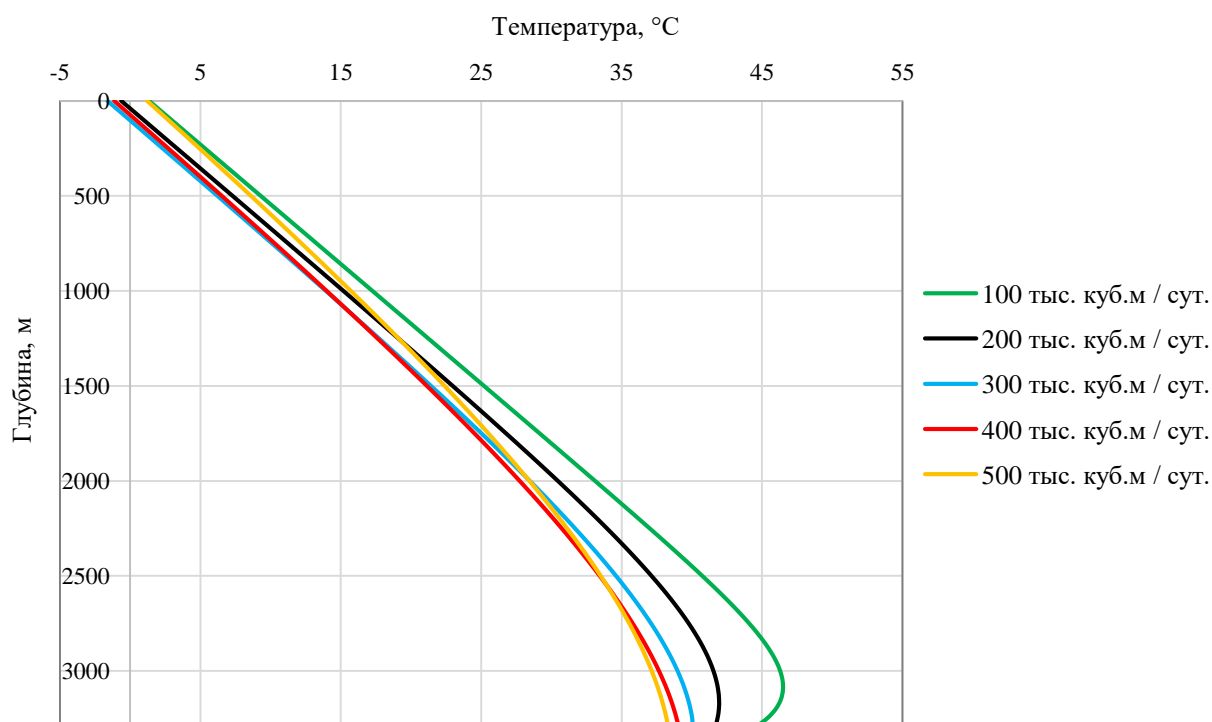


Рисунок 4.12. Распределение температуры газа в стволе работающей скважины при различном дебите и депрессии на пласт через 10 ч после пуска (составлено автором)

На рисунке 4.13 показаны P-T диаграммы скважины при её постепенном выводе на проектные значения дебита, а также P-T диаграммы системы «метан – вода – ингибитор» и «метан – вода». Скважина работает в безгидратном режиме при дебите 100 тыс. м<sup>3</sup> / сут (через 4 ч после пуска), а при дебите 500 тыс. м<sup>3</sup> / сут (через 20 ч после пуска).

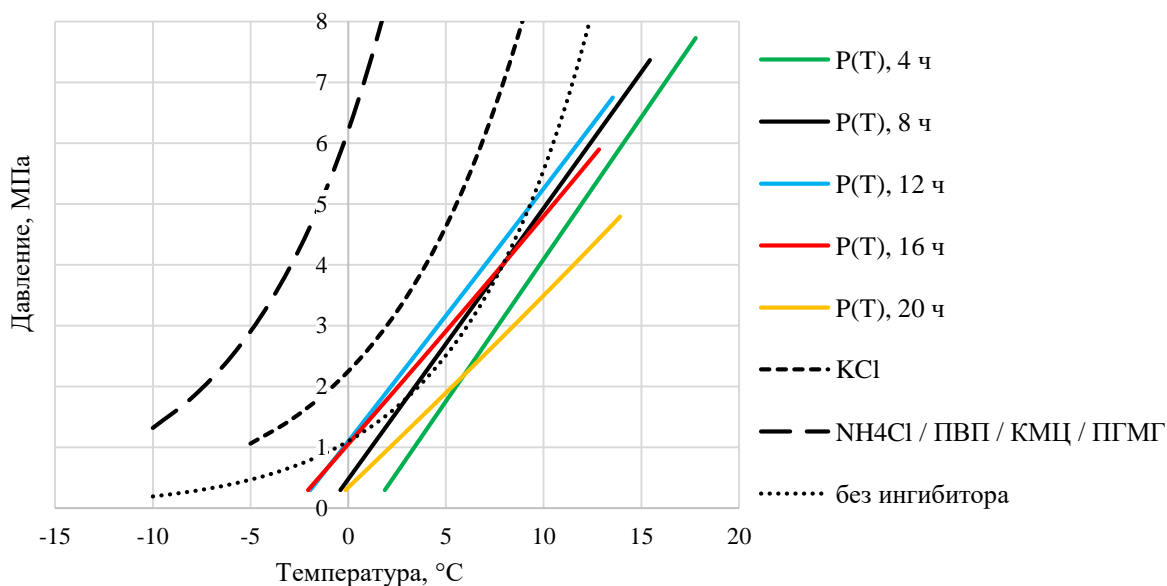


Рисунок 4.13 – P-T диаграммы скважины её при постепенном выводе на проектные значения дебита, а также P-T диаграммы системы «метан – вода – ингибитор» и «метан – вода» (составлено автором)

Анализ рисунков 4.12 и 4.13 показывает, что при достижении определённого значения дебита скважина может выйти из режима работы, сопровождающегося гидратообразованием. На рисунке 4.14 показано изменение температуры газа по стволу скважины от устья до глубины 1000 м при постепенном выходе на проектные значения дебита в процессе освоения. Точками на кривых показаны зоны возможного образования газовых гидратов.

Следует отметить, что при эксплуатации скважины устьевое давление увеличивается до 1-2 МПа [44]. С одной стороны, это приведёт к увеличению температуры газа вблизи устья на несколько градусов, а с другой стороны – увеличит и давление, в результате чего скважина может вновь перейти в режим работы, сопряжённый с риском гидратообразования. В таком случае с помощью ингибиторного клапана, установленного на рассматриваемых скважинах Ковыктинского ГКМ, необходимо подавать раствор ингибитора гидратообразования.

Согласно рабочему проекту на строительство скважин, ингибиторный клапан устанавливается на глубине 1200 м. Это согласуется с полученными результатами в части анализа зон потенциального гидратообразования.

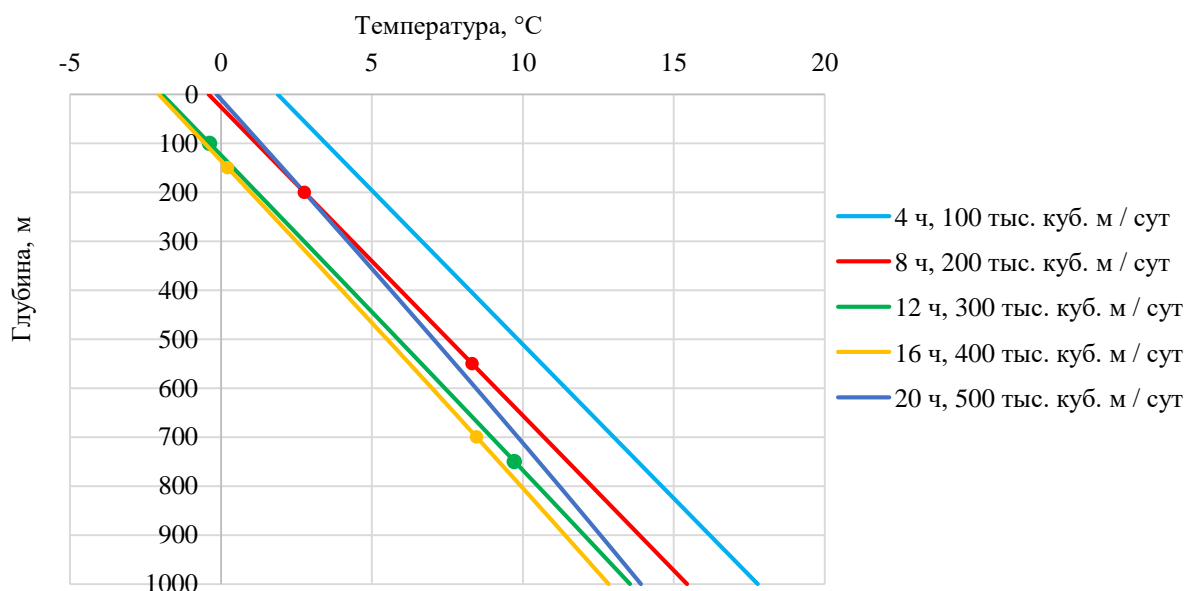


Рисунок 4.14 – Изменение температуры газа по стволу скважины от устья до глубины 1000 м при постепенном выходе на проектные значения дебита (составлено автором)

Нужно отметить, что в некоторых режимах работы гидраты могут образовываться на глубинах до 500 м, и закачка через ингибиторный клапан метанола, растворимого не только в конденсате, но и в природном газе, приводит к снижению эффективности его использования. Таким образом, через ингибиторный клапан может подаваться разработанная ингибирующая технологическая жидкость.

#### 4.6 Выводы к главе 4

В четвёртой главе проанализированы основные технологические решения и условия выполнения работ по строительству кустовых скважин на Ковыктинском ГКМ. Определены способы применения разработанной ингибирующей технологической жидкости. Так, жидкость может применяться при пробном освоении, после разбуривания сёдел муфт ГРП и удалении продуктов бурения с технологической жидкостью КС1. Экспериментально установлено, что негативное воздействие раствора хлорида аммония на фильтрационные свойства коллектора существенно меньше, чем воздействие хлорида калия. Однако разработанный состав может применять в том числе вместе с блокирующим составом для недопущения дополнительного взаимодействия с пластом. Также разработанная

ингибирующая технологическая жидкость может применяться при освоении после монтажа КПО, в этом случае она подаётся через входящий в компоновку комплекса ингибиторный клапан, установленный ниже зон потенциального возникновения газовых гидратов.

Применение на месторождении технологии освоения, не предусматривающей ГНКТ, когда отработка скважины ведётся по затрубному пространству и по НКТ, не исключает использования разработанной ингибирующей технологической жидкости.

Произведён расчёт температуры газа вдоль скважины при её работе на факел. Были сделаны некоторые допущения: приняты значения теплоёмкости газа в пластовых условиях, теплоёмкости пород, принято постоянство вдоль скважины и значение коэффициента Джоуля-Томсона, приняты в соответствии с инженерной практикой значения некоторых других параметров. Также на графиках в рамках проводимого анализа были построены Р-Т диаграммы скважинных условий (природный газ) и Р-Т диаграммы для системы «метан – вода – ингибитор» и «метан – вода». Проанализированы зависимости распределения температуры газа вдоль скважины при фиксированной депрессии на пласт и различном дебите, а также при задании зависимости дебита от забойного давления (одна скважина, выводимая на проектный дебит, в разных режимах работы). Проанализированы Р-Т диаграммы в скважине и сделан вывод о зонах потенциального образования гидратов.

Анализировалось влияние времени после пуска скважины на термобарические условия в скважине. Установлено, что в процессе освоения при выводе на проектный дебит скважина может переходить в режим работы, сопряжённый с повышенным риском гидратообразования, а затем переходить в безгидратный режим работы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации предлагается новое решение актуальной научно-технической задачи повышения эффективности борьбы с гидратообразованием в насосно-компрессорных трубах при освоении скважин использованием ингибирующей технологической жидкости.

По результатам диссертационной работы сформулированы следующие наиболее значимые результаты:

1. Выполнен обзор условий и механизмов возникновения газовых гидратов на газовых месторождениях, а также методов предотвращения гидратообразования. Обосновано, что катион аммония способен оказывать ингибирующий эффект по отношению к упорядоченной структуре газового гидрата за счёт наличия водородных связей.

2. Разработана методика исследования ингибиторов гидратообразования, включающая определение равновесных параметров разложения гидратов, а также кинетических параметров их образования – времени индукции (методом фиксированной температуры переохлаждения и методом постоянного снижения температуры) и максимальной температуры переохлаждения.

3. Проведены экспериментальные исследования термодинамических и кинетических свойств ингибирующих жидкостей с плотностью 1050 кг/м<sup>3</sup> в диапазонах давлений от 3 до 32 МПа. Установлено, что среди хлоридов калия, натрия и аммония, а также тиоцианата аммония и карбамида наиболее сильный ингибирующий эффект оказывает NH<sub>4</sub>Cl, смещая кривую фазового равновесия относительно KCl и NaCl на 8 ° при 20 МПа.

4. Предложена математическая модель на основе уравнения Клапейрона-Клаузиуса, связывающая температуру и давление образования гидратов метана, и определены её коэффициенты для исследуемых систем «метан – вода – ингибитор».

5. Разработана ингибирующая технологическая жидкость для борьбы с гидратообразованием при освоении скважин с плотностью 1050 кг/м<sup>3</sup>, обеспечивающая предотвращение образования гидратов в НКТ, включающая

$\text{NH}_4\text{Cl}$  (15-20 масс. %), ПВП (0,5-1 масс. %.), КМЦ (1-2 масс. %), ПГМГ (0,2-0,4 масс. %) и воду техническую (76,6-83,3 масс. %). Установлено, что данный состав в области давлений до 6 МПа показывает аналогичную, а в области давлений выше 6 МПа – превосходящую ингибирующую способность в сравнении с раствором метанола 20 масс. % (снижение равновесной температуры на 2,2 °С при 20 МПа). Разработанный состав в 2,5 раза увеличивает нуклеационный период образования гидратов относительно раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

6. Выработаны практические рекомендации по определению зон потенциального образования гидратов в НКТ. Также даны рекомендации по применению состава ингибитора на месторождениях, осложнённых возникновением газовых гидратов в процессе операций по освоению газовых скважин.

Перспективы дальнейших исследований по теме диссертационной работы связаны с экспериментальной проверкой совместимости разработанного состава с модельной смесью газов, в том числе с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , а также с уточнением вопросов возможного расширения перечня технологических операций, в которых может быть использован разработанный состав.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

- ГДИ – газогидродинамические исследования;
- ГКМ – газоконденсатное месторождение;
- ГНКТ – гибкие насосно-компрессорные трубы;
- ДНС – динамическое напряжение сдвига;
- ДСН – додецилсульфат натрия;
- ДТАБ – бромида додецилтриметиламмоний;
- КИГ – кинетический ингибитор гидратообразования;
- КМЦ – карбоксиметилцеллюлоза;
- КПО – комплекс подземного оборудования;
- ММП – многолетнемёрзлые породы;
- НКТ – насосно-компрессорные трубы;
- ПВ – пластическая вязкость;
- ПВП – поливинилпирролидон;
- ПВС – поливиниловый спирт;
- ПГИ – промыслово-геофизические исследования;
- ПГМГ – полигексаметиленгуанидина хлорид;
- ПЗП – призабойная зона пласта;
- ТИГ – термодинамический ингибитор гидратообразования;
- ЦТАБ – бромид цетилтриметиламмоний.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиев, З. С. Инструкция по комплексному исследованию газовых и газоконденсатных пластов и скважин / З. С. Алиев, Е. С. Абрамов, С. А. Андреев. – Москва: Издательство Недр, 1980. – 301 с. – EDN YTKBJR.

2. Базилевский, М. П. Отбор оптимального числа информативных регрессоров по скорректированному коэффициенту детерминации в регрессионных моделях как задача частично целочисленного линейного программирования / М. П. Базилевский // Прикладная математика и вопросы управления. – 2020. – № 2. – С. 41–54.

3. Белькович, М. Л. Расчет компонентно-фракционного состава добываемого пластового флюида Ковыктинского месторождения / М. Л. Белькович // Науки о Земле и недропользование. – 2025. – Т. 48, – № 2 (91). – С. 237–248. – DOI: 10.21285/2686-9993-2025-48-2-237-248.

4. Березовский, Д. А. Методы предупреждения и ликвидации гидратообразования при эксплуатации газовых скважин на примере месторождения Узловое / Д. А. Березовский, Г. В. Кусов, О. В. Савенок // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2017. – № 2. – С. 82–108.

5. Буслаев, Г. В. Исследование термодинамических и кинетических свойств ингибиторов гидратообразования на основе аммониевых солей / Г. В. Буслаев, **А. Ю. Лаврик** // Научный журнал Российского газового общества. – 2025. – № 4 (50). – С. 48–55. – EDN POFJQC.

6. Буслаев, Г. В. Обзор современных исследований газовых гидратов и ингибиторов гидратообразования для применения при освоении скважин / Г. В. Буслаев, **А. Ю. Лаврик**, Р. Р. Исламов, Б. Ш. Муслимов // Научный журнал Российского газового общества. – 2024. – № 2 (44). – С. 16–25. – EDN QSVBXT.

7. Буслаев, Г. В. Газовые гидраты: ингибиторы термодинамического действия / Г. В. Буслаев, **А. Ю. Лаврик**, А. Е. Анашкина // Инновационные технологии в нефтегазовой отрасли: Сборник трудов V Международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию со дня рождения профессора К.М. Тагирова, Ставрополь, 02–06 декабря 2024 года. – Ставрополь: "АГРУС"

Ставропольского государственного аграрного университета, 2024. – С. 377-383. – EDN UXINOY.

8. Буслаев, Г. В. Применение смесового состава жидкости заканчивания для подавления гидратообразования при освоении скважин в условиях Западной Сибири / Г. В. Буслаев, **А. Ю. Лаврик** // Инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе: Сборник трудов VI Международной научно-практической конференции, посвященной 80-летию Победы в Великой Отечественной войне, Ставрополь, 24–28 октября 2025 года. – Ставрополь: ООО "Бюро новостей", 2025. – С. 425-429. – EDN FDUKQK.

9. Васильева, З. А. Техногенные выбросы углеводородов при вскрытии мерзлых и газогидратосодержащих пластов / З. А. Васильева, А. В. Родичкин // Актуальные проблемы нефти и газа. – 2018. – № 4 (23). – С. 53.

10. Воронцов, А. А. Анализ факторов, влияющих на образование газовых гидратов в свободном и поровом объеме / А. А. Воронцов, Г. В. Буслаев, М. С. Сандыга, Г. Ю. Коробов, В. В. Никитин // Научный журнал Российского газового общества. – 2023. – № 3. – С. 32-43.

11. Воротынцев, В. М. Газовые гидраты – новый класс примесей в особочистых газах и парогазовых смесях / В. М. Воротынцев, В. М. Малышев // Успехи химии. – 1998. – Т. 67, – № 1. – С. 87–99.

12. Галиулин, Р. В. 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. – С. 101-110.

13. Герасимов, Ю. А. Фазовые превращения в газодобывающих скважинах Ковыктинского газоконденсатного и Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождений (Восточная Сибирь)/ Ю. А. Герасимов, В. Б. Крапивин, В. А. Истомина, В. Г. Квон, Д. В. Сергеева, А. А. Тройникова, С. И. Долгаев // Георесурсы. – 2026. – Т. 28. – №. 1. – С. 32-42. – DOI: 10.18599/grs.2026.1.10.

14. Гиричева, Н. И. Структура и энергетика метановых гидратов / Н.И. Гиричева, А. А. Ищенко, В. И. Юсупов, В. Н. Баграташвили, Г. В. Гиричев // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2014. – №9.

15. Глаголев, К.В. Физическая термодинамика: учебное пособие. К.В. Глаголев, А.Н. Морозов; под редакцией Л.К. Мартинсона, А.Н. Морозова. — Москва: МГТУ им. Баумана. — 2004. — 270 С.
16. Глебова, Л. В. Методы борьбы с гидратообразованием / Л. В. Глебова, О. Л. Медникова // Геология, география и глобальная энергия. — 2014. — № 3(54). — С. 71-73. — EDN SJYZGH.
17. Гриценко, А.И. Сбор и промысловая подготовка газа на северных месторождениях России. [и др.]. — Москва: ОАО «Издательство «Недра», 1999. — 473 с. — ISBN 5-247-03818-5.
18. Грунвальд, А. В. Использование метанола в газовой промышленности в качестве ингибитора гидратообразования и прогноз его потребления в период до 2030 г // Нефтегазовое дело. — 2007. — №. 2. — С. 1-25.
19. Деряев, А. Р. Особенности технологии бурения для одновременной раздельной эксплуатации скважин / А. Р. Деряев. — Петрозаводск: Международный центр научного партнерства «Новая Наука» (ИП Ивановская И.И.), 2022. — 371 с. — ISBN 978-5-00174-508-2. — EDN KSGSXP.
20. Дорофеев, А. А. «Севернефтегазпром» — пилотный проект по освоению туронских залежей / А. А. Дорофеев, А. В. Ларин // Нефтегазовая вертикаль. — 2011. — № 15-16. — С. 76-77.
21. Жарикова, Н. Х. Анализ эффективности методов борьбы с гидратами на Уренгойском нефтегазоконденсатном месторождении / Н. Х. Жарикова, А. Н. Горпинченко, И. Р. Садыкова // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). — 2022. — № 3. — С. 81-97. — EDN HGOMOR.
22. Жданов, Р. К. Теоретическое исследование влияния наноразмерных "пузырей" метана на процесс гидратообразования / Р. К. Жданов, К. В. Гец, Ю. Ю. Божко, В. Р. Белослудов // Российский химический журнал. — 2024. — Т. 68, № 4. — С. 12-19. — DOI 10.6060/rcj.2024684.2. — EDN VUQKPD.
23. Жижин, М. В. Перспективные решения и направления в области прогнозирования и моделирования гидратообразования / М. В. Жижин, О. В.

Савенок // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2023. – № 2. – С. 230-256. – EDN DUYWVI.

24. Зайцев, В. И. Анализ особенностей строительства эксплуатационных скважин в условиях многолетнемерзлых пород / В.И. Зайцев, А.В. Карпиков // Науки о Земле и недропользование. – 2024. – Т. 47, № 3 (88). – С. 61-74.

25. Запорожец, Е. П. Теоретические аспекты кинетики газовых гидратов / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак // Записки Горного института. – 2014. – Т. 210. – С. 11-20. – EDN TGNKOR.

26. Запорожец, Е. П. Факторы, влияющие на скорость роста газовых кристаллогидратов / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак // Нефтепромышленное дело. – 2015. – № 1. – С. 49-56. – EDN TFYVXH.

27. Зефилов, Н. С. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. Н. С. Зефилов. – М.: Большая российская энциклопедия, –1998. – Т. 5: Три-Ятр. – 783 С.

28. Истомин, В. А. Гидратообразование в призабойной зоне пласта при освоении туронских залежей Западной Сибири / В. А. Истомин, П. А. Моисейкин, В. Н. Абрашов [и др.] // Научно-технический сборник Вести газовой науки. – 2013. – № 5(16). – С. 99-104. – EDN RTHLNR.

29. Истомин, В. А. Особенности применения метанола для предупреждения гидратообразования в скважинах Чаяндинского НГКМ / В. А. Истомин, Д. В. Изюмченко, В. Б. Крапивин, А.А. Тройникова [и др.] // Нефтегазохимия. – 2022. – № 1-2. – С. 60-67. – DOI 10.24412/2310-8266-2022-1-2-60-67. – EDN VTWUGK.

30. Истомин, В. А. Газовые гидраты в природных условиях / В. А. Истомин, В. С. Якушев. Том 1. – Москва: Издательство Недра, 1992. – 235 с. – ISBN 5-247-02442-7. – EDN YSOMOR.

31. Ишмияров, Э. Р. Современные тенденции в разработке и применении ингибиторов гидратообразования / Э. Р. Ишмияров, А. И. Волошин, В. А. Докичев // Практические аспекты нефтепромышленной химии: Сборник тезисов докладов научно-практической конференции, Уфа, 24–27 мая 2022 года. – Уфа: Фонд

поддержки и развития науки Республики Башкортостан, 2022. – С. 59-60. – EDN NOSIPE.

32. Квеско, Н. Г. Ингибиторная защита оборудования от гидратообразования на газовых месторождениях Восточной Сибири / Н. Г. Квеско, Б. Б. Квеско // Евразийский союз ученых. – 2015. – № 8-4(17). – С. 94-97. – EDN WWNLAL.

33. Кильдышев, С.Н. Выделение объектов эксплуатации на многопластовом Южно-Русском нефтегазоконденсатном месторождении / С. Н. Кильдышев, Д. А. Кубасов, А. А. Дорофеев [и др.] // Территория Нефтегаз. – 2011. – № 6. – С. 42-47. – EDN MNUEKP.

34. Коробов, Г. Ю. Условия исследования образования газогидратных и асфальтосмолопарафиновых отложений при добыче нефти механизированным способом/ Г. Ю. Коробов, А. А. Воронцов // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334 (10). – С. 61–75.

35. Крымчева, Г. Г. Влияние углерода на коррозию и наводороживание конструкционной стали в сероводородсодержащих растворах хлористого натрия и уксусной кислоты [Текст] / Г.Г. Крымчева, И.Л. Розенфельд, В.Р. Везирова // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. – 1983. – №1. – С.11-14.

36. Кузнецов, Ф. А. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований / Ф. А. Кузнецов, В. А. Истомина, Т. В. Родионова // Российский химический журнал. – 2003. – Т. 47. – №. 3. – С. 5-18.

37. Кузьмин, А. М. Технико-экономическая оценка технологии малотоннажного производства метанола при парциальном окислении природного газа воздухом / А. М. Кузьмин, А. А. Улманис, С. Н. Ценева [и др.] // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2022. – № 1. – С. 144-169. – DOI 10.17122/ogbus-2022-1-144-169. – EDN CPSOMY. Режим доступа: <https://ogbus.ru/article/view/11328> (дата обращения 08.02.2026).

38. Лаврик, А. Ю. Перспективные азотсодержащие ингибиторы гидратообразования для освоения скважин / А. Ю. Лаврик, Г. В. Буслаев // Прорывные технологии в разведке, разработке и добыче углеводородного сырья:

Тезисы докладов III Международной научно-практической конференции, Санкт-Петербург, 22–24 мая 2024 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, 2024. – С. 124-125. – EDN PCOQ GK.

39. Лапердин, А. Н. Освоение и испытание первой экспериментальной двухзабойной скважины на Южно-Русском месторождении / А.Н. Лапердин, Т.В. Сопнев, Р.Р. Хасаянов и др. // Наука и ТЭК. – 2012. – № 1. – С. 25–26.

40. Лиманский, Е. Н. Основные физико-химические методы борьбы с гидратообразованиями на газовых скважинах / Е. Н. Лиманский // Южно-российский вестник геологии, географии и глобальной энергии. – 2006. – № 11(24). – С. 16-18. – EDN KKNRKT.

41. Лятс, К. Г. Проектирование и режимы эксплуатации уникальной малотоннажной установки по производству метанола на Юрхаровском месторождении / К. Г. Лятс // Наука и техника в газовой промышленности. – 2008. – № 1(32). – С. 101-107. – EDN IJQZDD.

42. Манаков, А. Ю. Суспензии газовых гидратов в нефтях: часть 2. реологические свойства / А. Ю. Манаков, Е. Ю. Шиц, О. О. Цеков, В. В. Корякина // Российский химический журнал. 2024. №4. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/suspenszii-gazovyh-gidratov-v-neftyah-chast-2-reologicheskie-svoystva> (дата обращения: 16.03.2026).

43. Муратова, Э. Ж. Ингибитор гидратообразования на основе смесей моноэтиленгликоля и метанола / Э.Ж. Муратова, В.Б. Крапивин, В.А. Истомин и др. // Вести газовой науки. – 2023. - № 4. – С. 145-154.

44. Николаев, О. В. О расчете потерь давления для газовой скважины, продукция которой содержит воду / О. В. Николаев, П. А. Моисейкин, И. В. Стоноженко, С. А. Шулепин // Научно-технический сборник Вести газовой науки. – 2015. – № 3(23). – С. 42-46. – EDN WJGQBF.

45. Николаев, Н. И. Исследование ингибирующей способности бурового раствора с кинетическим ингибитором при разведке газовых гидратов / Н. И. Николаев, Т. Лю, Р. М. Вафин // Инженер-нефтяник. – 2011. – №. 3. – С. 28-32.

46. Новоселова, И. Ю. Методическое обеспечение согласования проектов социально-экономического развития региона и его потенциалов / И. Ю. Новоселова, А. Л. Новоселов // Экономика. Налоги. Право. – 2025. – Т. 18, № 4. – С. 89-100. – DOI 10.26794/1999-849X-2025-18-4-89-100. – EDN FORRKM.

47. Носов, В. В. Ингибиторы газогидратообразования: настоящее и будущее / В. В. Носов, А. И. Волошин, В. А. Докичев // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2022. – № 5(139). – С. 58-72. – DOI 10.17122/ntj-oil-2022-5-58-72. – EDN KMNPAУ.

48. Павлюченко, В. И. Особенности технологии глушения скважин в заглинизированных коллекторах / В. И. Павлюченко // Вестник молодого ученого УГНТУ. – 2015. – № 2(2). – С. 18-21. – EDN VLCACD.

49. Патент № 2855205 Российская Федерация, МПК С09К 8/52 (2006.01). Состав для борьбы с гидратообразованием при освоении скважин: № 20251322009: заявл. 18.11.2025; опубл. 30.01.2026 / Г. В. Буслаев, А. Ю. Лаврик; заявитель/патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II» – 7 с.

50. Прошутинский, М. С. Химические методы предупреждение гидратообразования в системах добычи нефти и газа / М. С. Прошутинский // Актуальные проблемы недропользования: тезисы докладов XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых, Санкт-Петербург, 15–21 мая 2022 года. Том 1. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2022. – С. 73-75. – EDN GZLCWA.

51. Пудакова, В. Е. Гидратообразование в нефтегазовой отрасли и методы борьбы с ним / В. Е. Пудакова, В. Г. Афанасенко, А. В. Рубцов // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2021. – № 11. – С. 306-311. – DOI 10.24412/2071-6168-2021-11-306-311. – EDN ТОСКХХ.

52. Сивцев, В. И. Оценка возможности образования газовых гидратов в газоносных пластах на склонах Сунтарского поднятия/ А.И. Сивцев, И.И. Рожин // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2025. – Т.20. – №3. – EDN: KZIVRZ.

53. Сидельковская, Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров / Ф.П. Сидельковская, – М.: Наука, – 1970. – 150 с.
54. Сморгин, Г. И. Теория и методы получения искусственного льда / Г.И. Сморгин. – Новосибирск: Наука, – 1988. – 281 с.
55. Сосновский, Е. Е. Технические возможности станции контроля испытания скважин в эксплуатационной колонне / Е. Е. Сосновский, С. С. Авраменко // Каротажник. – 2012. – № 11(221). – С. 167-181. – EDN PFJAJV.
56. Фаресов, А. В. Сравнение эффективности ингибиторов гидратообразования кинетического типа и опыт их промышленного применения в ПАО "Оренбургнефть" / А.В. Фаресов, А.И. Пономарёв, Е.А. Круглов, А.П. Баряев // Научно-технический сборник «Вести газовой науки». – 2016. – № 2. – С. 117–122.
57. Хабенко, Д. А. Определение зависимости между концентрацией метанола и скоростью коррозии по испытываемым образцам / Д. А. Хабенко // Вестник магистратуры. – 2016. – №. 10-1 (61). – С. 36-40.
58. Чижевская, Е. Л. Интеллектуальные экспертные системы управления расходом ингибиторов гидратообразования в промысловых газопроводах /, Е. Л. Чижевская, А. Д. Выдренков, А. Н. Шиповалов [и др.] // Нефтегазовое дело. – 2024. – Т. 22, –№ 6. – С. 128-142. – DOI 10.17122/ngdelo-2024-6-128-142. – EDN FIDOMQ.
59. Шабаров, А. Б. Проектирование установки ускоренного роста газогидрата из ледяных частиц микронного размера в потоке газа / А. Б. Шабаров, М. Ю. Данько, А. В. Ширшова // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – 2011. – № 7. – С. 46-51. – EDN OGAFJF.
60. Швачко, Е. В. Взаимосвязь понятий и проблемы классификации трудноизвлекаемых и нетрадиционных ресурсов и запасов газа непрерывных нефтегазовых систем / Е. В. Швачко, А. В. Гурова, В. В. Шишляев [и др.] // Наука и техника в газовой промышленности. – 2022. – № 1(89). – С. 45-58. – EDN VWKCRD.
61. Шостак, Н. А. Особенности определения параметров кубической кристаллической решетки клатратных гидратов / Н.А. Шостак // Известия высших

учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2025. – № 2. – С. 104–115. DOI: 10.21685/2072-3040-2025-2-8.

62. Шуткина, Я. Д. Особенности предупреждения гидратообразования для условий Ковыктинского газоконденсатного месторождения / Я. Д. Шуткина, А. И. Кагарманов // Нефтяная столица: Сборник материалов Седьмого международного молодежного научно-практического форума, Ханты-Мансийск, 03–04 апреля 2024 года. – Ханты-Мансийск: Автономная некоммерческая организация содействия развитию инновационной деятельности "Центр научно-технических решений", 2024. – С. 347-352. – EDN EFDLHN.

63. Эрдеи-Груз, Т. Явления переноса в водных растворах / Т. Эрдеи-Груз/ перевод с английского с предисловием и под редакцией Н. С. Лидоренко, Ю. А. Мазитова. — Москва: Мир, 1976. — 595 С.

64. Юнусов, Р. Р. Малотоннажные установки по производству метанола в газодобывающих районах Крайнего Севера / Р. Р. Юнусов, С. Н. Шевкунов, Дедовец [и др.] // Газохимия. – 2008. – С. 58-61. – EDN LPBXIB.

65. Bobev, S. Methanol – inhibitor or promoter of the formation of gas hydrates from deuterated ice? / S. Bobev, K. T. Tait // American Mineralogist. – 2004. – Т. 89. – №. 8-9. – С. 1208-1214. – DOI:10.2138/am-2004-8-907.

66. Bozorgian, A. Investigation of Hydrate Formation Kinetics and Mechanism of Effect of Inhibitors on it, a Review // on the surface. – 2021. – V. 16. – p. 20.

67. Buslaev, G. Hybrid system of hydrogen generation by water electrolysis and methane partial oxidation / G. Buslaev, Al Lavrik, **An Lavrik**, P. Tsvetkov, // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – Vol. 48, Issue. 63. – P. 24166-24179. – DOI 10.1016/j.ijhydene.2023.03.098.

68. Buslaev, G. V. Comparative Study of Efficiency of Hydrate Inhibitors Based on Ammonium Salts and Polyvinylpyrrolidone / G. V. Buslaev, **A. Y. Lavrik** // International Journal of Engineering, Transactions A: Basics. – 2026. – Vol. 39, No. 04. – P. 898-905. – DOI: 10.5829/ije.2026.39.04a.08.

69. Canale, V. Hydrate induction time with temperature steps: A novel method for the determination of kinetic parameters / C. Valentino, A. Fontana, G. Siani, P. Profio

//Energy & Fuels. – 2019. – T. 33. – №. 7. – C. 6113-6118. – DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00875.

70. Carroll, J. Natural gas hydrates: a guide for engineers / John Carroll. – 4th ed. – Cambridge, MA : Gulf Professional Publishing, – 2020. – 394 P.

71. Chen, G. J. Thermodynamic modeling of hydrate formation based on new concepts / G. J. Chen, T. M. Guo // Fluid Phase Equilibria. – 1996. – Vol. 122, No. 1-2. – P. 43-65. – DOI 10.1016/0378-3812(96)03032-4. – EDN YAFHMG.

72. Choi, H. D. Polychlorinated biphenyls (PCB) and dichlorodiphenyltrichloroethane (DDE) air concentrations in the Lake Ontario region: Trends and potential sources. Atmospheric Environment / H. D. Choi, J. J. Pagano, M. S. Milligan, P. K. Hopke, S. Skubis, T. M. Holsen / – 2010. – 44(26), – P. 3173-3178. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.05.031.

73. Fakhreeva, A. V. Polysaccharides Are Effective Inhibitors of Natural Gas Hydrate Formation / A. V. Fakhreeva, V. V. Nosov, A. I. Voloshin, V. A. Dokichev // Polymers. – 2023. – Vol. 15, No. 7. – P. 1789. – DOI 10.3390/polym15071789. – EDN LXCTUP.

74. Fiedler, F. Modification of the van der Waals and Platteeuw model for gas hydrates considering multiple cage occupancy/ F. Fiedler, V. Vinš, A. Jäger, & R. Span //The Journal of Chemical Physics. – 2024. – T. 160. – №. 9.

75. Fu, W. Multiple controlling factors for methane hydrate formation in water-continuous system/ Fu W. et al. // Int. J. Heat Mass Transf. Elsevier Ltd. – 2019. – Vol. 131. – P. 757–771.

76. Gajanayake, S. M. Natural gas hydrates–Insights into a paradigm-shifting energy resource / Gajanayake S. M., Gamage R. P., Li X. S., & Huppert H. //Energy Reviews. – 2023. – T. 2. – №. 1. – C. 100013.

77. Gong, Y. Urea as a green thermodynamic inhibitor of sII gas hydrates / Y. Gong, R. I. Mendgaziev, W. Hu, Y. Li, Z. Li, A. S. Stoporev, A. Manakov, V. Vinokurov, T. Li & A. P. Semenov //Chemical Engineering Journal. – 2022. – Vol. 429 – P. 132386. – DOI 10.1016/j.cej.2021.132386. – EDN VVBTDQ.

78. Gupta, P. Investigation on the effect of ionic liquids and quaternary ammonium salts on the kinetics of methane hydrate / Gupta P. et al. //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2023. – T. 62. – №. 45. – C. 18852-18866.26T.

79. Hack, K. Hot isostatic pressing of Al–Ni alloys. / K. Hack // The SGTE Casebook, – P. 282–303. – DOI:10.1533/9781845693954.2.118.

80. Hassanpouryouzband, A. Gas hydrates in sustainable chemistry / A. Hassanpouryouzband et al. //Chemical society reviews. – 2020. – T. 49. – №. 15. – C. 5225-5309. DOI: 10.1039/C8CS00989A.

81. Herri, J. M. Derivation of a Langmuir type of model to describe the intrinsic growth rate of gas hydrates during crystallisation from gas mixtures/ J. M. Herri, M. Kwaterski //Chemical engineering science. – 2012. – T. 81. – C. 28-37. – DOI: 10.1016/j.ces.2012.06.016.

82. Hollas, D. Aqueous solution chemistry of ammonium cation in the auger time window / D. Hollas, et al //Scientific Reports. – 2017. – T. 7. – №. 1. – C. 756. DOI:10.1038/s41598-017-00756-x.

83. Hua, W. Cation effects on interfacial water organization of aqueous chloride solutions. I. Monovalent cations: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> / W. Hua, et al. //The Journal of Physical Chemistry B. – 2014. – T. 118. – №. 28. – C. 8433-8440. – DOI:10.1021/jp503132m.

84. Hussain, H. H. Review on application of quaternary ammonium salts for gas hydrate inhibition / H. H. Hussain, H. Husin/ Applied Sciences. – 2020. – Vol. 10(3). – P. 1011. – DOI:10.3390/app10031011.

85. Kelland, M. A. Feasibility study for the use of kinetic hydrate inhibitors in deep-water drilling fluids / M. A Kelland, et al. //Energy & Fuels. – 2008. – T. 22. – №. 4. – C. 2405-2410. – DOI:10.1021/ef800109e.

86. Keshavarz, L. Thermodynamic evaluation of inhibitors for methane-hydrate formation / L. Keshavarz, M. R. Ghaani, N. J. English // Fuel. – 2022. – Vol. 324. – P. 124672. – DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124672.

87. Khan, M. S. Kinetic behavior of quaternary ammonium hydroxides in mixed methane and carbon dioxide hydrates / M. S. Khan, et al //Molecules. – 2021. – T. 26. – №. 2. – C. 275. – DOI:10.3390/molecules26020275.
88. Korobov, G. Y. Analysis of Nucleation Time of Gas Hydrates in Presence of Paraffin During Mechanized Oil Production. / G. Y. Korobov, A. A. Vorontsov, G. V. Buslaev, V. T. Nguyen /// International Journal of Engineering, Transactions A: Basics. – 2024. – Vol. 37, No. 7. – P. 1343-1356. – DOI 10.5829/ije.2024.37.07a.13. – EDN RABRXO.
89. Kvamme, B. Small Alcohols as surfactants and hydrate promoters //Fluids. – 2021. – T. 6. – №. 10. – C. 345. DOI: 10.3390/fluids6100345.
90. Liao, B. Development of novel natural gas hydrate inhibitor and the synergistic inhibition mechanism with NaCl: Experiments and molecular dynamics simulation/ B. Liao et al. //Fuel. – 2023. – T. 353. – C. 129162. – DOI: 10.1016/j.fuel.2023.129162.
91. Liao, B. Microscopic insights into synergism effect of different hydrate inhibitors on methane hydrate formation: Experiments and molecular dynamics simulations / B. Liao, J. Wang, J. Sun, K. Lv, L. Liu, Q. Wang, Z. Chen // Fuel. – 2023. – Vol. – P. 340. – DOI: 10.1016/j.fuel.2023.127488.
92. Liu, X. Experimental Study on Inhibition of Hydrate Formation by Compound Solution of PVP and Ethylene Glycol Ether / X. Liu, Y. Zheng //IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – IOP Publishing, 2020. – T. 453. – №. 1. – C. 012094. – DOI:10.1088/1755-1315/453/1/012094.
93. Liu, Q. A review of the gas hydrate phase transition with a microfluidic approach/ Q. Liu, et al. //Energy Reviews. – 2023. – T. 2. – №. 1. – C. 100011. DOI: 10.1016/j.enrev.2022.100011.
94. Ludwig, R. Water: From clusters to the bulk/ R. Ludwig //Angewandte Chemie International Edition. – 2001. – T. 40. – №. 10. – C. 1808-1827. – DOI:10.1002/1521-3773(20010518)40:103.3.CO;2-T.

95. Lv, X. Experimental study of growth kinetics of CO<sub>2</sub> hydrates and multiphase flow properties of slurries in high pressure flow systems/ X. Lv, et al. //RSC advances. – 2019. – T. 9. – №. 56. – C. 32873-32888. – DOI:10.1039/C9RA06445A.
96. Maiti, M. Experimental and kinetic modelling studies on the gas hydrate inhibition effect of PVP K-90 in drilling fluids/ M. Maiti, A. K. Bhaumik, A. Mandal // Gas Science and Engineering, 2023. Vol. 115. 205015. – DOI:10.1039/C9RA06445A.
97. Manakov, A. Y. Physical chemistry and technological applications of gas hydrates: topical aspects/ A. Y. Manakov, A. S. Stoporev //Russian Chemical Reviews. – 2021. – T. 90. – №. 5. – C. 566-600. – DOI:10.1070/RCR4986.
98. Marcus, Y. Effect of ions on the structure of water: structure making and breaking //Chemical reviews. – 2009. – T. 109. – №. 3. – C. 1346-1370 DOI: 10.1021/cr8003828.
99. Martinez, C. Mechanisms, Growth Rates, and Morphologies of Gas Hydrates of Carbon Dioxide, Methane, and Their Mixtures/ C. Martinez et al. //Methane. – 2021. – T. 1. – №. 01. – DOI:10.3390/methane1010002.
100. Moujдин, I. A. Dual-functional gas hydrate inhibition of tetramethylammonium chloride for carbon dioxide-methane mixed gas systems / I. A. Moujдин, et al. //Fuel. – 2021. – T. 305. – C. 121598. – DOI:10.1016/j.fuel.2021.121598.
101. Pan, M. Heterogeneous and Coexisting Hydrate Phases—Formation under Natural and Laboratory Conditions / M. Luzi-Helbing, J.M. Schicks // Energy & Fuels. – 2022. – Vol. 36, № 18. – P. 10489–10503. – DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c01326.
102. Peyman, S. Thermodynamic Modelling of Gas Hydrate Formation in the Presence of Inhibitors and the Consideration of their Effect / S. Peyman, S. Noroozi // ASEAN Journal of Chemical Engineering. – 2014. – Vol. 1. – P. 45–58. – DOI:10.22146/ajche.49715.
103. Ravipati, S. Correction to “Analysis of Parameter Values in the van der Waals and Platteeuw Theory for Methane Hydrates Using Monte Carlo Molecular Simulations” / S. Ravipati, S. Punnathanam // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2012. – Vol. 51. – P. 15796–15798. – DOI:10.1021/ie303057f.

104. Satenov, K. G. Processes of methanol regeneration from water-methanol solutions in the oil and gas industry/ Satenov, K. G., Tkenbayev, S. M., Tashenov, Z. A., Akhmetov, Z. E., & Kadyrov, S. R. //Kazakhstan journal for oil & gas industry. – 2024. – T. 6. – №. 1. – C. 99-109. – DOI: 10.54859/kjogi108691.

105. Serbin, D.V. Study of the interaction between the drilling fluid and lake water during the opening of the subglacial Lake Vostok in Antarctica / D. Serbin, G. Buslaev, **A. Lavrik**, V. Kadochnikov, A. Dmitriev // Journal of Mining Institute. – 2025. – № 273 (eng). – P. 136–146. – EDN: NLWJEQ.

106. Sinehbaghizadeh, S. A fugacity approach for prediction of phase equilibria of methane clathrate hydrate in structure H / S. Sinehbaghizadeh, J. Javanmardi, A. Roosta, A.H. Mohammadi // Physical Chemistry Research. – 2017. – Vol. 5(3). – P. 465–481. – DOI: 10.22036/PCR.2017.69958.1334.

107. Sloan, E. D. A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice / E.D. Sloan, F. Fleyfel // AIChE Journal. – 1991. – Vol. 37(9). – P. 1281–1292.

108. Tang, C. Novel biosurfactants for effective inhibition of gas hydrate agglomeration and corrosion in offshore oil and gas pipelines / C. Tang, A. Farhadian, A. Berisha, M.A. Deyab, J. Chen, D. Iravani, D. Liang // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2022. – Vol. 11(1). – P. 353–367. – DOI:10.1021/acssuschemeng.2c05716.

109. Thoutam, P. Comparative Analysis of Hydrate Nucleation for Methane and Carbon Dioxide / P. Thoutam, S. Rezaei Gomari, F. Ahmad, M. Islam // Molecules. – 2019. – Vol. 24. – P. 1055. – DOI:10.3390/molecules24061055.

110. Ul Haq, I. Ionic liquids for the inhibition of gas hydrates. A review / I. Ul Haq, A. Qasim, B. Lal, D.B. Zaini, K.S. Foo, M. Mubashir, K.S. Khoo, D.-V.N. Vo, E. Leroy, P.L. Show // Environmental Chemistry Letters. – 2022. – Vol. 20. – P. 2165–2188. – DOI:10.1007/s10311-021-01359-9.

111. Wang, L.B. Review on the Applications and Modifications of the Chen-Guo Model for Hydrate Formation and Dissociation / L.B. Wang, J.-L. Cui, C.-Y. Sun, Q.-L. Ma, S.-S. Fan, X.-H. Wang, G.-J. Chen // Energy & Fuels. – 2021. – Vol. 35(4). – P. 2936–2964. DOI:10.1021/acs.energyfuels.0c03977.

112. Xiao, C.W. Key factors controlling the kinetics of secondary hydrate formation in the porous media / C.W. Xiao, X.S. Li, G. Li, Y. Yu, Y.F. Weng, Q.N. Lv, J.X. Yu // *Gas Science and Engineering*. – 2023. – Vol. 110. – P. 204911. – DOI:10.1016/j.jgsce.2023.204911.

113. Yang, L. Thermotactic habit of gas hydrate growth enables a fast transformation of melting ice / L. Yang, D. Guan, A. Qu, Q. Li, Y. Ge, H. Liang, Y. Song // *Applied Energy*. – 2023. – Vol. 331. – P. 120372. – DOI: 10.1016/j.apenergy.2022.120372.

114. Xiaofang L. Study on methane hydrate formation in gas–water systems with a new compound promoter / Xiaofang L., D Lu, Y., Liu, S Zhou, J Zuo, H Jin, B Shi, E Li // *RSC advances*. – 2019. – V. 9. – №. 57. – C. 33506-33518. – DOI: 10.1039/C9RA06467B.

115. Yasuda, K. Thermophysical properties of clathrate hydrates with various guests for novel technologies: a review / K. Yasuda, R. Ohmura // *International Journal of Thermophysics*. – 2024. – Vol. 45(10). – P. 139. – DOI: 10.1007/s10765-024-03429-w.

116. Zhou, S. Experimental study on hydrate formation and flow characteristics with high water cuts / S. Zhou, et al. // *Energies*. – 2018. – Vol. 11, – № 10. DOI:10.3390/en11102610.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Акт о внедрении результатов диссертационной работы



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
«ИНК-СЕРВИС»

664007, Иркутская обл. Иркутск г. Красногвардейская ул. строение № 35А  
Тел. +7 (3952) 211-351, факс +7 (3952) 283-105

www.irkutskoil.ru, e-mail inks@irkutskoil.ru

ОКПО 77622114, ОГРН 1143850036318, ИНН 3849037856, КПП 785050001



Утверждаю

Директор ООО «ИНК-СЕРВИС»  
Петрухин К.Ю.

Дата « 04 » 02 2026 г.

#### АКТ

о внедрении (использовании) результатов  
кандидатской диссертации

Лаврик Анны Юрьевны, соискателя ученой степени  
по научной специальности 2.8.2. Технология бурения и освоения скважин

Рабочая комиссия в составе:

Председатель: директор ООО «ИНК-СЕРВИС» Петрухин К.Ю.

Члены комиссии: заместитель директора – главный инженер Андреев В.В.,  
директор дирекции Гафнер В.В.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему «Обоснование и разработка состава ингибирующей технологической жидкости для освоения газовых скважин в условиях гидратообразования», представленной на соискание ученой степени кандидата наук, использованы в научно-исследовательской и производственной деятельности ООО «ИНК-СЕРВИС» с целью повышения эффективности освоения продуктивных пластов с аномально низкими пластовыми давлениями в условиях гидратообразования в виде:

- результатов экспериментальных исследований и методик подбора ингибиторов гидратообразования на основе аммониевых соединений и поливинилпирролидона;

- методики применения состава как ингибитора двойного действия, проявляющего кинетические и термодинамические свойства для условий месторождений Восточной Сибири.


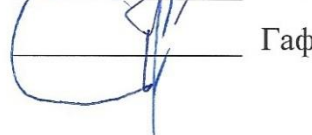
Использование указанных результатов позволяет повысить качество предпроектной подготовки составов ингибиторов, минимизировать технологические риски при проведении ОПИ реагентов и снизить затраты на материально-технические ресурсы при проведении работ.

**Председатель комиссии**

Директор ООО «ИНК-СЕРВИС»  Петрухин К.Ю.

**Члены комиссии:**

Заместитель директора –  
главный инженер

Андреев В.В.

Директор дирекции

Гафнер В.В.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

## Свидетельство о государственной регистрации изобретения

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ  
№ 2855205

**СОСТАВ ДЛЯ БОРЬБЫ С  
ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕМ ПРИ ОСВОЕНИИ  
СКВАЖИН**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II" (RU)*

Авторы: *Буслаев Георгий Викторович (RU), Лаврик Анна Юрьевна (RU)*

Заявка № 2025132009  
Приоритет изобретения 18 ноября 2025 г.  
Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации 30 января 2026 г.  
Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 18 ноября 2045 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности



Ю.С. Зубов

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Классификация ингибиторов гидратообразования

В таблице В.1 приведены различные примеры ингибиторов в соответствии с классификацией.

Таблица В.1 – Ингибиторы гидратообразования [6]

		Классы ингибиторов				
		Антиагломеранты	Термодинамические	Кинетические	Двойного действия	
Механизм действия		Ограничение роста гидрата (отсутствие слипания)	Смещение равновесной кривой гидратообразования	Увеличение Времени индукции образования гидратов	Смещение равновесной кривой и увеличение времени индукции	
Расход	высокий	–	метанол, гликоли (МЭГ, ДЭГ)	–	–	
	средний	–	–	–	Четвертичные соли аммония, хлорид аммония, аминокислоты, СНПХ-7941, ионогенные ПАВ (Span 80)	
	низкий	ПАВы, тетрабутиламмония хлорид, трибутилдециаммония бромид, наночастицы Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	–		Поливинилпирролидон, винилкапролактам, поливинилпиперидон, VC-713, SiO <sub>2</sub>	–
		–	Природные ингибиторы: пластовая вода, содержащая соли NaCl, CaCl <sub>2</sub> , MgCl <sub>2</sub> , KCl		Природные ингибиторы в потоке флюида: асфальтены, парафины	–

**ПРИЛОЖЕНИЕ Г****Фазовые переходы системы «газ – вода – ингибитор»**

На рисунке Г.1 приведены фотографии с камеры автоклава, отображающие процесс разложения газового гидрата, образовавшегося на границе контакта газовой и водной фазы: а – начало разложение гидрата; б, в, г – постепенное высвобождение метан.

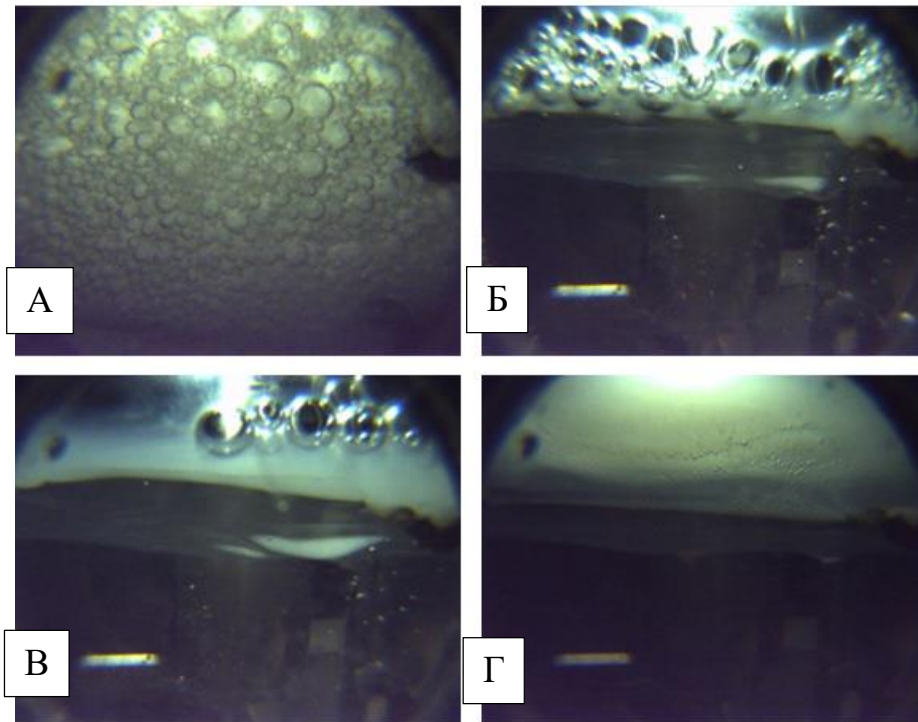


Рисунок Г.1 – Процесс разложения газового гидрата

## ПРИЛОЖЕНИЕ Д

### Краткое описание и физико-химические свойства веществ

В таблице Д.1 приведены краткие физико-химические свойства веществ, используемых в работе.

Таблица Д.1 – Характеристики применяемых веществ

Вещество	Краткое описание	Физико-химические свойства
$\text{NH}_4\text{Cl}$	Неорганическая соль. Применяется в составе жидкостей глушения и перфорации как добавка, регулирующая плотность	$M = 53,39$ г/моль. Белые кристаллы, плотность $1527$ кг/м <sup>3</sup> . Растворимость в воде $372$ г/л ( $20^\circ\text{C}$ )
$\text{KCl}$	и обеспечивающая совместимость с пластовыми флюидами. Может выступать в роли	$M = 74,55$ г/моль. Белые кристаллы, плотность $1984$ кг/м <sup>3</sup> . Растворимость в воде $344$ г/л ( $20^\circ\text{C}$ )
$\text{NaCl}$	термодинамического ингибитора гидратообразования	$M = 58,44$ г/моль. Белые кристаллы, плотность $2165$ кг/м <sup>3</sup> . Растворимость в воде $359$ г/л ( $20^\circ\text{C}$ )
$\text{NH}_4\text{SCN}$		$M = 76,12$ г/моль. Бесцветные кристаллы, плотность $1305$ кг/м <sup>3</sup> . Растворимость в воде $170$ г/л ( $20^\circ\text{C}$ )
ПВП	Водорастворимый полимер. Применяется в составе буровых растворов для снижения фильтрации и стабилизации свойств. Является кинетическим ингибитором гидратообразования	$M = 2500-2\ 500\ 000$ г/моль. Белый или желтоватый гигроскопичный порошок, плотность $1130-1200$ кг/м <sup>3</sup> . Растворим в воде и спиртах
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (мочевина)	Органическое соединение. Применение – аналогично вышеуказанным хлоридам	$M = 60,05$ г/моль. Белые кристаллы, плотность $1330-1335$ кг/м <sup>3</sup> . Растворимость в воде $1080$ г/л ( $20^\circ\text{C}$ )
ПГМГ	Водорастворимый полимер. Применение – аналогично вышеуказанным хлоридам	Белый порошок или прозрачная жидкость, плотность раствора $0,98-1020$ кг/м <sup>3</sup> ( $20^\circ\text{C}$ ). Растворим в воде и спиртах
КМЦ	Водорастворимый полимер. Применяется в составе буровых растворов как реагент для снижения фильтрации, как загуститель и стабилизатор	Белый или желтоватый порошок, плотность $1560$ кг/м <sup>3</sup> . Растворим в воде, образует вязкие коллоидные растворы (до $20/50$ г/л)