

На правах рукописи



КАРИМОВ ЭРАДЖ ХАСАНОВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ВОДНОГО ЭКСТРАКТА
ГЕТЕРОКОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В ТАМПОНАЖНЫХ И ПЛАСТОВЫХ
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ**

02.00.04 – физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Душанбе – 2018

Работа выполнена на кафедре «Высокомолекулярных соединений и химической технологии» Таджикского национального университета

Научный руководитель: **Усманов Рахматжон** доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Рузиев Джура Рахимназарович** доктор технических наук, главный научный сотрудник Государственного учреждения «Научно-исследовательский институт металлургии» Государственного унитарного предприятия «Таджикская алюминиевая компания»

Обидов Зиёдулло Рахматович кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология химических производств» Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими

Ведущая организация: **Государственное научное учреждение «Научно-исследовательский институт промышленности»** Министерства промышленности и новых технологий Республики Таджикистан

Защита диссертации состоится **«26» декабря 2018 г. в 9.⁰⁰** часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.03 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: dissovet@ikai.tj;

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан www.chemistry.tj

Автореферат разослан «__» _____ 2018 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Усманова С.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Изучение большого числа процессов и закономерностей, свойственных дисперсным системам, используемых в строительстве и встречающихся при эксплуатации нефтегазовых скважин, становится одной из центральных проблем в области физической и коллоидной химии о дисперсных системах.

Добыча нефти и газа в Таджикистане требует дальнейшего расширения географии строительства скважин, освоения всё больших глубин в сложных горно-геологических условиях. Поэтому, крепление скважин в таких условиях требуют применения новых доступных тампонажных (цементных) растворов на основе природных поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Известны различные составы дисперсных систем (ДС) для цементировании нефтяных и газовых скважин, содержащих в качестве реагента-регулятора такие кислоты как: виннокаменная (ВКК), синтетическая винная (СВК), лимонная, а также природные таниновые продукты: сахара, лигнин и его производные, экстракт квебрахо, каштановый экстракт и другие. При использовании в качестве регуляторов вышеперечисленных реагентов стоимость раствора резко повышается, и действуют они избирательно.

Кроме того, нефтяные месторождения Таджикистана отличаются сложными условиями разработки, и значительная их часть находится в поздней стадии эксплуатации. В результате нарушения термодинамического равновесия ДС пластовых флюидов снижается их коэффициент нефтеотдачи, добыча нефти осложняется процессами отложения солей призабойной зоны пласта и разрушением пластовых пород и металлических частей оборудования.

Отходы растительного сырья - источник большого ассортимента разнообразных органических ПАВ. В результате взаимодействия низко- и высокомолекулярных соединений на основе мицеллообразования, композиционной солубилизации, адсорбции и комплексообразования формируются микроструктуры, комплексно влияющие на свойства тампонажных и пластовых ДС.

Изучение их позволяет вскрыть механизм действия такого типа реагентов, понять процессы, протекающие в дисперсных системах флюидов нефтегазовых скважин, которые могут внести определенный вклад в развитие коллоидной и физико-химической науки о ДС.

Настоящая работа проведена в соответствии с планом НИР ТНУ по теме: «Синтез и технологическая переработка некоторых нефтяных, растительных и минеральных ресурсов Таджикистана» (0116 тј 00737) и «Физико-химические основы интенсификации добычи нефти из истощенных пластов нефтяных месторождений РТ с использованием отходов» (№ 0109 TD-799).

Целью работы является установление кинетических параметров процесса и технологии извлечения водного экстракта из отходов табачного производства, исследование их влияния на комплекс свойств ДС, используемых в строи-

тельстве и встречающихся при эксплуатации нефтегазовых скважин, а также разработка физико-химических основ получения реагентов комплексного действия и их использование в нефтяной промышленности.

Для достижения намеченной цели необходимо решение следующих задач:

- изучить кинетику процесса получения водного экстракта из отходов табачного производства (ВЭТ) и его физико-химические характеристики;
- исследовать влияние водного экстракта гетерокомпонентов растительного сырья (ВЭГРС) на процесс структурообразования тампонажных ДС;
- определить физико-химические аспекты влияния ВЭТ на процесс солеотложения и нефтевытеснения закачиваемых в пласт ДС и провести их модификацию промышленно-известными реагентами;
- провести исследование влияния ВЭТ на свойства пластовых ДС гравиметрическим и потенциостатическим методами;
- разработать способ получения и практического апробирования ВЭТ в системе утилизации сточных дисперсных систем.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- на основе изучения кинетики экстракции разработаны оптимальные условия и технологическая схема выделения водой экстракцией веществ из отходов табачного производства (ОТП);
- на основе исследований процессов структурообразования тампонажных растворов с применением водного экстракта гетерокомпонентов растительного сырья (ВЭГРС) впервые получен реагент ВЭТ комплексного действия для ДС, используемых в строительстве нефтегазовых скважин;
- исследовано влияние ВЭГРС на срок схватывания, реологические, прочностные и антикоррозионные свойства тампонажных растворов, выяснен механизм и закономерности процессов структурообразования тампонажных ДС в зависимости от химического состава экстракта отходов растительного сырья;
- изучено влияние ВЭТ на физико-химические свойства пластовых ДС нефтяных месторождений Таджикистана и установлено, что ВЭТ одновременно улучшает нефтевытесняющие свойства закачиваемой в пласт воды, а также снижает отложение солей и коррозию в системах сбора, подготовки и транспорта водонефтяных ДС;
- исследованием поляризационных кривых установлено, что ВЭТ эффективно замедляет электрохимические реакции, протекающие на поверхности металла в различных нестабильных минерализованных дисперсных средах.

Практическая значимость работы заключается в разработке технологии получения реагента комплексного действия ВЭТ на основе ОТП для различных отраслей промышленности. ВЭТ в тампонажных растворах повышает стойкость тампонажного камня к воздействию пластовых ДС, содержащих H_2S , при одновременном улучшении защитных свойств по отношению к металлу обсадной

колонны и больше замедляет начало схватывания, обладает повышенной прокачиваемостью, что важно для удешевления и нормального проведения процесса цементирования. Впервые получен и апробирован в качестве реагента комплексного действия ВЭТ в H_2S -солевых средах нефтяного месторождения Шаамбары.

Методы исследования и степень достоверности результатов работы:

- диссертация выполнена с привлечением физико-химических методов исследований – потенциометрии, ИК-спектроскопии, гравиметрии и других методов анализа;
 - гравиметрический метод изучения кинетики процесса экстракции водорастворимых веществ из ОТП и их влияния на скорость растворения металла и карбонатной породы пласта;
 - механические методы измерения параметров тампонажных ДС;
 - электрохимический метод изучения кинетики и характера влияния ВЭТ на протекание электрохимических реакций в дисперсных средах.
- теоретическая часть работы построена на основе ряда законов физической химии дисперсных систем;
- математическую обработку экспериментальных данных проводили с использованием стандартного пакета приложения программы Microsoft Excel.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- кинетические параметры процесса экстракции водорастворимых веществ из ОТП и разработка оптимальных условий их извлечения, физико-химические характеристики выделенных экстрактов;
- установление влияния выделенных экстрактов из растительного сырья на структурообразование вяжущих и механизмов протекания физико-химических процессов в тампонажных гетерогенных ДС;
- результаты экспериментальных исследований по влиянию водного экстракта отходов табачного производства на нефтевытесняющие свойства растворов, закачиваемых в пласт; на свойства минерализованных нестабильных пластовых дисперсных систем, склонных к солеотложению и коррозии. Динамика выноса композиций на основе ВЭТ и ИСБ-1 (промышленный ингибитор солеотложения) из модели пласта;
- результаты исследований комплексного влияния ВЭТ на свойства нейтрально-солевых, сероводородно-солевых и кислотных сред гравиметрическим и потенциостатическим методами;
- сведения о практическом опробовании ВЭТ в системе подготовки нефти и утилизации сточных вод.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, в проведении и обработке экспериментальных данных, анализе, обсуждении и обобщении результатов эксперимента, формулировке выводов и положений диссертации, написании и оформлении публикаций.

Апробация результатов. Основные результаты диссертационной работы

доложены и обсуждены на: научно-теоретических конференциях профессорско-преподавательского состава ТНУ (Душанбе, 2007-2010, 2015-2017); VI и XII-Нумановских чтениях (Институт химии им.В.И. Никитина АН РТ, Душанбе, 2009); IV-Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, 2010); Международной научно-практической конференции, посвященной 1150-летию учёного-энциклопедиста Закария Рази (Душанбе, 2015); II-Международной научной конференции «Химия алифатических и циклических производных глицерина и аспекты их применения», посвященной 75-летию памяти д.х.н., проф., член-корр. АН РТ Кимсанова Б.Х. (Душанбе, 2016).

Публикации. Основные результаты исследований изложены в 16 публикациях, в том числе 7 в рецензируемых журналах, включенных в список ВАК РФ, получен 1 патент Республики Таджикистан.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 143 страницах компьютерного текста, содержит 24 таблицы и 47 рисунков. Состоит из введения, трёх глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающей 170 наименований и 16 стр. приложения.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель и задачи работы, изложены основные положения диссертации, выносимые на защиту, и показана возможность практического применения результатов исследования.

В литературном обзоре (глава 1) приведен анализ отечественных и зарубежных работ о современном состоянии и перспективы использования растительного сырья в дисперсных системах нефтяного промысла.

В экспериментальной части (глава 2) приведены характеристики исходных материалов, методы измерения параметров промывочных и тампонажных дисперсных систем и гравиметрического исследования скорости растворения горных пород и металла, а так же физикохимия пластовых дисперсных систем нефтяных месторождений.

В третьей главе изложены и обсуждены результаты, проведенных исследований в соответствии с целью работы. Исследована кинетика процесса получения водного экстракта растительного сырья и его влияние на физико-химических процессы в тампонажных и пластовых дисперсных системах. Приведены области применения полученных результатов. Опытно-промышленные испытания подтверждают данные стендовых исследований и возможность применения водного экстракта отходов табачного производства (ВЭТ) - как ингибитора коррозии, обеспечивающего высокую степень защиты (не менее 98%) в сточных водах, содержащих O_2 и H_2S . Ожидаемый годовой экономический эффект составляет 48.298 у.е.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

2.1. Объекты исследования

2.1.1. Водный экстракт растительного сырья

а) Получение *водного экстракта отходов табачного производства (ВЭТ)* и его физико-химические свойства приведены в главах 2.1.2-2.1.4.

б) *Водный экстракт листьев и коробок хлопка (ВЭХ)* выделенный в течение 20 мин при соотношении сырья и воды 1:3 при температуре 50°C имеет следующий состав, мас. %: азотистые вещества (белки и продукты превращения, продукты сахароаминной реакции) - 0.33; органические кислоты - 8.20; углеводы - 5.41; полифенольные вещества - 1.53; зольное вещество - 3.53; пресная вода - 81.

в) *Водный экстракт плодов деревьев Гледичия (ВЭПГ)* выделенный в течение 20 мин при соотношении сырья и воды 1:3 при температуре 50°C имеет следующий состав, мас. %: алкалоиды- 0.1; углеводы - 8.1; дубильные и слизистые вещества - 9.3; флавоны и сапонины - 0.4; зольное вещество - 2.5; пресная вода - 79.6.

2.1.2. Извлечение водорастворимых веществ из отходов табачного производства

Экстракцию водорастворимых веществ из отходов табачного производства (ОТП) проводили пресной водой. Результаты изучения зависимости экстракции от соотношения сырья и воды приведены на рисунке 1, из которого видно, что увеличение соотношения ОТП и воды ведет к повышению извлечения водорастворимых веществ, составляющее при соотношении 1:4 95%. Оптимальное соотношение сырья и воды составляет 1:3.

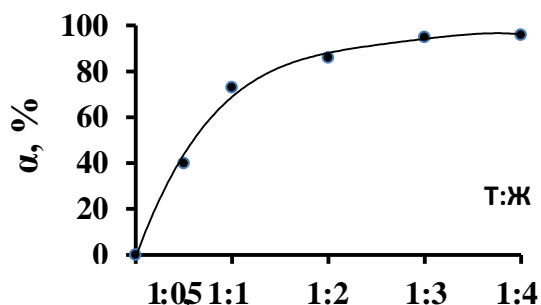


Рисунок 1 - Зависимость степени извлечения экстракта от соотношения сырья и воды при температуре 96 °С и времени извлечения 15 мин.

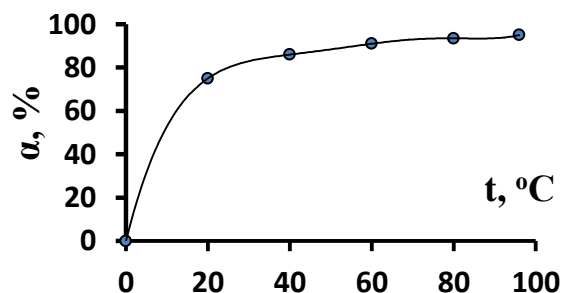


Рисунок 2 - Зависимость степени извлечения водорастворимых веществ от температуры при соотношении сырья и воды 1:3 и времени извлечения 15 мин.

Для установления зависимости степени извлечения от температуры проведены опыты по экстракции водорастворимых веществ в пределах температуры 20-96°C. Сырьё и вода, взятые в соотношении 1:3 выдерживались в течение 15 мин при указанных температурах. Затем, устанавливали степень извлечения (%) водорастворимых веществ от температуры. Полученные данные показывают, что с повышением температуры увеличивается степень извлечения водорастворимых веществ, которые экстрагируются наиболее максимально (95 %) при 96°C (рис. 2).

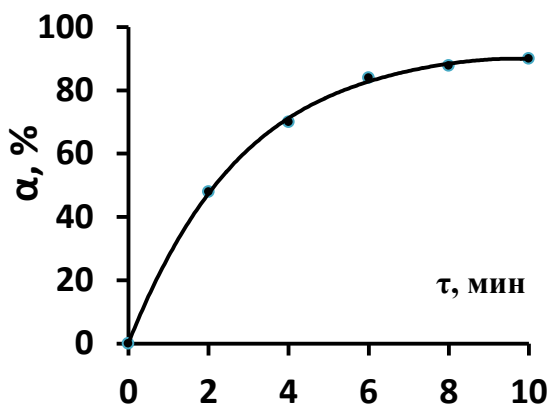


Рисунок 3 - Зависимость степени извлечения водорастворимых веществ от продолжительности экстракции (96 °С).

Для определения оптимального времени извлечения водозэкстрактивных веществ была исследована зависимость степени экстракции от времени при температуре 96 °С. Полученные результаты показывают, что степень извлечения экстракта до 10 мин возрастает с повышением температуры, затем по истечении 15 мин становится неизменной (рис. 3).

Таким образом, результаты исследований показали, что для выделения водорастворимых веществ из ОТП оптимальной является экстракция в течение 15 мин при соотношении сырья и воды 1:3 и температуре 40-96 °С, при этом степень извлечения водозэкстрактивных веществ достигает 91%.

2.1.3. Кинетика процесса получения водного экстракта из отходов табачного производства

Кинетика процесса экстракции водорастворимых веществ из ОТП исследовалась в стеклянной колбе при перемешивании сырья с пресной водой при соотношении 1:3, в интервале температур 20-96°С (рис. 4а) в течение 2-8 мин.

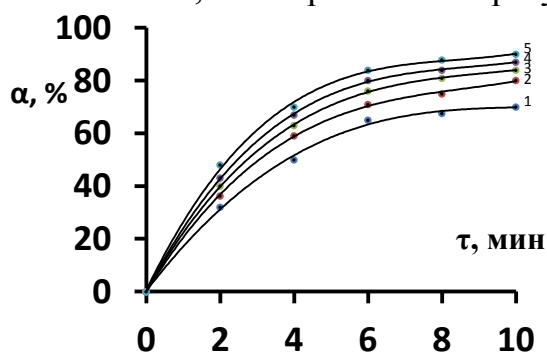


Рисунок 4а - Кинетические кривые процесса извлечения водорастворимых веществ от времени. Кривые относятся к температурам: 1 - 293; 2 - 313; 3 - 333; 4 - 353; 5 - 369К.

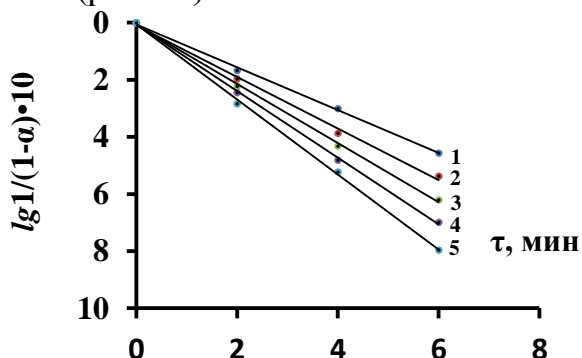


Рисунок 4б - Зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени. Кривые относятся к температурам: 1 - 293; 2 - 313; 3 - 333; 4 - 353; 5 - 369К.

Как видно из рисунка 4а кинетические кривые при 20-96°С имеют вначале прямолинейный, затем параболический характер. Эти кривые хорошо описываются кинетическим уравнением первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(1-\alpha) \quad (1)$$

где: α – степень извлечения водорастворимых веществ; τ – время, мин;
 k – константа скорости экстракции, мин^{-1} .

После математических преобразований уравнения (1) получаем:

$$\lg \frac{1}{(1-\alpha)} = \frac{k\tau}{2,303} \quad (2)$$

На графике зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (рис.4б.) полученные прямые имеют отрицательный наклон, равный $k/2.303$. Исходя из этого, обработкой этих кривых были рассчитаны значения констант скоростей в исследуемом интервале температур.

Зависимость константы скорости экстракции от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{или} \quad \lg k = \lg k_0 - \frac{E}{2.303RT}, \quad (3) \quad \text{где:}$$

k – константа скорости экстракции; k_0 – предэкспоненциальный множитель; E – кажущаяся энергия активации, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·град; T – абсолютная температура, К.

На графике зависимости $-\lg K$ от $1/T$ (рис. 5) почти все экспериментальные точки хорошо укладываются на одной прямой линии, по тангенсу угла наклона которой была определена кажущаяся энергия активации. Величина рассчитанной энергии активации (7.69 кДж/моль) свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области.

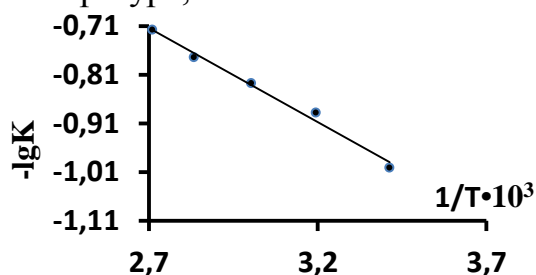


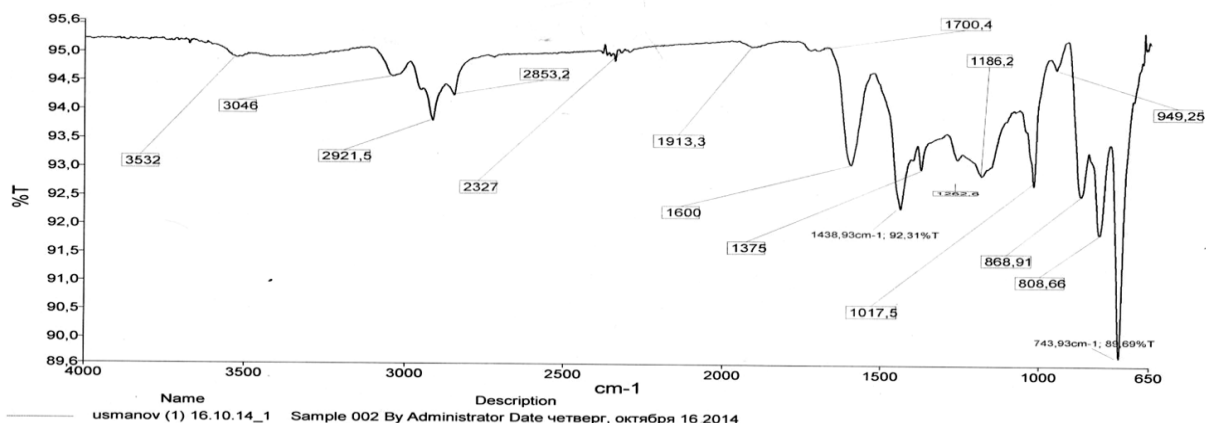
Рисунок 5 - Зависимость $-\lg K$ от обратной

абсолютной температуры. Значения кинетических характеристик раскрывают механизм протекания процесса экстракции водорастворимых веществ отходов табачного производства и дают возможность выбора рационального режима его осуществления.

2.1.4. Состав и ИК - спектральные характеристики водного экстракта отходов табачного производства

Содержание водорастворимых веществ в растворе определены методом высушивания вещества до постоянной массы и определения ее остаточной массы. Состав выделенных экстрактов определяли качественными и количественными реакциями, показаниями ИК - спектров. Сухой ВЭТ имеет следующий элементарный состав, мас. %: С - 35.41; Н - 5.21; N - 3.75; (кислород + металл) - 55.63 (по разности), в том числе зольность - 17.8.

ИК - спектры полученного сухого ВЭТ имеют следующие полосы поглощения: 3532 см^{-1} – широкая полоса валентных колебаний OH^- группы углеводов, органических кислот; 3046 и 2921 см^{-1} – валентные колебания CH - группы пиридинового кольца; 2853 см^{-1} – валентные колебания $=\text{N}^+\text{H}$ -группы соли третичных аминов; 1600 см^{-1} – асимметричные валентные колебания $-\text{COO}^-$ -группы солей, кислот; 1375 см^{-1} – симметричные валентные колебания $-\text{COO}^-$ -группы солей кислот; 1200 и 1017 см^{-1} – деформационные колебания CH - группы пиридинового кольца.



usmanov (1) 16.10.14_1 Spectra:

Рисунок 6 - ИК-спектр сухого ВЭТ

ВЭТ имеет следующий состав, мас. %: пиридиновые основания (продукты разложения никотина) - 1.55; азотистые вещества (белки и продукты их превращения, продукты сахароаминной реакции) - 1.3; органические кислоты - 3.20; углеводы - 3.15; полифенольные вещества - 0.3; зольные вещества - 3.5; пресная вода - 87. Данные ИК - спектров подтверждают, что сухой ВЭТ имеет сложный состав и содержит анионо- и катионоактивные вещества, состоящие из солей и устойчивых комплексных соединений N- и O-содержащих органических соединений, а экстракт содержит различные типы ПАВ.

Технологические показатели ВЭТ представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Технологические показатели ВЭТ

Наименование показателей	Норма ВЭТ
Внешний вид при 20°C	Темно - коричневая жидкость
Удельный вес при 20°C	1.05-1.1 г/см ³
Температура застывания, °С, не выше	- 5.0
Массовая доля активной основы, % в пределах	12.0-15.0
Массовая доля содержания общего азота в активной основе, % в пределах	3.0-4.0
Массовая доля воды, %, не более	87.0

2.2. Влияние водной вытяжки растительных отходов (ВЭХ, ВЭПГ, ВЭТ) на структурообразование вяжущих дисперсных систем

ПАВ растительного сырья широко используются в бурении скважин. Основное их назначение - пластифицирование вяжущих и тампонажных ДС. Нами, проведены сравнительные исследования влияния ВЭХ, ВЭПГ, ВЭТ на структурообразование гипсового вяжущего материала.

Как видно из рисунка 7, добавки указанных веществ по-разному изменяют водогипсовое отношение (В/Г). Добавка ВЭХ до 0.3% от веса полугидрата повышает водопотребность вяжущего от 0.51 до 0.56. Этот показатель с введением ВЭПГ в количестве 0.2% от веса полугидрата В/Г понижается от 0.51 до 0.49 и далее остается постоянным.

Введение ВЭТ резко изменяет В/Г, уменьшая его при добавке 0.1% вещества до 0.45. Этот ПАВ увеличивает растворимость гипса в воде, в результате чего замедляется период схватывания вяжущего из-за образования адсорбционных пленок вещества на поверхности твердой фазы. Добавка ВЭХ до 0.3% от веса вяжущего материала увеличивает начало схватывания от 7 до 28 мин и конец схватывания от 10 до 38 мин (рис. 8, 9). При этом, период схватывания увеличивается от 3 до 10 мин. Введение ВЭПГ в количестве 0.1% от веса вяжущего увеличивает начало схватывания от 7 до 9 и конец схватывания от 10 до 14 мин. Увеличение добавки ВЭПГ более 0.1% не влияет на срок схватывания гипса.

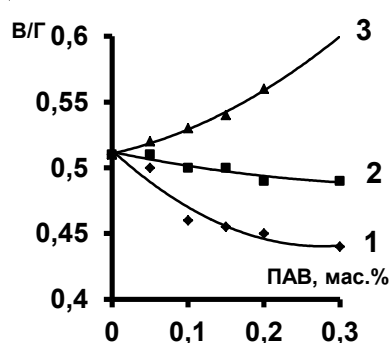


Рисунок 7 - Влияние количества ПАВ на водопотребность гипсового вяжущего. Кривые относятся: 1 - ВЭТ; 2 - ВЭПГ; 3 - ВЭХ.

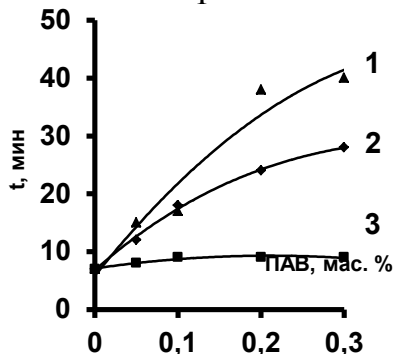


Рисунок 8 - Влияние добавок на начало схватывания гипсового теста. Кривые относятся: 1 - ВЭТ; 2 - ВЭХ; 3 - ВЭПГ.

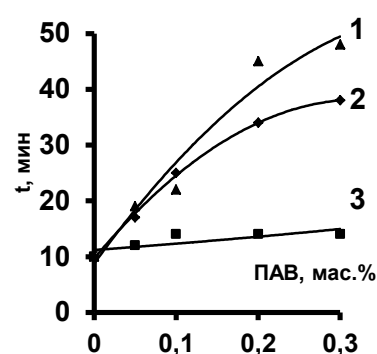


Рисунок 9 - Влияние добавок на конец схватывания гипсового теста. Кривые относятся: 1 - ВЭТ; 2 - ВЭХ; 3 - ВЭПГ.

Полученные результаты показывают, что указанные экстракты поразному влияют на процесс схватывания гипсового теста. Наиболее активно ВЭТ по отношению к гипсу, чем ВЭПГ. ВЭТ в значительной степени увеличивает время начало схватывания гипсового теста, мало удлиняет период схватывания. Это особенно важно при использовании быстротвердеющих вяжущих ДС, так как указанные добавки, удлиняя индукционный период образования структуры, незначительно изменяют процесс и срок их твердения.

В приложении 2 диссертационной работы имеется акт внедрения по использованию ВЭПГ и ВЭТ при изготовлении звукоизоляционных изделий на основе гипсоперлитовых комплексов на предприятии СЭЗ «Сугд», где стендовые исследования подтверждаются данными опытных испытаний.

2.3. Влияние ВЭТ на протекание физико-химических процессов в тампонажных дисперсных системах

Для повышения термостойкости, реологических и прочностных свойств цементного раствора при одновременном замедлении его сроков схватывания, в качестве добавки был испытан ВЭТ. Испытания проведены при следующих соотношениях компонентов, вес.ч: цемент - 1.0; вода - 0.3-1.2; ВЭТ - 0.002-0.06 и температуре 100-120°C, давлении 400 атм. Для сравнительной оценки предлагаемый и известный (отходы виноделия) экстракты добавляют в воду, перемешивают их в течение 5-15 мин до затвердения на ней цемента.

При использовании отходов виноделия срок схватывания раствора увеличивается от 0.5 до 2.0-2.5 ч, но ухудшаются другие показатели формирующегося из него камня. При добавлении ВЭТ конец схватывания раствора увеличивается до 3.5-5.5 ч, растекаемость от 18 (без реагента) до 29 см, прочность при изгибе от 15 до 18 кгс/см². ВЭТ стоит дешевле, имеет более замедленное начало схватывания, обладает повышенной прокачиваемостью, что важно для снижения стоимости и

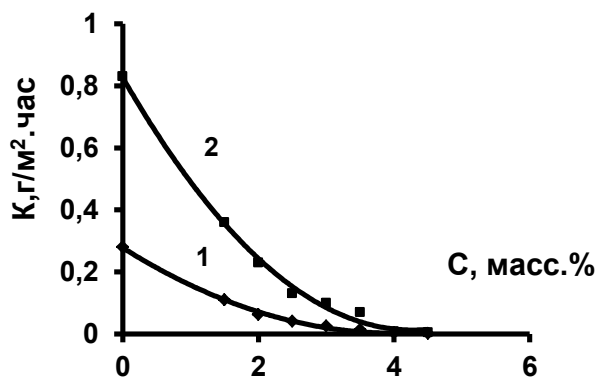


Рисунок 10 - Зависимость скорости растворения (К) Ст.3 в сероводородсодержащих пластовых водах месторождения Шаамбары от концентрации ВЭТ. Кривые относятся к температурам 1- 20 и 2 - 80 °С.

правильного проведения процесса цементирования.

Добавка ВЭТ вводилась в цементный раствор в количестве 2-4% от массы цемента. В качестве заполнителя использовали гранулированный доменный шлак. Агрессивную среду готовили по методике НИИЖБа. Образцы выдерживали в агрессивной среде в течение шести месяцев при заранее заданных температуре и давлении. Затем их извлекали из цементной оболочки, промывали, высушивали. Эффективность добавки оценивали по снижению скорости растворения Ст.3. Результаты испытаний

цементного раствора с добавкой приведены на рисунке 10, из которого видно, что ВЭТ резко снижает скорость растворения металла, то есть повышает защитные свойства по отношению к металлу обсадной колонны и при этом одновременно улучшает стойкость тампонажного камня к воздействию пластовых минерализованных вод, содержащих H₂S.

2.4. Влияние водного экстракта отходов табачного производства на нефтевытесняющие свойства дисперсных систем флюидов нефтяного пласта

С целью улучшения вытесняющих свойств закачиваемой в пласт воды было изучено влияние ВЭТ на свойства флюидов нефтяного пласта.

Для установления возможности применения раствора ВЭТ в качестве ПАВ предварительно было определено поверхностное натяжение раствора ВЭТ на границе с нефтью. Из табл. 2 видно, что введение в воду экстракта во всех случаях снижает поверхностное натяжение по сравнению с водой.

При контакте ВЭТ с минерализованными водами, содержащими ионы Ca⁺², образуются комплексы, удерживающие кальций в растворе.

Органические соли, попадая в обводненную зону, взаимодействуют с поливалентными солями, в результате чего образуют следующие соединения:



Таблица 2 - Снижение поверхностного натяжения (мН/м) по сравнению с водой в зависимости от концентрации добавок

Составы	Поверхностное натяжение (мН/м) при концентрациях ПАВ, мас. %				
	Контрольный опыт	0.1	0.5	0.6	1.0
Пластовая вода м/р Шаамбары	8.7	5.5	3.0	2.8	0.9
Водопроводная вода	22.9	18.1	15.0	14.5	10.0
Дистиллированная вода	24.8	19.4	16.9	15.6	13.9

Соли высокомолекулярных органических кислот $(RCOO)_2Me$ и комплексы $(R-COO)_n \cdot \frac{1}{2} \cdot (R_2=N-R)_n \cdot (I \cdot I)_n \cdot (Nl)_n$ оказывают влияние на изменение структуры порового и трещиноватого пространства обводненной зоны, обусловленной уменьшением эффективной пористости.

Другие продукты, $(RCOO)_2Me \cdot R=NRH^+$, $R-COO^- \cdot R_2=N-RH^+$, $R_2=N-R \cdot HCl$ и $[-CO-NH-CH(R')-CO-NH-CH(R'')-CO-]_n \dots Mt$ являются ПАВ различного типа и снижают межфазное натяжение, способствуют улучшению подвижности нефти.

Выявленные свойства водных растворов ВЭТ характеризуют его, как нефтевытесняющий агент, что подтверждается на модели пласта.

Нефтевытесняющую способность воды и растворов ПАВ оценивали по объему нефти, вытесненной ими из модели пласта при одинаковых условиях (табл. 3).

Таблица 3 - Коэффициент вытеснения нефти в зависимости от концентрации ВЭТ

Вытеснитель	Концентрация, об. % (содержание сухого вещества в экстракте 10мас.%)	Коэффициент нефтевытеснения, об. %	
		в безводный период	после закачки трёх объёмов рабочего раствора
Пластовая вода м/р Шаамбары	-	29	60
Пластовая вода + ВЭТ	1.0	38	72
Водопроводная вода	-	25	55
Водопроводная вода + ВЭТ	0.054	33	61
	0.1	35	63
	0.5	35	65
	0.6	35	68
	1.0	34	69

Из данных таблицы 3 видно, что водный раствор ВЭТ 1.0% концентрации в водопродной (пластовой) воде обеспечивает большую нефтеотдачу, как в безводный период 34.0 (38.0), так и в конечный 69.0 (72.0) против 25.0 (29.0) и 55.0 (60.0) об. % без добавки, соответственно.

Таким образом, ВЭТ при контакте с минерализованными водами с повышенным количеством ионов Ca^{+2} , образует комплексы, удерживающие кальций в растворе, а затем в пласте адсорбирует его в поровом пространстве обводненной зоны и способствует улучшению подвижности нефти.

2.5. Влияние ВЭТ на свойства минерализованных нестабильных пластовых дисперсных систем, склонных к солеотложению

Пластовые ДС некоторых нефтяных месторождений Таджикистана (Кичик-Бель, Акбаш-Адыр, Шаамбары) сильно минерализованы (120-340 г/л) и отличаются повышенным содержанием ионов Ca^{+2} и SO_4^{-2} , что вызывает отложение солей на оборудовании. Кроме того, в системе содержится сероводород до 170 мг/л.

Испытания показали, что использование только ингибиторов сероводородной коррозии не дают ожидаемых результатов. Поэтому для обеспечения необходимого контакта ингибитора с защищаемой поверхностью надо, сначала предотвратить отложение солей. Для проведения исследований были взяты реагенты: ИСБ-1 ингибитор солеотложения, в условиях Таджикистана, снижающий отложение солей на 65-85%, ВЭТ, снижающий растворение металла на 65-92%. Было изучено влияние этого состава на разрушительное воздействие пластовых дисперсных систем на металлических частях нефтепромыслового оборудования.

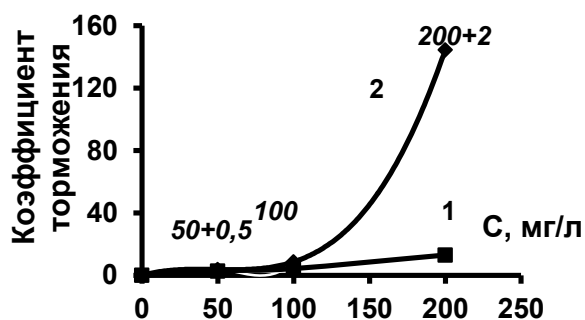


Рисунок 11 -Зависимость коэффициента торможения растворения Ст.3 в пластовых водах месторождений Кичик-Бель и Акбаш-Адыр от концентрации: 1 - ВЭТ ($C_{инг}$ = 50; 100; 200 мг/л); 2 - ВЭТ+ИСБ-1, ($C_{инг}$ = 50+0.5; 100+1.0; 200+2.0 мг/л).

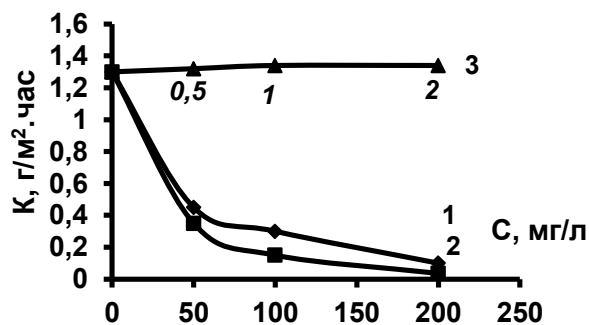


Рисунок 12 -Зависимость скорости растворения (К) Ст.3 в пластовых водах месторождений Кичик-Бель и Акбаш-Адыр от концентрации: 1 - ВЭТ ($C_{инг}$ =50; 100; 200 мг/л); 2 - ВЭТ+ИСБ-1 ($C_{инг}$ =50+0.5; 100+1.0; 200+2.0 мг/л); 3 - ИСБ-1 ($C_{инг}$ =0.5; 1.0; 2.0 мг/л).

Как видно из рис.11 и 12 ингибитор солеотложения ИСБ-1 не снижает скорость растворения металла. При смешивании реагентов, имеющих различные назначения, защитные свойства ВЭТ усиливаются в сероводородсодержащих пластовых водах. При этом они снижают скорость растворения металла от 1.3 до 0.0359 г/м²·ч, защитный эффект при этом составляет 97.2% ($\gamma_{20^\circ\text{C}} = 36.2$). Для исследования эффективности защиты от отложения солей реагентами взят пластовый раствор месторождения Кичик-Бель, содержание ионов кальция в которой составляет 2254.5 мг/л.

Таблица 4 - Эффективность защиты ВЭТ, ингибитора солеотложения ИСБ-1 и композиции на их основе от отложения солей на пластовых водах месторождений Кичик-Бель и Акбаш-Адыр

Наименование ингибитора	Концентрация, ингибитора, г/т	Содержание Ca^{2+} , мг/л		Эффективность, %
		без ингибитора	с ингибитором	
ВЭТ	50	1227.4	1397.9	16.6
	100	-	1541.7	30.6
	200	-	1595.4	31.5
ИСБ-1	0.5	1227.4	1495.0	17.9
	1.0	-	1795.4	55.3
	2.0	-	2009.0	76.1
ВЭТ+ ИСБ-1	50+1.0	1227.4	2100.0	85.0
	100+1.0	-	2158.0	90.6
	100+2.0	-	2210.3	95.7
	200+2.0	-	2247.3	99.7

Как видно из таблицы 4 ВЭТ и ИСБ-1 в отдельном виде предотвращают отложение солей слабо. При их смешивании ингибирующие свойства отложения солей усиливаются.

2.6. Динамика выноса композиции на основе ВЭТ и ИСБ-1 на модели пласта

Лабораторные исследования ингибиторной композиции, содержащей 2:200:100 г/т ИСБ-1:ВЭТ:ИХАНРТ (ингибитор парафиноотложения) показывают, что предотвращение отложения солей увеличивается с 85% (при чистом ИСБ-1) до 99.7%. Защитные свойства композиции от коррозии увеличиваются от 92% до 99.3%. Отложение АСПВ снижается на 70-80%.

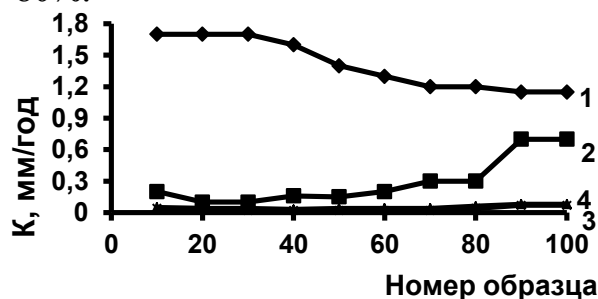
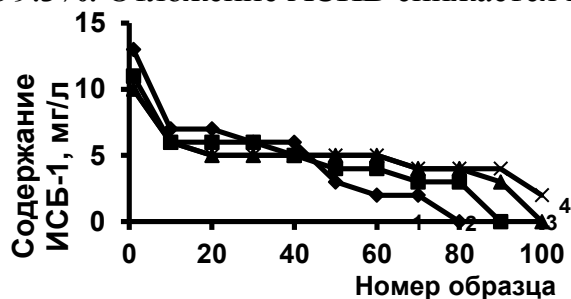


Рисунок 13 - Динамика выноса ингибитора солеотложения с пластовой водой из модели пласта: 1 - 1 % ИСБ-1 (0.1 г); 2 - 1 % ИСБ-1 (0.1 г) + 20 % ВЭТ (2 г); 3 - 1 % ИСБ-1 (0.1 г) + 20 % ВЭТ (2 г) + 10 % ИХАНРТ (1 г); 4 - 1 % ИСБ-1 (0.1 г) + 20 % ВЭТ (2 г) + 20 % ИХАНРТ (2 г). **Рисунок 14 -** Динамика изменения скорости коррозии в пластовой воде из модели пласта: 1 - 1 % ИСБ-1 (0.1 г); 2 - 1 % ИСБ-1 (0.1 г) + 20 % ВЭТ (2 г); 3 - 1 % ИСБ-1 (0.1 г) + 20 % ВЭТ (2 г) + 10 % ИХАНРТ (1 г); 4 - 1 % ИСБ-1 (0.1 г) + 20 % ВЭТ (2 г) + 20 % ИХАНРТ (2 г).

Как видно из рис.13, при промывании кернов пластовым раствором, из 100 мг отмывается 46 мг ингибитора солеотложения. Установлено что, в первых порциях фильтрата содержание ингибитора высокое. В фильтрате №80 ингибитор не обнаружен. При отмывке кернов, адсорбировавших смесь ингибиторов, содержание ингибитора солеотложения в порциях фильтрата ниже, а продолжительность его выноса дольше. При этом, десорбция ингибитора во втором случае выше, чем в первом. Промывка кернов, содержащих смесь ВЭТ, ИСБ-1 и ИХАНРТ, по-

казывает, что вынос ингибитора солеотложения составляет 52-55 мг. Продолжительность отмывки выше, чем в первых двух случаях. Как видно из рис. 14, скорость коррозии имеет высокие значения в фильтратах, содержащих ингибитор солеотложения. Скорость коррозии снижается примерно в 17 раз в фильтратах, содержащих смесь реагентов.

Таким образом, проведенные лабораторные исследования подтверждают высокую эффективность указанных составов.

2.7. Влияния водной вытяжки отходов растительного сырья (ВЭХ, ВЭПГ и ВЭТ) на скорость растворения металла и карбонатной породы пласта гравиметрическим методом

Нами, осуществлена серия исследований по выявлению замедляющих свойств ПАВ в различных средах. Проведенные исследования включали в себя гравиметрические измерения в растворах HCl, H₂SO₄, HF, H₂S и NaCl в интервале температур 20-80°C.

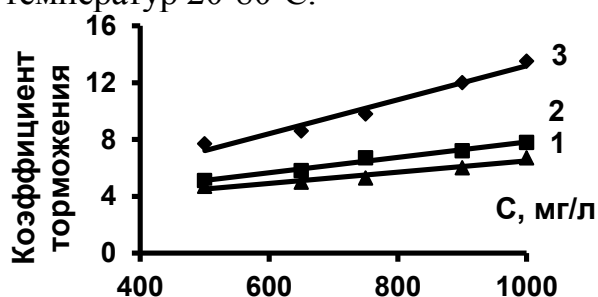


Рисунок 15 - Зависимость коэффициента торможения растворения Ст.20 в 15 % HCl от концентрации ВЭТ, ВЭПГ, ВЭХ при 20 °C. Кривые относятся: 1- ВЭХ; 2- ВЭПГ; 3- ВЭТ.

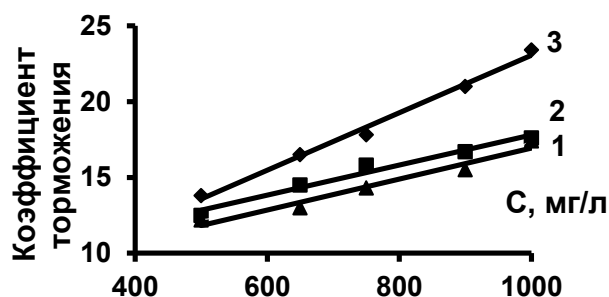


Рисунок 16 - Зависимость коэффициента торможения растворения Ст.20 в 15 % HCl от концентрации ВЭТ, ВЭПГ, ВЭХ при 60 °C. Кривые относятся: 1- ВЭХ; 2- ВЭПГ; 3- ВЭТ.

Как видно из рис. 15 и 16, изученные ПАВ, особенно ВЭТ, повышают коэффициент торможения растворения Ст.20 в 15% HCl, как при 20, так и 60°C. Повышение температуры от 20 до 60°C способствует улучшению ингибирования процесса растворения металла, так как при этом коэффициент торможения (γ) возрастает от 92.7% ($\gamma=13.5$) до 95.7% ($\gamma=23.4$). Увеличение концентрации добавок при температуре 20°C от 500 до 1000 мг/л в течение 2 ч способствует росту их защитного действия от 87.2 до 92.7%, а при 60°C - от 92.8 до 95.7%.

При этих условиях ВЭПГ при температуре 20°C снижает скорость растворения металла в 7.8 раз, а при 60°C всего в 17.6 раз, а ВЭХ – в 6.7 и 17.4 раза, соответственно. Полученные результаты показывают, что среди других отходов растительного происхождения ВЭТ эффективно снижает скорость растворения металла.

При концентрации 5000 мг/л и температуре 60°C ВЭТ-1 в 20% HF снижает скорость растворения металла в 78.9 раз, в то время, как при температуре 80°C всего в 38.7 раз. С увеличением температуры выше 80°C в несколько раз снижается ингибирующая эффективность ВЭТ. Защитное действие

при 20°C от времени возрастает. ВЭПГ и ВЭХ в 20% HF являются слабыми замедлителями.

В среде 20% H₂SO₄ в ряду ВЭХ<ВЭПГ<ВЭТ их коэффициент торможения повышается от $\gamma_{20^\circ\text{C}}=8.6$ до $\gamma_{60^\circ\text{C}}=62.7$ (рис. 17 и 18).

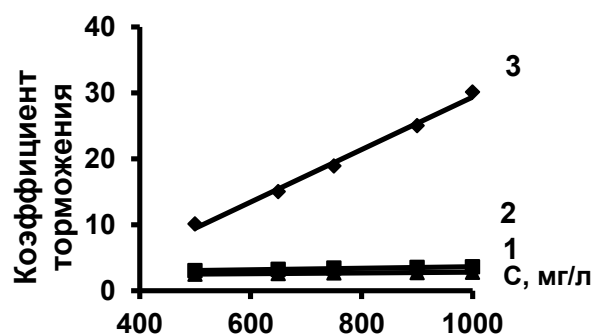


Рисунок 17 - Зависимость коэффициента торможения растворения Ст.20 в 20 % H₂SO₄ от концентрации ВЭТ, ВЭПГ, ВЭХ при 20°C. Кривые относятся: 1- ВЭХ; 2 - ВЭПГ; 3 - ВЭТ.

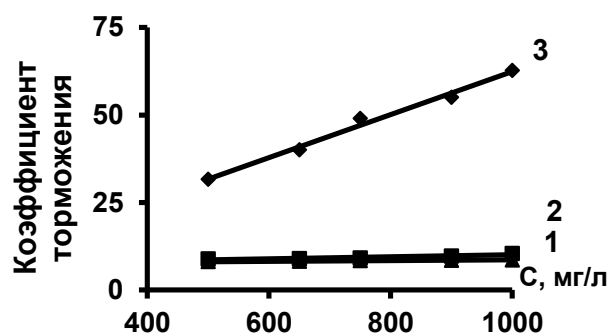


Рисунок 18 - Зависимость коэффициента торможения растворения Ст.20 в 20 % H₂SO₄ от концентрации ВЭТ, ВЭПГ, ВЭХ при 60 °C. Кривые относятся: 1- ВЭХ; 2 - ВЭПГ; 3- ВЭТ.

При концентрации реагентов, равной 1000 мг/л, ВЭТ более эффективно защищает металл в растворе H₂SO₄ ($\gamma_{20^\circ\text{C}}=30.9$; $\gamma_{60^\circ\text{C}}=62.7$), чем в растворе HCl ($\gamma_{20^\circ\text{C}}=13.5$; $\gamma_{60^\circ\text{C}}=23.4$).

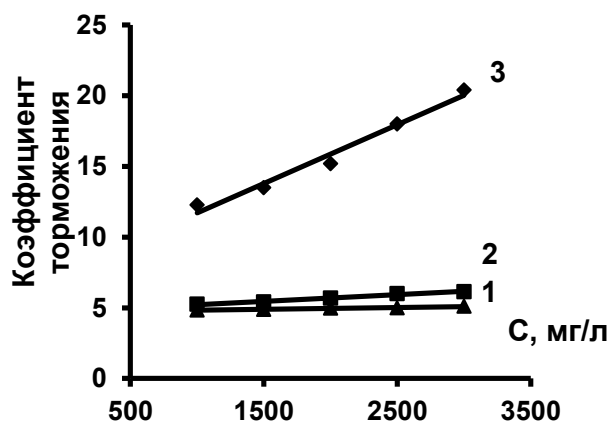


Рисунок 19 - Зависимость коэффициента торможения растворения Ст.3 в растворе H₂S от концентрации ВЭТ, ВЭПГ, ВЭХ при 20°C. Кривые относятся: 1- ВЭХ; 2 - ВЭПГ; 3 - ВЭТ.

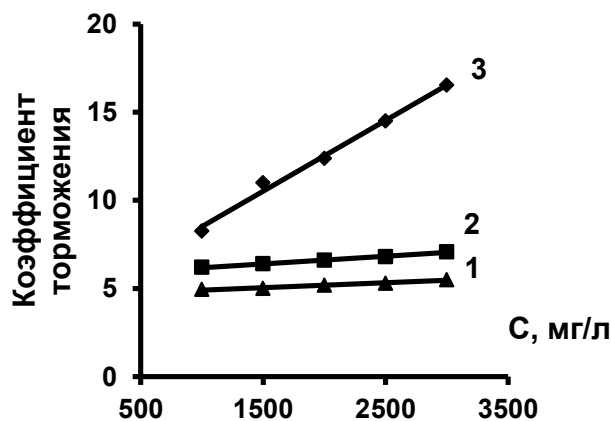


Рисунок 20 - Зависимость коэффициента торможения растворения Ст.3 в 3% растворе NaCl от концентрации ВЭТ, ВЭПГ, ВЭХ при 20°C. Кривые относятся: 1- ВЭХ; 2 - ВЭПГ; 3 - ВЭТ.

Как видно из рис. 19 и 20, в растворе H₂S содержание ВЭТ в количестве 1000 мг/л снижает скорость растворения металла в 12.27 раз. Защитное действие достигает 95.1% ($\gamma_{20^\circ\text{C}}=20.40$), если увеличить количество добавок до 3000 мг/л. В 3% растворе NaCl ВЭТ при добавке 1000 мг/л и 20°C снижает скорость растворения металла в 8.26 раз, а при 3000 мг/л – в 16.53 раза. При этих условиях ВЭПГ снижает скорость растворения металла в 6.20 раз, а при 3000 мг/л всего в 7.08 раз, ВЭХ – в 4.96 и 5.5 раз, соответственно. Приведенные данные показывают, что ВЭТ среди других отходов растительного происхождения эффективно снижает растворение металла.

Скорость реакции кислоты с карбонатной породой определяли в статических условиях по общеизвестной методике путем погружения образцов породы в водный раствор соляной кислоты при атмосферном давлении и 20°C. В качестве растворителя применяли 10%- и 20%- HCl, а в качестве замедлителя растворения ВЭТ, ВЭПГ, ВЭХ. В качестве породы применяли образцы мрамора (содержащие 94% CaCO₃) прямоугольной формы со средними размерам 5x25x60 мм. Скорость растворения определяли, как отношение потери массы образца к единице поверхности за единицу времени контакта мрамора с обрабатывающим составом (в г/м².с).

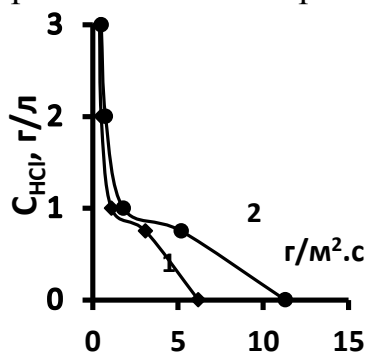


Рисунок 21 - Зависимость скорости растворения карбонатной породы от концентрации ВЭТ в растворе HCl. Кривые относятся: 1 - 10% HCl; 2 - 20% HCl.

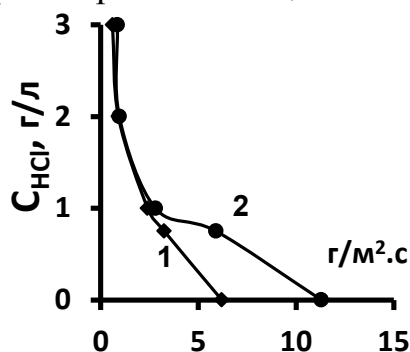


Рисунок 22 - Зависимость скорости растворения карбонатной породы от концентрации ВЭПГ в растворе HCl. Кривые относятся: 1 - 10% HCl; 2 - 20% HCl.

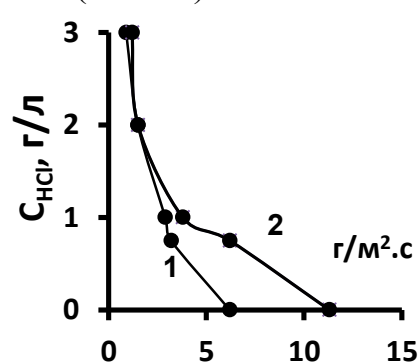


Рисунок 23 - Зависимость скорости растворения карбонатной породы от концентрации ВЭХ в растворе HCl. Кривые относятся: 1 - 10% HCl; 2 - 20% HCl.

Из рис. 21-23 видно, что использование в обрабатывающем составе ВЭОРС значительно снижает скорость растворения карбонатной породы. Это наблюдается также при повышении концентрации ВЭХ, ВЭПГ от 1.0 до 6.9 – в 10.5 раз; в 20% HCl - в 9.42-13.3 (C=3.0 г/л) раз. Скорость растворения породы в 10% HCl с увеличением концентрации ВЭТ снижается от 2.0 (C=0.75 г/л) до 15.5 (C=3.0 г/л) раз, а в 20% HCl - в 22.6 (C=3.0 г/л) раз. Полученные результаты показывают, что ВЭТ является среди других отходов растительного происхождения самым эффективным замедлителем растворения металла и карбонатных пород пласта.

2.8. Кинетика и характер влияния ВЭТ на протекание электрохимических реакций в нейтрально-солевых, сероводородно-солевых и кислотных средах

Результаты проведенных гравиметрических исследований, показали, что ВЭТ, полученные из отходов табачного производства, обладают комплексными свойствами. Для выяснения кинетики и характера влияния ВЭТ на протекание электрохимических процессов были проведены поляризационные измерения, анодные и катодные кривые были сняты на потенциостате П-5827М. В качестве агрессивной среды использовалась пластовая вода

нефтяных месторождений Республики Таджикистан (Кичик-Бель, Бештентяк, Нефтеабадского НГДУ, Шаамбары), HCl и H₂SO₄.

На рис. 24-25 представлены кинетические кривые электродных процессов анодного растворения металла и O₂ или H₂ деполяризации в пластовых водах указанных месторождений и кислот с добавлением ВЭТ и без добавления.

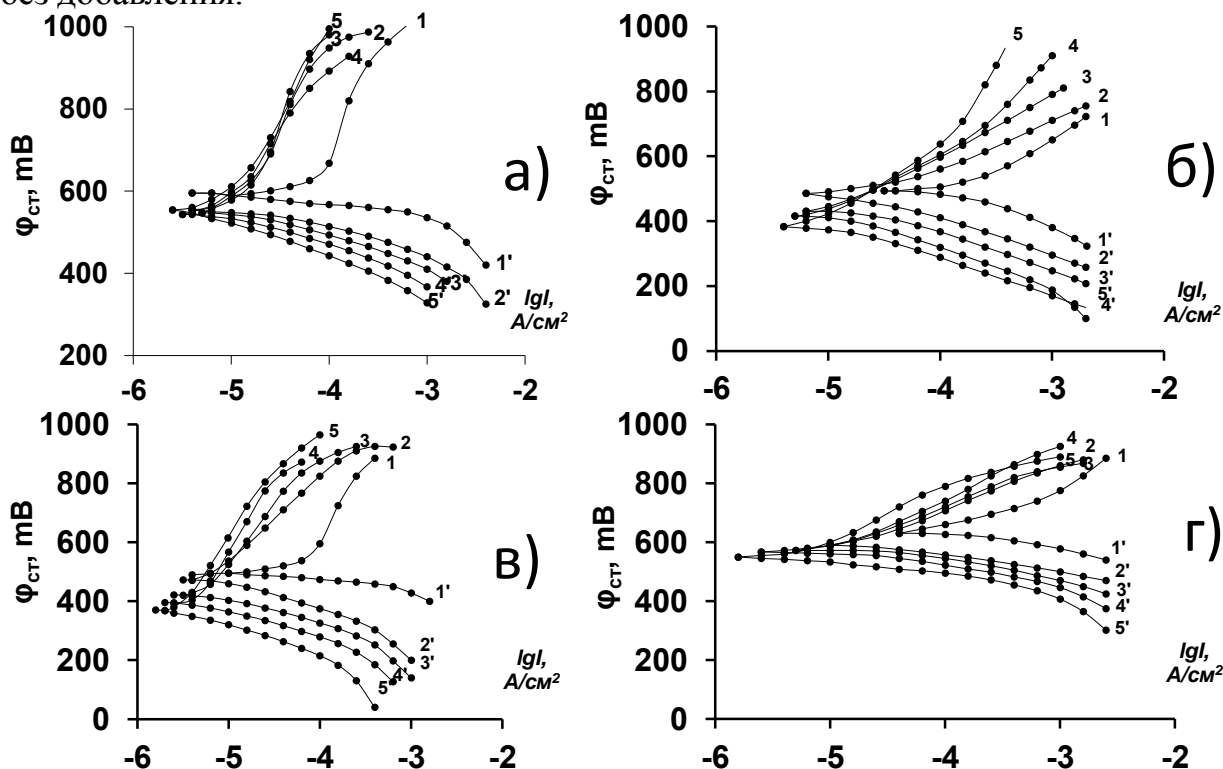


Рисунок 24 - Катодные и анодные поляризационные кривые Ст.3, при температуре 20°C в пластовых водах месторождений а) Кичик-Бель, б) Бештентяк, в) Нефтеабадского НГДУ, г) Шаамбары: 1-1' - без и с добавлением ВЭТ при концентрациях: 2-2' - 50 мг/л; 3-3' - 100 мг/л; 4-4' - 250 мг/л; 5-5' - 500 мг/л.

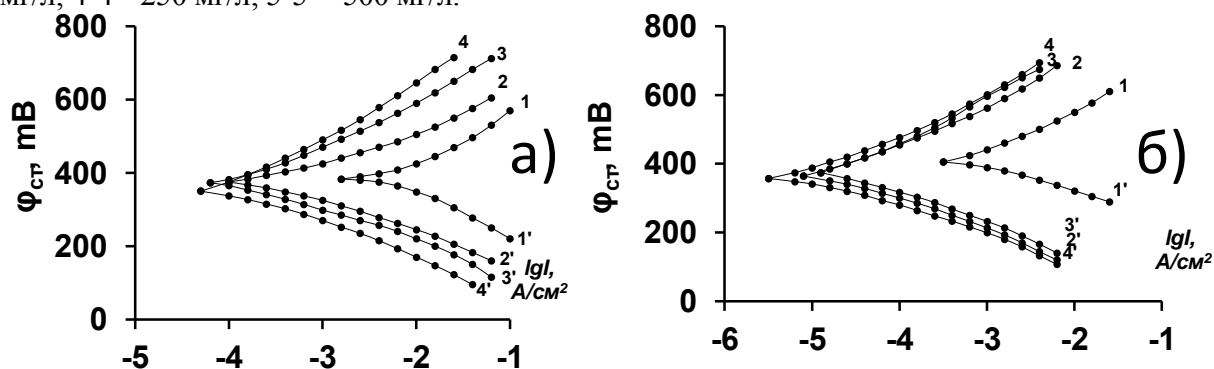


Рисунок 25 - Катодные и анодные поляризационные кривые Ст.3, полученные в: а) 15% растворе соляной кислоты, б) 20% растворе серной кислоты при температуре 20°C: 1-1' - без и с добавлением ВЭТ при концентрациях: 2-2' - 500 мг/л; 3-3' - 1000 мг/л; 4-4' - 3000 мг/л.

На основании полученных поляризационных кривых были сделаны количественные расчеты по определению скорости растворения металла и степени защиты методом экстраполяции тафеловских участков анодных и

катодных ветвей до стационарного потенциала $\varphi_{ст}$. Расчетные данные приведены на рис. 26-33.

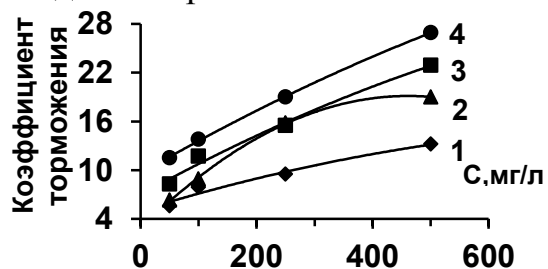


Рисунок 26 - Зависимость коэффициента торможения растворения Ст.3 в пластовых водах от концентрации ВЭТ при 20 °С, для различных месторождений. Кривые относятся: 1- Кичик-Бель; 2 - Бештентяк; 3 -Шаамбары; 4 - Нефтеабад.

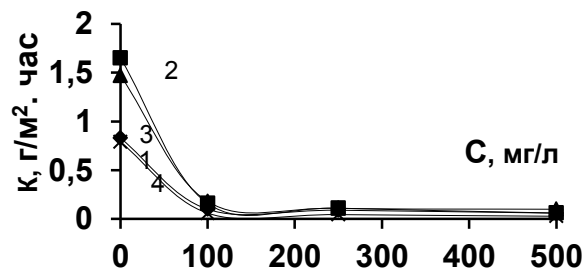


Рисунок 27 - Зависимость скорости растворения (К) Ст.3 в пластовых водах от концентрации ВЭТ при 20 °С. Кривые относятся: 1 - Кичик-Бель; 2 - Шаамбары; 3 - Бештентяк; 4 - Нефтеабад.

Как видно из рис. 26 и 27, защитный эффект для пластовых вод месторождений Кичик-Бель при $C_{инг} = 500$ мг/л достигает 92.7 % ($\gamma_{20}^{\circ C} = 13.2$), Шаамбары - 99.5 % ($\gamma_{20}^{\circ C} = 22.9$), Нефтеабадского НГДУ и Бештентяк - колеблется в пределах 95.7-96.1 % ($\gamma_{20}^{\circ C} = 19.0-26.9$).

В минерализованных H_2S и O_2 -содержащих нейтральных средах, где разрушительно-агрессивная активность во многом определяется диффузионным потенциалом, наблюдается повышение степени торможения анодной реакции. Преимущественное замедление анодного растворения особенно заметно в водах месторождений Кичик-Бель и Бештентяк. Это подтверждает предположение об адсорбционном характере воздействия ВЭТ на процесс растворения металла, а именно об адсорбции катионных компонентов на анодных участках растворимой поверхности. При отсутствии H_2S (Нефтеабадское НГДУ) наблюдается сильное увеличение перенапряжения катодной реакции ($\Delta\varphi = 225$ мВ).

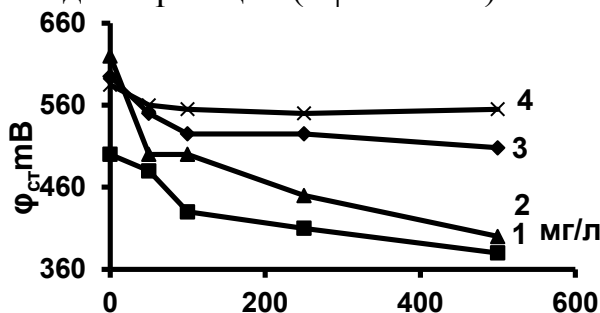


Рисунок 28 - Изменение начального стационарного потенциала ($\varphi_{ст}$) Ст.3 в пластовых водах от концентрации ВЭТ при 20 °С. Кривые относятся: 1 - Бештентяк; 2 - Нефтеабад; 3 - Шаамбары; 4 - Кичик-Бель

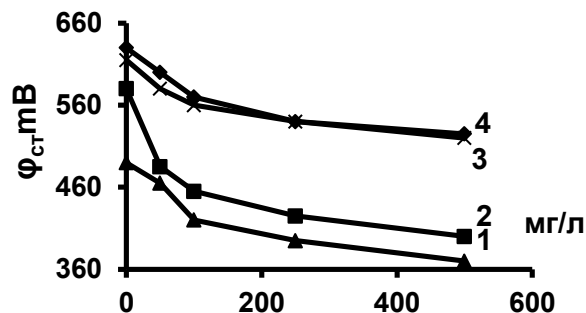


Рисунок 29 - Изменение начального стационарного потенциала ($\varphi_{ст}$) Ст.3 в пластовых водах от концентрации ВЭТ при 60 °С. Кривые относятся: 1 - Нефтеабад; 2 - Бештентяк; 3 - Шаамбары; 4 - Кичик-Бель.

Как видно из рис. 28 и 29, по характеру влияния концентрации ВЭТ можно отнести его к типу замедлителей смешанного действия,

воздействующих на начальный стационарный потенциал его на течение анодных и катодных электрохимических реакций.

Потенциостатические исследования ВЭТ проведены с целью выяснения его эффективности по предотвращению электрохимического растворения металла в кислых средах (рис. 30, 31).

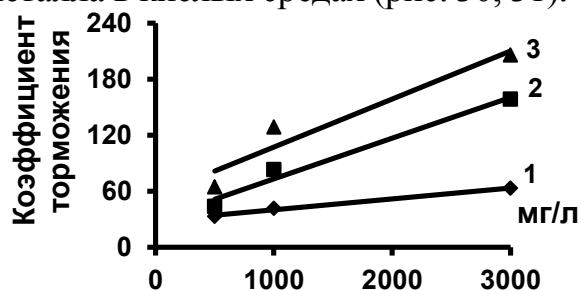


Рисунок 30 - Зависимость коэффициента торможения растворения Ст. 3 в 15 % HCl от концентрации ВЭТ. Кривые относятся к температурам: 1- 20; 2- 60; 3- 80°C.

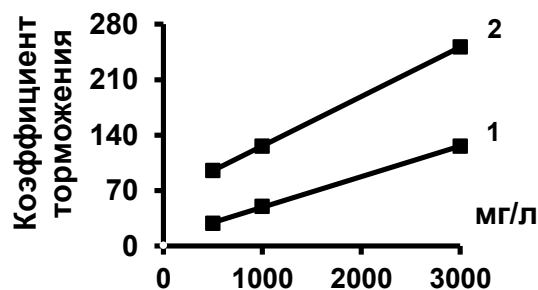


Рисунок 31 - Зависимость коэффициента торможения растворения Ст.3 в 20 % H₂SO₄ от концентрации ВЭТ. Кривые относятся к температурам: 1 - 20; 2 - 80°C.

ВЭТ проявляет эффективные защитные свойства в кислотах, понижая общую скорость растворения металла (K) на 1.5-2.5 порядка (γ - более 200 раз). При 20°C и $C_{инг} = 500$ мг/л в HCl скорость растворения металла снижается в 25, а в H₂SO₄ - 80 раз, а при $C_{инг} = 3000$ мг/л - в 56 и 130, соответственно. Необходимо отметить очень важную особенность замедлителя - возрастание эффективности защиты с ростом температуры. В HCl с ростом температуры от 20 до 80°C γ увеличивается в зависимости от концентрации реагента с 25.0 (500 мг/л) до 213.0 (3000 мг/л) раз (рис. 28). По характеру влияния на электрохимические процессы растворения металла в кислых средах ВЭТ принадлежит к типичным смешанным замедлителям. Как видно из рис. 30 и 31, в изменении потенциалов, полученных для Ст.3 в HCl и H₂SO₄, ВЭТ практически одинаково влияет, как на анодное растворение металла, так и на катодное восстановление ионов H⁺.

Незначительное облагораживание стационарного потенциала $\phi_{ст.}$ при добавлении ВЭТ (до 70 mV) также указывает на двойственный характер влияния их на отдельные полуреакции. Такой механизм влияния ВЭТ на электрохимическую реакцию с учетом повышения его эффективности с ростом температуры в кислотах может быть объяснен явлением конкурирующей адсорбции органических катионов на поверхности металла. Этим может быть объяснена и более высокая эффективность в 20% H₂SO₄ по сравнению с 15% HCl.

Исследована кинетика электродных процессов в 15% HCl и 20 % H₂SO₄ (рис.32 и 33). Из вышеизложенного можно сделать следующее заключение: ВЭТ, адсорбируясь на поверхности металла, образует прочную защитную пленку, препятствующую протеканию разрушительных процессов. Таким образом, ВЭТ эффективно защищает металл от растворения и других разрушений в сероводородной, нейтрально-солевой и кислотной средах. ВЭТ

доступен, имеет низкую стоимость и, как показывают полученные результаты, эффективен для всех пластовых вод и пород нефтяных месторождений Республики Таджикистан.

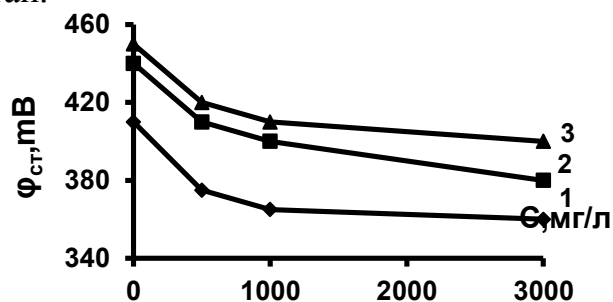
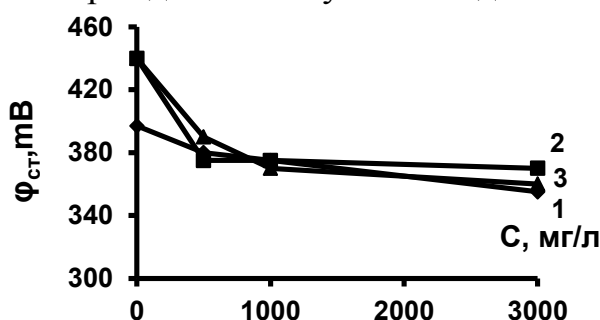


Рисунок 32 - Изменение потенциала растворения Ст.3 в 15% HCl в зависимости от концентрации ВЭТ. Кривые относятся к температурам: 1 - 20; 2 - 60; 3 - 80°C.
Рисунок 33 - Изменение потенциала растворения Ст.3 в 20% H₂SO₄ в зависимости от концентрации ВЭТ. Кривые относятся к температурам: 1 - 20; 2 - 60; 3 - 80°C.

2.9. Опытные испытания ВЭТ на месторождении Шаамбары

Подача ВЭТ производится совместно с диссолваном (деэмульгатором) до установки подготовки нефти (УПН) при температуре 60°C. Обводненность сырой нефти, поступающей на подготовку, составляет 96%. Определение скорости коррозии до и после ингибирования производится с использованием образцов свидетелей из Ст.3 размером 5x20x40 мм. Образцы закреплялись на участке подготовки нефти и воды на 7, 14, и 28 суток. При испытаниях использовали не менее 3-х образцов. Величина скорости коррозии и эффективность действия ВЭТ оценивалась по изменению массы образцов. Наличие сероводорода в пробах сточных вод месторождения достигает 230-650 мг/л. Определение кислорода в различных точках сбора нефти и сточных водах показало, что его концентрация колеблется в пределах 1-13 мг/л. Результаты опытных испытаний приведены в табл. 5.

Таблица 5 - Результаты опытных испытаний ВЭТ в УПН «Шаамбары»

№ п/п	Место установки	Время (τ), ч	Масса образца до испытаний (m ₁), г	Масса образца после испытаний (m ₂), г	Потеря массы образца (Δm), г	Скорость коррозии (K), г/м ² ·час	Защитный эффект (Z), %
1	УПН и воды (до ингибирования)	168	24.5848 22.5239	23.7338 21.7878	0.8310 0.7361	2.110 1.970	-
3	"-	672	25.8510 22.8485 22.2325	23.2510 20.5140 20.0675	2.6000 2.3345 2.1650	1.650 1.570 1.530	-
4	УПН и воды (после ингибирования)	168	24.1663 23.5747 23.7914	24.1592 23.5650 23.7831	0.0071 0.0095 0.0083	0.019 0.026 0.023	98.8
6	"-	672	27.6263 21.9730	27.6143 21.9600	0.0120 0.0130	0.007 0.008	99.4

Как видно из табл. 5, скорость коррозии Ст.3 в воде без ВЭТ-1 в начальный период растет и достигает через 168 часов – 1.97-2.11 г/м²·ч, а затем, через 336 часов, снижается до 1.76-1.62 г/м²·ч и не изменяется в течение 672 часов. Образцы имеют глубокие язвы и питтинги. Закачку реагента ВЭТ начинали с дозы 250 г/м³ и поддерживали её в течение 168 часов. В этом промежутке времени защитное действие ингибитора достигало 98.8%. В последующие 504 часа доза ВЭТ составляла 100 г/м³, а защитный эффект - 99.4 % (через 672 часа). При этом, скорость коррозии после 336 часов составляла 0.02, а через 672 часа - 0.008 г/м²·ч. Осмотр образцов-свидетелей после ингибирования показал, что на поверхности их создается устойчивая защитная пленка, отсутствуют язвы и следы солеотложения. Годовой экономический эффект от внедрения ингибитора комплексного действия ВЭТ для защиты оборудования от коррозии и солеотложения на месторождении Шаамбары составляет 48298 у.е.

Результаты опытных испытаний подтверждают данные стендовых и возможность применения ВЭТ, как ингибитора коррозии, обеспечивающего высокую степень защиты (не менее 98%) в сточных водах, содержащих O₂ и H₂S.

ВЫВОДЫ

1. Разработан реагент комплексного действия на основе исследования влияния водного экстракта растительных отходов на протекание физико-химических процессов в тампонажных и пластовых дисперсных системах и определены перспективные области его применения.

2. Разработаны оптимальные условия выделения водоекстрактивных веществ из отходов табачного производства. Изучены его физико-химические характеристики, рассчитаны кинетические параметры процесса экстракции.

3. Впервые установлено, что добавление водного экстракта отходов табачного производства в тампонажные дисперсные гетерогенные системы эффективно замедляет их срок схватывания, улучшает реологические, прочностные и антикоррозионные свойства, повышает стойкость тампонажного камня к воздействию различных пластовых вод при одновременном улучшении защитных свойств по отношению к металлу обсадной колонны.

4. Показано, что ВЭТ, благодаря наличию в составе различных ПАВ и органических азотосодержащих соединений, улучшает нефтewытесняющие свойства закачиваемой в пласт воды и оказывает тормозящее действие на растворение горных пород и металлов в различных средах. Изучением кинетики электродных процессов установлено, что ВЭТ эффективно замедляет, как катодные, так и анодные электрохимические реакции.

5. Результат исследования влияния ВЭТ на процесс солеотложения и при их смешивании с промышленно-известным ингибитором солеотложения ИСБ-1 показали, что защитные свойства от отложения солей и коррозии при этом усиливаются, моделирование его состава приводит к получению высокоэффективных комплексно-действующих растворов.

6. Впервые предложен новый источник получения дешёвого реагента комплексного действия на свойства тампонажных и пластовых гетерогенных систем. Апробация ВЭТ в системе добычи, сбора подготовки нефтяных эмульсий и утилизации сточных вод (в сероводородно-солевых средах) показало реальные возможности увеличения процента выхода нефтяного сырья в сложных условиях Таджикистана. Годовой ожидаемый экономический эффект от внедрения ВЭТ на месторождении Шаамбары составляет 48298 у.е.

**Основное содержание диссертационной работы отражено
в следующих публикациях:**

***Статьи, опубликованные в научных рецензируемых журналах,
рекомендованных ВАК Министерства образования и науки РФ***

1. Усманов Р. Изучение кинетики процесса экстракции водорастворимых веществ с целью разработки технологии их получения из отходов табачного производства / Р. Усманов, **Э.Х. Каримов**, И.Н. Ганиев // Докл. АН Республики Таджикистан, 2015. Т.58, -№ 6. -С.521-526.

2. Усманов Р. Влияние водного экстракта отходов табачного производства на свойства дисперсных систем флюидов нефтяного пласта / Р. Усманов, **Э.Х. Каримов**, У.Р. Усманов, М.А. Куканиев // Докл. АН Республики Таджикистан, 2012. Т.55. - № 2. - С.145-149.

3. Усманов Р. Влияние водного экстракта отходов табачного производства на протекание физико-химических процессов в гетерогенных дисперсных системах / Р. Усманов, **Э.Х. Каримов**, У.Р. Усманов, М.Б. Каримов // Вестник Таджикского национального университета, 2012. - №1/3 (85). - С. 216-221.

4. **Каримов Э.Х.** Влияние водной вытяжки растительных отходов на структурообразование вяжущих материалов / Э.Х. Каримов, Р. Усманов, М.Б. Каримов // Вестник Таджикского национального университета, 2010. - №3 (59). - С. 220-222.

5. **Каримов Э.Х.** Исследования защитных свойств ингибитора солеотложения ИСБ-1 в присутствии ВЭТ-1 / Э.Х. Каримов, Р. Усманов, М.Б. Каримов // Вестник Таджикского национального университета, 2010. - №3 (59). - С. 188-190.

6. Усманов Р. Изучение динамики выноса ингибиторной композиции коррозии и парафиносолеотложения на модели пласта / Р. Усманов, **Э.Х. Каримов**, У.Р. Усманов, М.А. Куканиев // Докл. АН Республики Таджикистан, 2009. Т.52. - № 8. -С. 619-622.

7. Усманов Р. Изучение кинетики и характера влияния ингибитора ВЭТ-1 на протекание коррозионных процессов / Р. Усманов, **Э.Х. Каримов**, М.А. Куканиев // Докл. АН Республики Таджикистан, 2007. Т.50, № 2. - С. 45-50.

Публикации в материалах научных конференций

1. Усманов Р. Комплексная технология защиты нефтепромыслового оборудования от солеотложения и коррозии на основе промышленных реагентов / Р. Усманов, **Э.Х. Каримов** // Материалы научно-теоретической конф. профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящ. 16-й годовщине Независимости Республики Таджикистан. - Душанбе, 2007. - Ч.1. -С.70-72.

2. **Каримов Э.Х.** Влияние ингибитора коррозии ВЭТ-1 на структурообразование гипсового камня / Э.Х. Каримов, Р. Усманов //Материалы научно-теоретической конф. профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящ. 18-й годовщине Независимости Республики Таджикистан. – Душанбе, 2010. - С.36-38.

3. Усманов Р. Исследования защитных свойств ингибитора ВЭТ-1 в присутствии ингибитора солеотложения ИСБ-1 в минерализованных нестабильных пластовых водах / Р. Усманов, **Э.Х. Каримов** // Материалы VI Нумановских чтений. - Душанбе, 2009. -С.236-237.

4. **Каримов Э.Х.** Опытные испытания ВЭТ-1 на месторождении Шаамбары / Э.Х. Каримов, Р. Усманов, Ф.О. Каримова // Материалы научно-теоретической конф. профессорско-преподавательского состава и сотрудников, посвящ. Году образования и технических знаний. - Душанбе, 2010. - Ч.1. - С.100-101.

5. **Каримов Э.Х.** Получение и испытание эффективности защиты ингибитора ВЭТ-1 на месторождении Шаамбары/ Э.Х. Каримов, Р. Усманов, Ф.О. Каримова // Материалы IV-Межд. научно-практической конф. «Перспективы развития науки и образования». - Душанбе, 2010, -С.56-58.

6. Усманов Р. Исследование кинетики и механизма влияния водного экстракта из отходов табачного производства на протекание электрохимических реакций в солевых и кислотных средах потенциометрическим методом /Р. Усманов, **Э.Х. Каримов**// Материалы Межд. научно-практической конф., посвященной 1150-летию

персидско-таджикского учёного-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази. -Душанбе, 2015. -С.83-85.

7. **Каримов Э.Х.** Кинетические параметры процесса экстракции водорастворимых веществ из отходов табачного производства /Э.Х. Каримов, Р. Усманов, Ю. Ходжибаев //Материалы XII - Нумановских чтений: «Состояние и перспективы развития органической химии науки в Республики Таджикистан». -Душанбе, Институт химии АН РТ, 2015. -С.146-150.

8. **Каримов Э.Х.** Химический состав и особенности процессов происходящих в пластовых дисперсных системах нефтяных месторождений Таджикистана /Э.Х. Каримов, М.С. Кучаров, Р. Усманов // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной 25-летию государственной независимости республики Таджикистан. - Душанбе, 2016. -С. 103-104.

9. **Каримов Э.Х.** Влияние водной вытяжки отходов растительного сырья на скорость растворения карбонатной породы пласта. / Э.Х. Каримов, Р. Усманов // В сб.: Матер. II – Международной научной конференции «Химия алифатических и циклических производных глицерина и аспекты их применения», посвященной 75-летию памяти д.х.н., профессор, член-корр. АН РТ Кимсанова Б.Х., (8-9 декабря 2016). -Душанбе, 2016. -С.33-36.

Изобретения по теме диссертации

1. Усманов Р. Тампонажный раствор / Р. Усманов, **Э.Х. Каримов** / Патент Республики Таджикистан, № ТЈ 302, МПК(2006) Е 01В33/138. Заявка № 0900373 от 19.11.2009г, опубл. в бюл. №57(1), 2010.