

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ им В.И. НИКИТИНА

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Усманов Рахматжон

Душанбе - 2018

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.	
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ НЕФТЯНОГО ПРОМЫСЛА	11
1.1. Влияние химических реагентов на основе растительного сырья на структурно-механические свойства тампонажных и промывочных дисперсных систем.....	11
1.2. Влияние химических реагентов на процессы, протекающие в пластовых дисперсных системах.....	21
1.3. Заключение по литературному обзору.....	30
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.	
ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ФИЗИКО-ХИМИЯ ПЛАСТОВЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	32
2.1. Объекты исследования.....	32
2.1.1. Водные экстракты растительного сырья	32
2.1.2. Химический состав и физико-химические свойства пластовых дисперсных систем нефтяных месторождений Таджикистана	32
2.2. Методы измерения параметров промывочных и тампонажных дисперсных систем	35
2.2.1. Определение растекаемости тампонажных растворов.....	35
2.2.2. Определение сроков схватывания при атмосферном давлении.....	35
2.2.3. Определение сроков схватывания при высоких температурах и давлениях.....	36
2.2.4. Определение срока загустевания тампонажных растворов.....	37
2.2.5. Определение предельной прочности цементного камня.....	37

- 2.3. Методики гравиметрического исследования скорости растворения горных пород и металла..... 39
- 2.4. Методика получения экспериментальных поляризационных кривых. 40

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДНОГО ЭКСТРАКТА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТАМПОНАЖНЫХ И ПЛАСТОВЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ..... 44

- 3.1. Разработка технологического процесса получения водного экстракта отходов табачного производства..... 44
- 3.1.1. Извлечение водо-растворимых веществ из отходов табачного производства 44
- 3.1.2. Кинетика процесса получения водного экстракта из отходов табачного производства..... 46
- 3.1.3. Состав и ИК-спектральные характеристики водного экстракта отходов табачного производства..... 49
- 3.1.4. Принципиальная технологическая схема выделения экстрактивных веществ из отходов табачного производства 51
- 3.1.5. Технологические показатели водного экстракта отходов табачного производства..... 52
- 3.2. Влияние водного экстракта растительного сырья на свойства дисперсных систем, используемых в строительстве нефтегазовых скважин..... 53
- 3.2.1. Влияние водной вытяжки растительных отходов (ВЭХ, ВЭПГ и ВЭТ) на структурообразование вяжущих дисперсных систем..... 53
- 3.2.2. Влияние ВЭТ на протекание физико-химических процессов в тампонажных дисперсных системах..... 58
- 3.3. Влияние водного экстракта растительного сырья на свойства дисперсных систем, встречающихся при эксплуатации нефтегазовых скважин.....64

3.3.1. Влияние водного экстракта отходов табачного производства на нефтewытесняющие свойства дисперсных систем флюидов нефтяного пласта.....	64
3.3.2. Влияние ВЭТ на свойства минерализованных нестабильных пластовых дисперсных систем, склонных к солеотложению.....	67
3.3.2.1. Защитные свойства ВЭТ в присутствии ингибитора солеотложения ИСБ-1.....	68
3.3.2.2. Динамика выноса композиции на основе ВЭТ и ИСБ-1 на модели пласта.....	72
3.4. Влияние водной вытяжки отходов растительного сырья (ВЭХ, ВЭПГ и ВЭТ) на скорость растворения металла и карбонатной породы пласта гравиметрическим методом.....	77
3.5. Кинетика и характер влияния ВЭТ на протекание электрохимических реакций в нейтрально-солевых, сероводородно-солевых и кислотных средах.....	90
3.6. Опытные испытания ВЭТ на месторождении Шаамбары.....	103
3.7. Результаты расчёта ожидаемого экономического эффекта от внедрения ингибитора комплексного действия ВЭТ для защиты оборудования от коррозии и солеотложений по результатам опытных испытаний в УПН месторождения Шаамбары.....	106
ВЫВОДЫ	107
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	108
ЛИТЕРАТУРА	109
ПРИЛОЖЕНИЕ	128

ВВЕДЕНИЕ

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, проводка и крепление скважин в таких условиях требуют применения новых доступных тампонажных (цементных) растворов.

Тампонажные растворы, как дисперсные системы, относятся к термодинамическим агрегативно-неустойчивым. Устойчивость дисперсной системы можно повысить, понижая межфазовое натяжение с помощью ПАВ, способных адсорбироваться на поверхности и понижать величину свободной энергии. Для обеспечения необходимых свойств, тампонажные дисперсные системы обрабатывают также химическими реагентами.

Известны различные составы дисперсных систем (ДС) для цементирования нефтяных и газовых скважин, содержащих в качестве реагента-регулятора кислоты: виннокаменную (ВКК), синтетическую винную (СВК), лимонную, 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.

С другой стороны, нефтяные месторождения Таджикистана отличаются сложными условиями разработки, и значительная их часть находится в поздней стадии эксплуатации.

Обычно в результате нарушения термодинамического равновесия ДС пластовых флюидов снижается их коэффициент нефтеотдачи, добыча нефти

осложняется процессами отложения солей призабойной зоны пласта (ПЗП) и разрушением пластовых пород и металлических частей оборудования. Для снижения высокой стоимости химических реагентов в нефтяной промышленности наблюдается тенденция к использованию крупнотоннажных отходов промышленности.

Таджикистан является аграрно-промышленной страной, поэтому среди отходов переработки сырья доминируют сельскохозяйственные отходы. Отходы растительного сырья - источник большого ассортимента разнообразных органических ПАВ. В сложных по составу многокомпонентных системах ПАВ происходят коллективные взаимодействия молекул углеводов, органических кислот, белков, гетероциклических соединений и неорганических веществ. В результате суммарного взаимодействия низко- и высокомолекулярных соединений на основе мицеллообразования, композиционной солубилизации, адсорбции и комплексообразования формируются микроструктуры, комплексно влияющие на свойства тампонажных и пластовых дисперсных систем. Существуют разработки, где эффективным реагентом комплексного действия на ДС может служить водный экстракт, полученный из отходов табачного производства (ВЭТ) [1].

Поэтому целесообразно проведение систематических исследований по влиянию водного экстракта отходов различного растительного сырья на физико-химические свойства тампонажных и пластовых дисперсных гетерогенных систем и разработка на их основе реагентов комплексного действия.

Изучение состояния этих систем, а также управление их свойствами в присутствии различных химических реагентов возможны лишь на базе глубокого знания их физико-химической природы. В связи с этим особое значение приобрело целенаправленное изучение свойств цементных и пластовых полидисперсных систем при обработке их водным экстрактом растительного сырья, богатого необходимыми химическими веществами. Такие исследования позволят вскрыть механизмы действия этих реагентов, понять процессы, протекающие в дисперсных системах, используемых в строительстве и при

эксплуатации нефтегазовых скважин, что, очевидно сможет служить определенный вклад в развитие коллоидной и физико-химической наук применительно к дисперсным системам.

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

Целью работы является установление кинетических параметров процесса и технологии извлечения водного экстракта из отходов табачного производства, исследования их влияния на комплекс свойств ДС, используемых в строительстве и встречающихся при эксплуатации нефтегазовых скважин, а также разработка физико-химических основ получения реагентов комплексного действия и их использования 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 ВЭТ на процесс структурообразования тампонажных дисперсных систем;
- 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. Камень, образованный из этого раствора, более плотный и прочный, поэтому его можно использовать, как в буровых скважинах, так и при строительстве гидротехнических и других сооружений, где необходимы понижение водонепроницаемости, высокая прочность бетона и изделий из него; 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 водозэкстрактивных 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 полидисперсных системах;
- 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

потенциостатическими 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 Абу Бакра Мухаммада ибн 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., профессор, 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, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 170 наименований и 16 стр. приложения.

**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ
НЕФТЯНОГО ПРОМЫСЛА****1.1. Влияние химических реагентов на основе растительного сырья на
структурно-механические свойства тампонажных и промывочных
дисперсных систем**

Реагенты, регуляторы свойств тампонажных дисперсных систем, ускорители и замедлители схватывания, разжижители и понизители водоотдачи, по составу и строению молекул принадлежат к самым различным группам веществ. Подавляющее большинство из них применяется и при химической обработке промывочных дисперсных систем (ДС).

Замедлители схватывания - реагенты, образующие вокруг цементных частиц экранирующие пленки и препятствующие процессу гидратационного затвердения. Указанного рода активные добавки по химическому строению могут быть разделены на восемь групп [2]:

1. окси-, аминокарбоновые кислоты (их соли), лимонная, виннокаменная, триоксиглутаровая, глюконовая, гептановая, этилен-диаминотетрауксусная, 2,4-диоксибензойная, 3,4,5-триоксибензойная и другие кислоты;
2. сахара - сахароза, глюкоза, галактоза, глюкогептанат натрия и др;
3. бораты и фосфаты - борная кислота, бура, гексаметафосфат натрия, пирофосфат, тринатрийфосфат и др;
4. производные лигнина: а) активированные гидролизные лигнины - нитролигнин, хлорлигнин, сульфированный нитролигнин, лигнин, окисленный перекисью водорода и др.; б) лигносульфонаты - феррохромлигносульфонат, хромлигносульфонат, конденсированная сульфит-спиртовая барда и др;
5. природные таниновые продукты и синтаны - экстракт квебрахо, каштановый экстракт, сульфитно-коревой реагент, синтан-5, пековый реагент, полифенольный лесохимический реагент, дубитель Д-4 и др;

6. гуматы - углещелочной, окисленный гуматный и сульфированный нитрогуматный реагенты и др;

7. производные полисахаридов: а) крахмал, кислый сульфированный крахмал; б) эфиры целлюлозы - карбоксиметилцеллюлоза, сульфозфир-целлюлоза, этансульфонатцеллюлоза, карбоксиметилоксиэтилцеллюлоза, алкилгидроксиалкилцеллюлоза и др;

8. продукты на основе виниловых - акриловых полимеров: гидролизированный полиакрилнитрил, полиакриламид, сополимер метакриловой кислоты с метакриламидом, поливинил сульфонаты, сульфированный поливинилтолуол, поливинил-пирролидон и др;

А.И. Булатовым [2] было предложено в качестве замедлителей схватывания использовать натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), виннокаменную кислоту (ВКК), технический винный камень (ТВК), смеси виннокаменной и борной кислот (ВК и БК). Дальнейшие работы автора показали, что при температурах 150 °С и выше устойчивыми замедлителями являются ВКК и ТВК, добавки которых повышают прочность камня. Для указанных условий увеличение сроков схватывания до 1 ч 30 мин было получено А.И. Булатовым путем сочетания ВКК с борной кислотой. Этот комбинированный реагент (ВКБК) составлялся из расчета 1,25 % виннокаменной и 0,5 % борной кислот к весу цемента [3].

В последующих исследованиях, проведенных в Ставропольском филиале ГрозНИИ [4], было установлено, что соли виннокаменной кислоты, натриевая, аммониевая, сурьмянокалиевая и другие, также являются замедлителями схватывания. При этом, все производные ВКК несколько уступают ей по активности. Аналогичное явление было отмечено для лимонной кислоты и ее солей.

Ш.М. Рахимбаевым и С.М. Башем [5] в качестве замедлителя схватывания цементных и шлаковых растворов было предложено использовать триоксиглутаровую кислоту (ТОГ), получаемую путем окисления веществ, содержащих пентозные сахара (ксилозу, арабинозу, лактозу), например,

хлопковую шелуху, древесину лиственных пород, кукурузные кочерыжки. Авторами рекомендуется использование ТОГ при цементировании глубоких скважин со статической забойной температурой до 250 °С. Добавка её в количестве 1,0 % при температуре 200 °С и давлении 500 кГ/см² удлиняет время начала схватывания тампонажного раствора до 2 ч.

В Пермском филиале ВНИИБТ [6] был разработан способ замедления схватывания и снижения водоотдачи цементных растворов путем обработки их метасом.

В СевКавНИИ разработан замедлитель сроков схватывания тампонажных растворов [7], для изготовления которых используются отходы фруктоперерабатывающей промышленности (виноградной, яблочной, алычевой чапры). Там же разработана технология производства замедлителя сроков схватывания тампонажных растворов на основе винных дрожжей (ВД). По этой технологии в воде растворяется едкий натрий и добавляются винные дрожжи. После перемешивания в течение 2-3 ч образуется устойчивый раствор без осадка.

Широкую известность получила классификация регуляторов схватывания, предложенная для портландцементов на Стокгольмском конгрессе по химии цемента Л. Форсеном [8], которым показаны четыре типа кривых зависимости скорости схватывания от количества и состава некоторых добавляемых неорганических солей.

Вещества первой группы [$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, CaJ_2] в малых количествах замедляют схватывание; после превышения определенной концентрации действие их прекращается. Вторая группа веществ [CaCl_2 ; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$] при небольших дозировках замедляет, а с увеличением добавок ускоряет схватывание. Аналогичный, но менее выраженный характер, имеет кривая для третьей группы веществ (Na_2CO_3 ; Na_3SiO_3). Наиболее сильными замедлителями являются реагенты четвертой группы [Na_3PO_4 ; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; Na_3AsO_4 ; $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$], которые образуют поверхностные пленки, задерживающие гидратацию трехкальциевого алюмината.

Согласно результатам исследований, Н.А. Мариампольский [9] указывает,

что интенсивность замедления схватывания обуславливается прочностью соединений, образующихся при взаимодействии реагента с продуктами гидратации. Опыты, проведенные при температуре 20-200 °С, показали, что по интенсивности замедляющего действия реагенты располагаются следующим образом: виннокаменная и лимонная кислоты; лигносульфонаты, продукты на основе лигнина, растительные и синтетические танины; сахара; фосфаты и бораты; карбоксиметилцеллюлоза и гидролизованный полиакрилонитрил; ацетат и сульфат кальция (двугидрат); сульфонол и ОФ-30.

Исследованиями, проведенными в Ставропольском филиале СевКавНИИ [10], было установлено, что двухнатриевая соль этилен-диаминотетрауксусной кислоты (трилон Б, хелатон 3), нитролигнин, поли-фенольный лесохимический реагент, наряду с замедлением схватывания, повышают подвижность цементных растворов.

Этим же институтом [10] разработан замедлитель сроков схватывания для цементных растворов Л-6 в условиях действия температур до 170 °С. Этот реагент получают гидролизным путем из пентозанов, содержащихся в кукурузных кочерыжках в количестве 27-29 % в пересчете на сухое вещество. Замедлитель сроков схватывания для Л-6 представляет собой сложную смесь различных оксикислот (щавелевой, триоксиглутаровой и др.), а также их солей. Его добавки в количестве 1,5-2,0 % от веса цемента позволяют обеспечить начало схватывания при температуре 170 °С и давлении до 700 кГ/см² через 2-3 ч, а конец - через 3-4 ч.

Выполненные в Пермском филиале ВНИИБТ эксперименты [11] позволили расширить число пластификаторов. В результате систематических исследований на ротационном вискозиметре было показано, что добавки лимонной, виннокаменной кислот, трилона Б, буры, гексаметафосфата натрия, нитролигнина, сулькора, пекора, окзила и КССБ, благодаря значительному снижению динамического напряжения сдвига цементного раствора, а в некоторых случаях и структурной вязкости, способствуют уменьшению критической скорости восходящего потока при продавке на 30-70 %.

На буровых треста «Ставропольнефтегазразведка» для повышения подвижности тампонажных растворов с уменьшенным содержания воды (в/ц 0,3-0,35) начали применять синтетические кожевенные дубители Д-4 и Д-12. При использовании последних было отмечено уменьшение давления в процессе продавки на 20-40 атм. [12].

Р.Ш. Рахимкуловым [13] на ротационном приборе определялась подвижность цементных суспензий ряда веществ, которые по эффективности разжижающего действия расположились в такой последовательности: ССБ, моноэтаноламин, КССБ, сульфонол, фуриловый спирт с солянокислым анилином.

С.М. Ахуновым [14] для снижения гидравлических потерь при цементировании эксплуатационных колонн в трех скважинах Арланского месторождения использовался дисольван 4411.

Исследование характера действия дубильных сульфинированных елового и ивового экстрактов на тампонажные растворы показали, что указанные реагенты позволяют значительно повысить подвижность цементных растворов.

Н.А. Мариампольский в работе [15], посвященной исследованию взаимодействия цемента с виннокаменной и лимонной кислотами указывает на возможность образования этими двумя веществами прочных пяти-, шестичленных клешневидных (хелатных) соединений с атомами кристаллической решетки продуктов гидратации клинкера. В результате блокирования активных реакционно-способных центров на цементных частицах многоосновные оксикислоты и их соли вызывают как замедление схватывания, так и сильный пластифицирующий эффект.

В работе [16] предлагается наполнитель тампонажного раствора, включающий хлопковые волокна и растительные отходы хлопчатника, которые повышают закупоривающие свойства и технологичность переработки.

Для контроля фильтрации жидкости в пласт при бурении и ремонтных работах предлагается добавлять гидрофобный, гидрофильный хлопок, частицы которого имеют такой размер, чтобы по крайней мере 95 вес. % хлопка, присутствующего в 10 вес. % водной суспензии, проходило через сито 100 меш. [17].

В работах [18, 19] с целью увеличения сроков схватывания в интервале температур 160-200 °С и увеличения прочности цементного камня в качестве замедлителя сроков схватывания предлагается лигносульфоновые щелоки - отход целлюлозного производства. При первичном цементировании качественное разобшение пластов в скважинах достигается при использовании цемента, содержащего эфир оксиэтиленцеллюлозы [20]. Чтобы получить цементный раствор с необходимыми реологическими свойствами используется цементный раствор со следующим исходным составом: цемент по стандарту АНИ марки А-Ж; эфир оксиэтиленцеллюлозы или смесь его с эфиром оксипропиленцеллюлозы в отношении 5:1; полисахарид, полученный при микробиологическом воздействии; диспергатор [21-23].

Для повышения степени замедления времени загустевания и седиментационной устойчивости цементного раствора в качестве добавки замедлителя схватывания в [24, 25] предлагается продукт нейтрализации смешанным натронно-кальциевым основанием древесных сухоперегонных пироконденсатов. С целью увеличения сроков схватывания и повышения прочности цементного камня, тампонажный материал может содержать гипс и оксиянтарную (яблочную) кислоту [26, 27].

С целью повышения термостойкости, прокачиваемости и прочностных свойств, при одновременном замедлении сроков схватывания тампонажного раствора, в качестве добавок используют отходы виноделия и бихромат натрия или калия (хромпик) [28]. Предлагается тампонажный раствор, включающий вяжущее вещество, воду и смесь гекситов (сорбит, маннит и дульцит), повышающий степень замедления схватывания раствора в интервале температур от 200 до 240 °С и прочность образующегося камня [29, 30].

Модифицированные добавки лигносульфонатов с другими соединениями типа гидроксикарбоновых кислот применяют для цементирования скважин с высокой забойной температурой и смазочную добавку для неминерализованных глинистых буровых растворов [31-34].

Для повышения термостойкости цементного камня путем снижения

коэффициента водоотделения, увеличения сроков схватывания раствора, прочности и снижения проницаемости цементного камня в интервале температур 20-300 °С в тампонажный раствор добавляют в качестве добавки меламинформальдегидную смолу МФАС-Р1000П, лигносульфонат или фурфурол и лигносульфонат кальция, а также воду [35, 36].

Повышение прочности образующегося камня и снижение тепловыделения при затвердевании тампонажных растворов для цементирования скважин с низкой температурой достигают добавлением конденсированной сульфит-спиртовой барды [37, 38]. Показано, что введение НТФ в буровой раствор в качестве ингибитора позволяет получить низкие структурно-механические показатели, стабильные при прогреве до 180 °С, и способствует снижению фильтрации буровых растворов [39-44].

В работах [45, 46] приведены данные по сравнительной разжижающей активности в буровых и тампонажных растворах калиевых солей глюконовой и глюкарновой кислот, их комплексных соединений с Cr, Fe (III), Fe (II) и Al и глюканатах.

Особое внимание уделяется водорастворимым продуктам, получаемыми при нагревании в течение 20-30 мин до 100-150 °С комплекса реагентов, включающих квебрахо, лигнит, гильсонит и вещества, обеспечивающие реакции сульфонирования, метилирования и каустилизации. Использование промывочных растворов, приготовленных по предлагаемому методу, обеспечивает образование на стенках ствола бурящийся скважин тонкой, но плотной глинистой корки [47, 48].

Для обработки буровых растворов предлагается реагент на основе смолодревесной пыли, который применяется с целью уменьшения вязкости и статистического напряжения сдвига буровых растворов, параметров, высокие значения которых являются причиной многих аварий [49].

Исследованы ингибирующие свойства буровых растворов, основным компонентом которых являются лесохимические смолы. Установлено, что механизм ингибирования глинистых пород и металлов обусловлен сопряженной

адсорбцией и созданием защитного экрана на поверхности. Приведены составы смолоэмульсионного бурового раствора и результаты его испытаний [50].

Таким образом, разжижителями цементных растворов являются вещества следующего состава: окси-, аминокарбоновые кислоты и их соли, сахара, бораты, фосфаты, ароматические многоядерные соединения, к которым относятся природные и синтетические таниновые продукты (дубители), лигносульфонаты, окисленные лигнины и, наконец, поверхностно-активные, мылообразные вещества – длинноцепочные соединения, состоящие из углеводородного радикала и гидроксила (ОП-10) или сульфогруппы (сульфонол).

Физико-химические критерии оценки эффективного ПАВ в качестве пластификаторов цементного раствора основываются на их поверхностной активности и адсорбционной способности. Адсорбционная способность определяет характер действия ПАВ, которые являются соединениями с асимметричной молекулярной структурой, где молекулы содержат одну или несколько гидрофильных или гидрофобных радикалов. Такая дифильная структура обуславливает поверхностную и адсорбционную активность ПАВ [51].

Молекулы пластификатора, адсорбируясь на поверхности цементных частиц, приводят к образованию защитного по отношению к внешним воздействиям слоя, и это действие характеризуется изменением гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности. Гидрофобность молекуле пластификатора можно придавать различными функциональными группами, а гидрофильность у большинства применяемых ПАВ придается сульфогруппами, в качестве которых могут выступать, например, лигносульфонаты, меламин- и нафталинформальдегидные сульфокислоты. При адсорбции таких молекул пластификатора на активных центрах цементных частиц вода через их посредство может взаимодействовать с твердой фазой, а наличие гидрофобной части тормозит этот процесс.

Таким образом, адсорбционная оболочка молекул пластификатора работает, как полупроницаемая оболочка, пропуская молекулы воды и продукты растворения твердой фазы через участки гидрофильного типа и блокируя эти

процессы на участках гидрофобного типа. Наиболее важным элементом механизма пластифицирующего действия при формировании цементного камня является адсорбция молекул пластификаторов на твердой фазе гидратированных частичек цемента.

Необходимо учитывать, что процесс адсорбции не имеет монотонного характера и после затухания может опять возобновиться, что связано с изменениями в гидратирующемся цементе. Например, в работе [52] указывается на возможность нарушения сплошности пленки из продуктов гидратации и увеличения поверхности твердой фазы в результате интенсивного образования кристаллогидратов.

Известно существование разрыва между физико-химическими критериями оценки эффективности ПАВ и их технологическими характеристиками в качестве пластификаторов цементных растворов из-за непрерывно протекающих физико-химических процессов в последних. Например, для углеводородных катион- и анионоактивных ПАВ эффективная пластификация обеспечивается при содержании 10-18 атомов углерода в цепи. Однако, не все эти вещества водорастворимы. Нерастворимые ПАВ эффективны в малых дозировках, как присадки к водорастворимым для снижения критической концентрации мицеллообразования композиции [53].

В работе [54] указывается, что если гидрофобная часть неионогенного ПАВ содержит n углеродных атомов, то для водорастворимости число оксиэтиленовых групп должно быть от $n/3$ до $3n/2$. Максимальная пластифицирующая способность наблюдается у неионогенного ПАВ с числом оксиэтиленовых групп от $n/3$ до $n/2$.

В работе [55] было установлено, что анионные и неионогенные ПАВ стабильно обеспечивают пластифицирующий эффект в широком интервале дозировок (0,02-0,3 %). Эффективные дозировки высокомолекулярных анионных ПАВ составляют 0,2-3,0 %.

Перспективными пластификаторами цементного раствора является сочетание ПАВ различных классов [51]. Сочетание катионных и анионных ПАВ

нецелесообразно, так как образуются слабодиссоциирующие соли. Однако, можно рекомендовать сочетание анионных ПАВ с неионогенными, катионных ПАВ с неионогенными, а также ПАВ с одинаковым характером диссоциации. Хорошие результаты дали соединения амфолитных ПАВ с неионогенными, а также с анионными ПАВ при значительном избытке одного из компонентов. В большинстве случаев хорошие результаты получаются при сочетании амфолитных ПАВ с катионными.

За рубежом наибольшую популярность получили суперпластификаторы. В ФРГ - это сульфированный продукт конденсации меламин с формальдегидом (1,5-2 %), в США - нафталина с формальдегидом (0,75-1,25 %). Последнее время заинтересованность проявляют японские фирмы, особенно в повышении удобоукладываемости строительных растворов, что приводит к существенной экономии цемента [56].

В НИИЖБ Госстроя СССР был разработан ряд сильных и эффективных пластификаторов для бетонных смесей [57]. Однако, эти пластификаторы не отличаются высокой термостойкостью, поэтому в тампонажных растворах их применяют в узком и невысоком по значениям температурном диапазоне в связи с температурной деструкцией при нагревании.

В работе [58] указано, что высокая пластифицирующая способность ПАВ не всегда согласуется с их термостойкостью. В связи с этим, предлагается условно разделить их на 4 группы: нетермостойкие (10-50 °С), слабо-термостойкие (50-90 °С), умеренно-термостойкие (90-130 °С), высоко-термостойкие (свыше 130 °С). В дальнейшем четвертую группу разделили на две: повышено-термостойкие (130-170 °С) и высоко-термостойкие (свыше 170 °С). Имеющие высокую термостойкость продукты ω -сульфирования и особенно сульфированные полифенолы с циклическим строением не могут быть рекомендованы при температуре выше 130 °С [58].

В работах [59, 60] указывается на высокую термостойкость оксикарбоновых кислот - триоксиглуатаровой, тетраоксиадипиновой и пентаоксипимелиновой, относящихся к классу анионоактивных. Сочетание указанных оксикарбоновых

кислот с сульфированными олигомерами типа меламина и нафталинформальдегидных сульфокислот может быть рекомендовано для пополнения способов пластификации тампонажных растворов, снижения водосодержания и повышения плотности одновременно с увеличением механической прочности образующегося при затвердевании в скважине цементного камня.

1.2. Влияние химических реагентов на процессы, протекающие в пластовых дисперсных системах

В газонефтяных месторождениях под действием высокого давления часть газа растворена в нефти и минерализованной воде. В зависимости от термодинамических условий в замкнутом пространстве пласта происходит изменение соотношения объёмов жидкой, газовой фаз и пластовая энергия не успевает полностью отобрать нефть и газ из залежи [61]. Для устранения препятствий, таких, как капиллярные силы, силы поверхностного натяжения и трения, используются многочисленные методы воздействия на пласт, несмотря на это в пласте остается значительное количество нефти [62-65]. Поэтому увеличения нефтеотдачи пластов на данном этапе является основным направлением исследования в нефтедобывающей промышленности [66-74].

Самими технологичными реагентами для увеличения нефтеотдачи пластов являются ПАВ, полученные на основе отходов растительного сырья и промышленности [75-79].

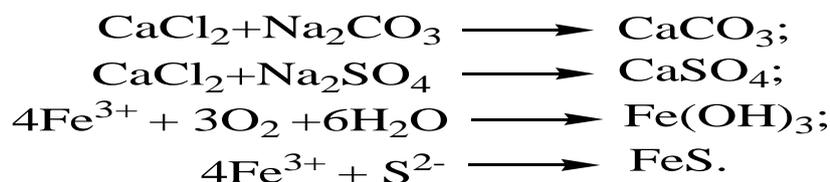
По мере разработки залежей приток нефти и газа в скважину уменьшается. Причина, приводящая к этому, заключается в засорении призабойной зоны - заполнении пор твёрдыми и разбухшими частицами пород, тяжёлыми смолистыми остатками нефти, солями, выпадающими из пластовой воды, отложениями парафина и т.д. Для увеличения проницаемости пласта и призабойной зоны применяют физико-химические методы. Один из них, самый старый способ воздействия - кислотная обработка, который использовали для воздействия на пласт с 1895 г.

Разработка в 1932 г. химических ингибиторов, позволяющих растворам кислот избирательно вступать в реакцию с породой, не поражая металлической цементной части скважинного оборудования, возродила интерес к кислотной обработке скважин. Благодаря отличным результатам, полученным с помощью улучшенной кислотной методики воздействия, применение этой технологии расширилось, и в настоящее время она является одной из стандартных методик закачивания и восстановления скважин [80-87].

Присутствие воды с растворёнными минеральными солями в продукции пласта приведет к отложению неорганических солей в ПЗП, скважинах и их выкидных линиях, системе подготовки нефти и воды. Отлагающиеся соли могут иметь самый различный минеральный состав, от кремнезема, кальцита и гипса до сложного конгломерата, представленного соединениями железа, кремнеземом, сульфатами бария, карбонатами и сульфатами кальция и магния с примесью аксессуарных минералов [88].

При смешении вод различных генетических типов происходит изменение состава смеси, а при смешении хлоркальциевых пластовых вод низкой сульфатности с водами сульфатно-натриевого типа наблюдается выпадение сульфатов по схеме: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{CaSO}_4$.

Содержание гидрокарбонатных ионов колеблется в зависимости от концентрации водородных ионов, ионов CO_3^{2-} и свободной углекислоты, а также изменения термодинамических условий от пластовых к поверхностным. Отделяемая от нефти вода образует новый водный раствор и твердые вещества. Предполагается, что осадки образуются по следующим основным схемам:



В большинстве случаев при смешении вод образующиеся труднорастворимые соединения являются следствием нарушения равновесия системы.

Таким образом, вопросы происхождения твердых взвешенных веществ в

сточных водах нефтяных месторождений тесно связаны с процессом смешения вод различных генетических типов. Количество и состав образуемого осадка зависят от соотношения и химического состава смешивающихся вод, а также изменения физико-химических условий [89]. Выпадение солей в смесях вод может оказать влияние на проницаемость пласта, цементируя поры и снижая приемистость нагнетательных скважин. Для борьбы с выпадением солей из пластовых вод применяют водорастворимые полимеры на основе акриловой кислоты, различные комплексоны, а также неорганические конденсированные фосфаты [90-94].

Кроме того, присутствие воды с растворёнными минеральными солями и газами (H_2S , CO_2) в продукции скважин приводит к усиленной коррозии металла оборудования и трубопроводов. Основной причиной коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в обычных условиях. Металлы в естественных условиях находятся в виде окислов, то есть в земной коре металлы входят в состав химических соединений (руд). Возможность коррозии и стремление металла к самопроизвольному окислению зависят от степени его термодинамической неустойчивости в конкретных условиях, то есть от величины изменения термодинамического (изобарно-изотермического) потенциала ΔG данного процесса. Если при протекании химической или электрохимической реакции термодинамический потенциал возрастает ($\Delta G > 0$), то самопроизвольный процесс невозможен, а если убывает ($\Delta G < 0$) возможен.

Коррозия металлов наносит значительный ущерб экономике. Потери стали, обусловленные коррозией, составляют около 30 % от её ежегодного производства. Наличие примесей H_2S во флюидах вызывает коррозию оборудования, используемого для разведки, добычи и транспортировки газа. Возникают следующие виды коррозии: водородная, химическая и коррозионное растрескивание. При температуре 200 °С атомарный водород придает высоколегированным сталям хрупкие свойства. При химической коррозии возникает слой сульфидов, который затем отслаивается. Для устранения первого вида коррозии рекомендуется снижение напряжения в оборудовании и, прежде всего,

исключение больших местных напряжений. Рекомендуются, также, различные типы покрытий, например, ингибиторы, которые обеспечивают появление на поверхности их пленки [95, 96].

В обзоре [97] представлены данные о коррозионной стойкости цементного камня. Одним из путей повышения стойкости обсадных труб к наружной коррозии является использование цементных покрытий, отличающихся высокими защитными свойствами и долговечностью в условиях длительного контакта с агрессивными пластовыми флюидами. Повышение защитных свойств цементного камня возможно, в частности, с помощью ингибирования тампонажными растворами.

Эффективным мероприятием, предотвращающим образование питтинга в средах, содержащих сероводород, является введение в эти среды специальных составов с высокоактивной окисью железа, например, Ironists Sponge, а также Cor Stop. Сплав реагирует непосредственно с сероводородом и препятствует питтингообразованию, коррозионному растрескиванию под напряжением или охрупчиванию, независимо от pH среды и концентрации в ней сульфидов [98-101].

В работе [102] обсуждены проблемы борьбы с коррозией оборудования, связанной с кислотным загрязнением природного газа при бурении и эксплуатации газовых скважин и рассмотрено опасное для здоровья человека воздействие кислотосодержащих загрязняющих веществ, а также их разрушающее действие на конструкционные материалы бурового и эксплуатационного оборудования.

Г.П. Глазов и В.И. Рыжков [103] установили критерии для оценки опасности приповерхностной коррозии и сульфидного растрескивания металлов под напряжением, позволяющие определять необходимость применения защитных средств. В этих критериях учтены прогнозируемое изменение давления в трубопроводах в процессе эксплуатации, соотношение между скоростями коррозии внутренней и внешней поверхности труб, температура транспортируемого продукта, поведение трубной стали в различных почвенно-

климатических регионах и др. факторы.

Наиболее эффективный метод защиты от коррозии в нефтяной промышленности – это применение ингибиторов. Защита от коррозии ингибиторами основана на свойстве этих веществ или их смесей уменьшать скорость коррозионного процесса подавлением анодных и катодных полуреакций при введении их в незначительных концентрациях в коррозионную среду.

Продукты растительного происхождения, как ингибиторы коррозии и солеотложения, имеют ряд преимуществ: обычно они не ухудшают качества продукции скважин и содержат различные соединения, которые могут проявлять синергизм. Это выдвинуло необходимость создания ингибиторов коррозии различного назначения из продуктов переработки растительного сырья, а это в свою очередь является первостепенной задачей экономики стран - производителей сельскохозяйственной продукции.

В составе некоторых пищевых продуктов имеются вещества, обладающие ингибирующими свойствами: агар-агар, аскорбиновая кислота [104, 105], растительные масла, крахмал, желатин, жмых [106]; нетоксичны ингибиторы на основе натриевых солей винной и глюконовой кислот; ингибитор «Антикор-2» - комплексное соединение борной кислоты с глюконатом кальция используют в концентрациях 0,01-0,05 % для защиты отопительных и охлаждающих систем, медицинских инструментов при обработке в водных растворах и при стерилизации [106].

Авторами [107] исследовано ингибирование сред пищевых производств нетоксичными ингибиторами - декстрином, желатином, отходами пивоваренного производства (белковый отстой, пивная дробина, винные дрожжи), некоторыми неорганическими веществами - NaOH, Ca(OH)₂ и др.

Авторами [108] исследованы ингибиторы коррозии на основе Ca(OH)₂ и белкового отстоя для защиты стали Ст.3 в модельной питьевой воде. Все они проявляли синергизм. Наиболее оптимальные свойства имела смесь: 0,13 % Ca(OH)₂ + 0,2 % белкового отстоя (ИК-3), которая давала при 20 °С степень защиты 99,1 %.

В работах [109-111] исследованы ингибирующие свойства отходов, которые получают в процессе переработки черноморской водоросли *Phyllophora nervosa* по способу, разработанному в физико-химическом институте АН УССР. По этому способу основная масса азотистых (белковых) веществ водоросли переводится щелочным гидролизом в раствор, который нейтрализуется и подкисляется соляной кислотой до pH 3-4. При этом высокомолекулярные белковые вещества выпадают в осадок, а низкомолекулярная кислоторастворимая фракция остается в растворе. После нейтрализации и упаривания раствора получается продукт со следующим содержанием компонентов (в расчете на сухое вещество): белковые вещества - 32,0-36,0 углеводов - 5,0-6,2 ; хлористый натрий - 59,0-61,0 %.

Коррозионные испытания в растворах фосфорной и соляной кислот показали, что эффективность ингибитора при 80 °С с увеличением концентрации фосфорной кислоты растет. В 86 % растворе H_3PO_4 при 60 °С коэффициент торможения был наибольший, однако он оставался достаточно высоким во всем исследованном интервале температур.

Как ранее указывалось, 60 % плотных веществ в водорослевом ингибиторе составляет хлорид натрия. С целью изучения его влияния на защитные свойства ингибитора концентрацию NaCl в растворе снизили с 204,6 до 0,888 г/л путём диализа через целлофановую пленку. В результате, при изменении концентрации хлорида натрия от 3,0 до 0,012 г/л в растворах 80 % фосфорной кислоты при 80 °С степень защиты ингибитором ИФХИ снижалась от 99,6 до 64,2 % (содержание белковой составляющей – 1,4 г/л).

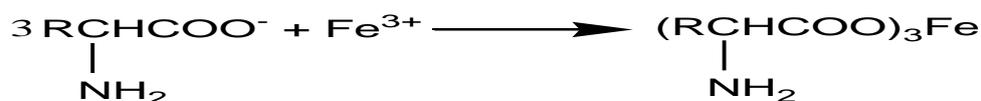
В солянокислых растворах высокая концентрация хлорид-иона снижает коэффициент торможения. Так как та же концентрация в контрольном опыте без ингибитора не стимулирует коррозию, этот эффект можно объяснить взаимодействием органических катионов с хлорид-ионами раствора, которые уменьшают адсорбцию катионов металлом.

В работах [112-114] для исследования ингибитора ИФХИ была принята матрица полного факторного эксперимента типа 2^4 . Полный статистический анализ уравнения по схеме, приведенной в [113], показал, что им можно описать

процесс коррозии стали Ст.3 в сернокислых растворах в присутствии указанного ингибитора.

Один из основных компонентов ингибитора - белковые вещества, аминокислоты, которые являются поверхностно-активными катионами в кислых средах [115]. В сернокислых растворах хлорид натрия увеличивает ингибирующий эффект белковых соединений ИФХИ, что согласуется с литературными данными о влиянии хлорид-иона на защитные свойства органических катионов [109].

Ингибитор ИФХИ снижает скорость коррозии и в нейтральных средах, в которых преобладает анионная форма аминокислот, образующая достаточно устойчивые комплексы с ионами Fe^{3+} [116]. Степень защиты с ростом концентрации ингибитора снижается, по-видимому, из-за смещения равновесия процесса комплексообразования, которое способствует переходу ионов Fe^{3+} с поверхности металла в раствор [117]:



Сахарный тростник - источник большого ассортимента органических веществ [118, 119]. Это определило целесообразность разработки ингибиторов коррозии металлов на основе побочных продуктов переработки сахарного тростника.

Мосто - водорастворимый кубовый остаток после отгонки этилового спирта из продуктов ферментативного брожения мелассы сахарного тростника, этот отход образуется в громадных количествах и не находит заметного применения, загрязняя окружающую среду. В работе [120] мосто был рекомендован в качестве технического ингибитора коррозии для обычных процессов кислотного травления и промывок черных металлов. Он в большей степени тормозит анодный процесс кислотной коррозии, повышая коррозионный потенциал черных металлов в серной и соляной кислотах. Перспективным является изыскание путей модифицирования мосто небольшими добавками других ПАВ с целью создания эффективных синергических комбинированных ингибиторов коррозии [121].

Фурфурол - продукт химической переработки багасо-древовидной волокнистой массы, представляющей собой остаток размола и отжима сахарного тростника. Сам фурфурол, как и многие другие карбонильные соединения, слабый ингибитор коррозии, но может служить исходным продуктом для синтеза органических веществ различных классов [122, 123], представляющих интерес в качестве ингибиторов. Например, реакция фурфурола с анилином, приводит к N-фенил-3-оксипиридинийхлориду, обладающему ингибирующими свойствами [123]. Определенный интерес представляло получение из фурфурола других азот-содержащих соединений, например 2,4,5-трифурфурилимидазолина (фурфурина), который легко образуется при взаимодействии фурфурола с водным аммиаком [122]. К числу анионоактивных ПАВ относятся многие производные тиомочевины, склонные к прочной хемосорбции на переходных металлах, что определяет их довольно высокие защитные свойства в широком диапазоне температур [124].

Воск - один из крупнотоннажных продуктов переработки сахарного тростника с содержанием в количестве 0,05-0,09 мас %. Сырой воск содержит 35-40 % сложных эфиров глицерина и высших предельных и непредельных карбоновых кислот (жиров), 30 % сложных эфиров одноатомных спиртов и карбоновых кислот, 19 % свободных карбоновых кислот, 5-12 % спиртов и альдегидов, 2-5 % углеводов, а также примеси минеральных соединений и кальциевых солей высших кислот [118, 119]. Можно упомянуть применение жировой фракции в качестве смазочного материала и в некоторых других областях [125, 126].

Благодаря высокому содержанию сложных эфиров и карбоновых кислот воск интересен, как исходное сырье для получения амидов карбоновых кислот и имидазолинов [127]. Представители этих классов соединений известны в качестве промышленных эффективных ингибиторов коррозии металлов в процессах нефтедобычи и нефтепереработки [128-131]. Особенно важна их роль, как ингибиторов коррозии металлов в различных агрессивных средах, в том числе в двухфазных системах типа вода-углеводород применительно к технологическим

схемам нефтедобычи и нефтепереработки [132]. В работах [133-134] основой получения ингибиторов являлась реакция воска и его фракций с моно- и диаминами с образованием амидов кислот и 2-замещенных амидазолинов.

Исследователи из Китая обнаружили, что с помощью экстракции из фильтра окурков и оставшегося в них табака можно выделить полезные органические вещества, которые, например, могут использоваться для антикоррозионной обработки деталей из стали и других металлов. Юн Жао (Jun Zhao) с соавторами [135] выбрала из уличного мусора достаточное количество окурков, после чего провели в течение суток водную экстракцию находящихся в них соединений. Изучение экстракта с помощью ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии позволило определить строение девяти соединений, содержащихся в водной вытяжке из «бычков». В экстракте были обнаружены никотин, антрахинон и производные β -каротена.

При подкислении этого экстракта было обнаружено, что обработка стальных изделий подкисленным экстрактом из окурков наблюдается существенное замедление скорости коррозии (на 95 %) по сравнению с образцами стали, не подвергавшимся обработке. Вещества, которые защищают металлическую поверхность от воздействия кислоты - это комплекс соединений - алкалоиды, полисахариды, белки, слизистые и дубильные вещества. Все эти вещества обладают способностью адсорбироваться на металле и закрепляться, а значит, они препятствуют прямому контакту металла с кислотой.

В работах [136-141] определена противокоррозионная эффективность экстрактов различных видов растительного сырья, являющихся перспективным источником для создания нетоксичных ингибиторов коррозии, в том числе летучих. Показано, что разработанные на основе алифатического амина, гетероциклического азотсодержащего соединения, изопропанольные экстракты растительного происхождения композиции летучих ингибиторов коррозии при их нанесении, как из газовой фазы, так и контактным методом демонстрируют более высокие защитные свойства. Особенностью предложенных композиций на основе растительных экстрактов является то, что они эффективны, как в начальный

период коррозионных испытаний, так и на его последних стадиях.

В [142-146] исследован эффект «последствия» ингибиторов на основе растительного сырья – РС-ЧДТУ (на основе рапса) и ГС-1 (на основе горчицы) для повышения коррозионной стойкости оборудования пищевых производств в агрессивных технологических средах. Перспективность их выбора связана с экологичностью и доступностью сырьевой базы, наличием S-, O- и N-содержащих соединений в составе растительного сырья, способных к образованию комплексов с атомами и оксидами железа, что создает условия для формирования пассивного состояния поверхности металла.

1.3. Заключение по литературному обзору

Задача научно-исследовательских работ состоит в том, чтобы подобрать отечественный реагент, обладающий комплексным действием, как регулятор свойств тампонажных ДС, ингибитор коррозии и солеобразования, дезмульгатор, имеющий сырьевую базу.

Из приведенного литературного обзора можно сделать вывод, что распространенными реагентами - регуляторами свойств тампонажных ДС - ускорителями и замедлителями схватывания, разжижителями и понизителями водоотдачи являются растительные отходы.

В настоящее время разработана технология производства замедлителя сроков схватывания тампонажных ДС на основе винных дрожжей (ВД) и отходов фруктоперерабатывающей промышленности (виноградной, яблочной, алычевой чапры), также установлено, что дубильные сульфинированные еловые и ивовые экстракты позволяют значительно повысить подвижность цементных растворов. С целью повышения термостойкости, прокачиваемости и прочностных свойств тампонажного ДС, при одновременном замедлении его сроков схватывания в качестве добавки используют отходы виноделия.

Установлено, также, что в составе некоторых пищевых продуктов имеются вещества, обладающие ингибирующими свойствами: агар-агар, аскорбиновая

кислота, растительные масла, крахмал, желатин, жмых, все красящие вещества патоки и др. Среди морских водорослей, особенно богатых органическими соединениями, содержащими азот, кислород и серу, встречаются наиболее эффективные ингибиторы коррозии металлов.

На основе побочных продуктов сахарного тростника, содержащих большой ассортимент органических веществ, возможна разработка эффективных ингибиторов коррозии металлов.

Таким образом, вещества растительного и животного происхождения, органические вещества, содержащие полярные группы (амины и их соли), альдегиды, гетероциклические и другие соединения - используются главным образом в кислых средах. По механизму действия многие из них относятся к катодным ингибиторам.

Курительные бычки и окурки также могут быть использованы для защиты стальных труб от ржавчины. К очень интересному выводу пришли китайские ученые [147,148].

В табаководческих хозяйствах мира ежегодно скапливается значительное количество отходов табака, не находящих достаточно полезного применения. Отходы табачного производства могут стать эффективным реагентом комплексного действия в качестве добавок для цементсодержащих композиций, они могут быть предметом исследований в качестве регуляторов свойств тампонажных растворов и ингибиторов коррозии, так как они не изучались в этом направлении ранее.

В связи с перечисленным, нами представляется возможным осуществить серию исследований по изучению ВЭТ в качестве ингибиторов комплексного действия и регуляторов свойств тампонажных ДС, с последующим использованием полученных данных для разработки ингибирующих составов для нефтяной промышленности. Такие работы актуальны, как в экологическом, так и в рациональном плане использования сравнительно дешевого вторичного сырья в нефтяной промышленности.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ФИЗИКО-ХИМИЯ
ПЛАСТОВЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ НЕФТЯНЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ

2.1. Объекты исследования

2.1.1. Водные экстракты растительного сырья

а) Водный экстракт отходов табачного производства (ВЭТ) и его физико-химические свойства приведены в главе 3.1.

б) Водный экстракт листьев и коробок хлопка (ВЭХ) имеет следующий состав, мас %:

азотистые вещества (белки и продукты превращения, продукты сахароаминной реакции) до 0,33;

органические кислоты до 8,20;

углеводы до 5,41;

полифенольные вещества до 1,53;

зольное вещество до 3,53;

пресная вода до 81.

Сухой *ВЭХ* имеет следующий элементный состав, %: С - 36,57; Н - 5,89; N - 0,37; (кислород + металл) - 56,57 (по разности), в том числе зольность 13,5.

в) Водный экстракт плодов деревьев Гледичия (ВЭПГ) выделенный при выявленных, оптимальных условиях в течение 20 мин при соотношении сырья и воды 1:3 при температуре 50°C имеет следующий состав, масс. %: алкалоиды – 0,1; углеводы – 10,1; дубильные и слизистые вещества- 9,8; флавоны и сапонины - 0,4; пресная вода – 79,6.

2.1.2. Химический состав и физико-химические свойства пластовых дисперсных систем нефтяных месторождений Таджикистана

Разрушительно-агрессивные воздействия продуктов скважин на нефтепромысловое оборудование зависит от их физико-химических свойств и

содержания солевых компонентов и таких деполаризующих агентов, как O_2 , CO_2 , H_2S .

В табл. 1 приводятся данные химического состава пластовых и сточных растворов нефтяных месторождений Таджикистана.

Таблица 1

Химический состав пластовых и сточных вод месторождений Таджикистана

Катионы и анионы	Содержание ионов сточных вод по месторождениям (мг/л)			
	Бештентяк	Кичик-Бель, Акбаш-Адыр	Нефтеаб-адское НГДУ	Шаамбары
Na^+ , K^+	39944,0	31814,0	44589,6	6686,7
NH_4^+	55,0	80,0	36,0	213,0
Ca^{2+}	2755,5	5810,5	4308,6	1628,3
Mg^{2+}	988,0	2584,0	1216,0	1064,0
Fe^{2+}	0,8	следы	1,2	64,0
Fe^{3+}	0,8	следы	0,4	320,0
Cl^-	67628,1	63972,5	79410,5	13904,6
Br^-	95,9	314,4	26,6	40,0
J	отс.	21,2	15,7	2,12
SO_4^{2-}	1818,8	2334,0	488,3	3345,0
CO_3^{2-}	отс.	отс.	отс.	отс.
HCO_3^-	305,5	317,6	219,6	1738,5
HS^-	отс.	117,9	отс.	отс.
H_2S	4,72	105-170	-	105,0
Общая минерализация	113592,8	107365,6	130312,5	29006,69

Как видно указанной из табл. 1, пластовые воды месторождений Шаамбары, Кичик-Бель, Акбаш-Адыр отличаются высокой коррозионной активностью по той причине, что содержат большое количество сероводорода (от 105 до 170 мг/л).

Минерализация пластовых вод месторождения Шаамбары в среднем достигает 30 г/л, а в месторождениях Кичик-Бель, Акбаш-Адыр - 100-140 г/л. Воды указанных месторождений отличаются повышенным содержанием в них сульфатов и ионов кальция, что вызывает отложение солей на оборудовании. Залежи нефти разрабатываются при активном напоре подошвенных вод. Весь фонд скважин - глубинно-насосный. Обводнённость составляет около 92 %. Вся подтоварная вода закачивается во II горизонте через скважины №7, 15, 16, 20 - на месторождении Кичик-Бель и №3, 4 - на месторождении Шаамбары.

Наличие большого количества агрессивных компонентов, высокая обводнённость продукта скважин в нефтяных коллекторах по мере обводнённости увеличивает скорость коррозии от 0,1 до 0,9 г/м²·ч, а в водоводах сточных вод колеблется от 1,5 до 2,5 г/м²·ч.

В продуктах, добываемых на месторождениях Нефтебадского НГДУ, содержится один из сильных коррозионно-активных агентов CO₂, а также наблюдается высокое содержание HCO₃⁻-ионов. В составе газа некоторых скважин содержится коррозионно-активный компонент - сероводород (0,1-0,15 %). Пластовые воды всех пластов сильно минерализованы (113,7-157,7 г/л) и относятся к типу хлоркальциевых. В составе пластовых вод содержание сероводорода не наблюдалось.

Обводнённость месторождений Канибадам, Северный Канибадам, Рават составляет 40-60%, Айритан - 80%, Ниязбек - северный Каракчикум - около 30%. Скорость коррозии на этих месторождениях по мере обводнённости составляет 0,05-0,48 г/м²·час.

Пластовые воды месторождения Бештентяк имеют различную минерализацию, которая колеблется от 75 до 187 г/л, здесь коррозионная активность продуктов скважин обусловлена высоким содержанием углекислого газа (2-2,5 %) и H₂S. В последнее время в системе сбора и подготовки нефти и воды периодически наблюдается увеличение H₂S. Образование сероводорода связано, по всей вероятности, с жизнедеятельностью сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ). Следует отметить, что СВБ развиваются, как правило, под осадками

продуктов коррозии, парафина, остатков нефти и при опреснении пластовых и подтоварных вод. Для развития СВБ в резервуарах месторождения Бештентяк имеются благоприятные условия. Сильная коррозия нефтепромыслового оборудования на этом месторождении связана с одновременным действием CO_2 , H_2S , O_2 и особо агрессивного осадка сульфида железа.

2.2. Методы измерения параметров промывочных и тампонажных дисперсных систем

2.2.1. Определение растекаемости тампонажных растворов

Растекаемость цементного раствора определяется с помощью прибора, называемого конус АзНИИ (КР по ТУ 25-04-52-95). Этот прибор состоит из усеченного конуса, имеющего строго определенные размеры. Конус устанавливают на стекло, под которым помещают круг, расчерченный концентрическими окружностями, нанесенными через 5 мм. С помощью регулировочных винтов, служащих одновременно и опорами прибора, круг со стеклом (по уровню) располагают в горизонтальном положении. Конус должен быть установлен в центре круга. Для определения растекаемости готовят 250 см^3 цементного раствора. После перемешивания в течение 3 мин приготовленный цементный раствор заливают в конус вровень с верхним кольцом. Интервал времени от момента окончания перемешивания до момента начала заполнения конуса не должен быть более 5 секунд. Конус резко поднимают и через 10-12 секунд отсчитывают наибольший и наименьший диаметры круга расплава. По ним вычисляют средний диаметр, который и характеризует растекаемость раствора. Для получения правильных результатов необходимо, чтобы внутренняя поверхность конуса и стекло были чистыми и сухими. Растекаемость раствора выражается в сантиметрах.

2.2.2. Определение сроков схватывания при атмосферном давлении

Наиболее быстро схватывание цементного раствора происходит в том случае, когда он после затвердения остается в покое. Простейший способ характеристики

скорости схватывания в статических условиях - измерение сроков схватывания с помощью прибора Вика. Этот способ основан на периодическом измерении глубины погружения в твердеющий цементный раствор иглы определенного сечения под действием определенного веса. Сразу после затвердения, когда цементный раствор находится в жидком состоянии, игла погружается в раствор на всю его глубину. По мере того, как раствор загустевает, движение иглы в нём замедляется и, наконец, наступает момент, когда она под действием веса стержня не доходит до дна сосуда с раствором. Через некоторое время наступает момент, когда игла уже не может погрузиться в цементный раствор на заметную глубину. По этому методу скорость схватывания характеризуется так называемыми сроками схватывания, сроком начала и конца схватывания.

Время, прошедшее от момента затворения до того момента, когда игла не доходит до дна сосуда с раствором на 1-2 мм, называют сроком начала схватывания, а время, прошедшее от момента затворения до момента, когда игла погружается в раствор не более чем на 1 мм - сроком конца схватывания.

С помощью прибора Вика производится определение сроков схватывания при температурах до 90°С при атмосферном давлении.

2.2.3. Определение сроков схватывания при высоких температурах и давлениях

Установка УС-1 конструкции ВНИИКАНефтегаз предназначена для определения сроков схватывания тампонажных растворов, применяемых при креплении глубоких и сверхглубоких скважин при давлении на забое до 100 МПа и температурах до +250 °С. Эта установка состоит из единого автономного блока, представляющего собой напольный стенд, состоящий из двух автономных автоклавов, двух подъемников, двух ручных насосов, прессы и бачка.

Сроки схватывания тампонажных материалов определяются погружением 12 игл, входящих в пробу твердеющего раствора под действием груза весом 3 Н.

2.2.4. Определение срока загустевания тампонажных растворов

Измерение реологических параметров цементного раствора в области, близкой к пределу прокачиваемости, связано со значительными трудностями. Поэтому на практике вместо измерения реологических параметров наблюдают за изменением консистенции во времени с помощью консистомеров КП-5 или КЦ-3. Подготовка консистомеров для определения срока загустевания производится так же, как и при определении консистенции. Срок загустевания цементных растворов обычно определяют при повышенных значениях температуры и давления. Испытание прекращают, когда консистенция достигнет 5 Па·с. По данным таблицы строят кривую изменения консистенции во времени - кривую загустевания. По кривой можно определить исходную консистенцию раствора, соответствующую минимальному значению в первые 20 мин испытания и срок загустевания, который отсчитывают от начала испытания до момента, когда консистенция достигает значения 3 Па·с.

2.2.5. Определение предельной прочности цементного камня

Прочность цементного камня принято характеризовать временным сопротивлением сжатию, растяжению или изгибу. Для этого цементный камень изготавливают в виде образцов, которые испытывают на прочность, и таким образом определяют напряжение, соответствующее разрушению образца. При изготовлении образцам придается форма, удобная для данного испытания.

Определение прочности при сжатии. Для определения прочности при сжатии образцы чаще всего изготавливают в виде кубов различных размеров. Наибольшее распространение имеют образцы с ребром куба: 7,07 см (площадь поперечного сечения $F=50 \text{ см}^2$); 5 см ($F=25 \text{ см}^2$); 2 см ($F=4 \text{ см}^2$); 1,414 см ($F=2 \text{ см}^2$). Возможно, применение образцов цилиндрической формы.

Для испытания образцов на сжатие используются различные прессы. Чаще других применяют гидравлический пресс, который должен быть снабжён максимальным манометром с классом точности до 0,5. Для определения предельного напряжения $\sigma_{сж}$ необходимо знать давление масла в гидравлической

системе пресса в момент разрушения образца p_m , площадь поршня пресса F_n и поперечное сечение образца $F_{обр}$. По этим данным предельное напряжение рассчитывается по формуле:

$$\sigma_{сж} = \frac{p_m F_n}{F_{обр}} \quad (2.1)$$

При больших отклонениях предел прочности следует рассчитывать по фактической площади поперечного сечения образца, определяемой с точностью до 0,1 см.

Определение прочности при изгибе. Для испытания на изгиб образцы цементного камня изготавливают в виде призм. Для изготовления четырех образцов размером 4x4x16 см необходимо приготовить не менее 1300 см³ раствора, для шести образцов 2x2x10 см - 500 см³, для восьми образцов 1x1x3 см - 50 см³.

Предел прочности при изгибе определяется с помощью разрывной машины рычажного типа прибора Михаэлиса с максимальным усилием обычно не более 5 кН. Предельное напряжение (Па) при отношении плеч рычажной системы 50:1 рассчитывается по формуле:

$$\sigma_{изг} = \frac{15Ml}{bh^2} K \quad (2.2)$$

где: M - масса разрушающего груза, кг; l - расстояние между опорами, м; b - ширина образца, м; h - высота образца, м; K - соотношение плеч рычагов прибора.

Приборы типа Михаэлиса надежнее и удобнее при значительных отклонениях размеров образцов от стандартных. В них можно регулировать величину нагрузки в зависимости, например, от поперечного сечения образца при испытании образцов других номинальных размеров (из растворов с большим водоотделением и т. д.).

2.3. Методики гравиметрического исследования скорости растворения горных пород и металла

Для оценки скорости растворения горных пород и металлов наибольшее распространение получил гравиметрический метод, позволяющий измерять общую скорость растворения непосредственно по потере массы образцов-свидетелей. Гравиметрия применима лишь для оценки равномерного растворения. Для моделирования реальных условий эксплуатации нефтепромыслового оборудования используют лабораторные установки с интенсивным перемешиванием агрессивной среды.

В нефтяной промышленности принят отраслевой стандарт ОСТ 39-099-79 «Ингибиторы коррозии. Методы оценки эффективности защитного действия ингибиторов коррозии в нефтепромысловых сточных водах», в котором описана установка для коррозионных испытаний. В комплект установки входит двугорлый стеклянный сосуд, электродвигатель с регулируемой частотой вращения, герметизированный привод с мешалкой и штатив. Стеклянный сосуд вместимостью около 1 л, состоит из двух цилиндрических камер, сообщающихся сверху и снизу. В камеру с большим диаметром помещают герметизированный привод с мешалкой, в камеру меньшего диаметра - испытываемые образцы. Для приведения во вращение мешалки используют электродвигатели с регулируемой частотой вращения в пределах 400-1000 об/мин. Контрольные образцы для испытания в сточных водах (изготовленные из трубной стали марки Ст.3 или из стали защищаемого оборудования размером 40x20x4 мм с отверстием, диаметр которого равен 3 мм) подвешиваются в ячейке.

В качестве агрессивных сред при коррозионных испытаниях используют сточные воды данного нефтяного месторождения, а также стандартные растворы. Скорость коррозии рассчитывают по изменению массы образцов до и после испытаний по следующей формуле:

$$K = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau} \cdot 1000 \quad \text{г/м}^2 \cdot \text{час}, \quad (2.3)$$

где: m_1 - масса образца до испытания, г;

m_2 - масса образца после испытания, г;

S - площадь поверхности образца, см²;

τ - продолжительность опыта, час.

Защитное действие ингибиторов (Z) определяют по формуле:

$$Z = \frac{K_o - K}{K_o} \cdot 100 \% , \quad (2.4)$$

где: K_o - скорость растворения образцов, г/м²·час.

K - скорость растворения образцов в присутствии ингибиторов, г/м²·час;

Защитный эффект может быть определен также по коэффициенту γ , который равен:

$$\gamma = \frac{K_o}{K} , \quad (2.5)$$

Иногда скорость коррозии выражают в толщине разрушенного металла, которую называют проникаемостью или глубинным показателем коррозии (ед. изм. мм/год). Классификация металлов по их коррозионной стойкости производится по 10-балльной шкале (ГОСТ 13819-68). Проницаемость (Π) рассчитывают по формуле:

$$\Pi = \frac{K \cdot 8760}{\rho \cdot 1000} , \quad (2.6)$$

где: ρ - плотность металла, г/см³ ($\rho_{\text{Ст.3}} = 7,85$ г/см³); 8760 - количество часов в году.

2.4. Методика получения экспериментальных поляризационных кривых

При потенциостатическом методе с помощью потенциостата смещают потенциал электрода от его равновесного значения и затем поддерживают его постоянным, регистрируя зависимость плотности тока от времени. На основании полученных данных строят потенциостатическую поляризационную кривую зави-

симости плотности тока от потенциала. Поляризационные кривые позволяют получить информацию о влиянии агрессивности среды и реагентов на механизм коррозионного процесса.

Методика потенциостатических исследований со статическим электродом. Оборудование: потенциостат П-5827М, программатор П-8, термостат V-10, магнитная мешалка ММ-3М. электрохимическая ячейка ЯСЭ-1, хлор-серебряный электрод сравнения ЭВЛ-1М, платиновый вспомогательный электрод, миллиамперметр.

В качестве рабочего электрода используется цилиндр из Ст.3. Площадь торца цилиндра - 1 см², высота – 50 мм. Цилиндр плотно запрессован в тефлон для исключения контакта боковой поверхности с агрессивной средой. Прежде чем быть помещённым в ячейку с исследуемой средой, рабочий электрод тщательно зачищается наждачной бумагой (сначала грубой, потом всё более мелкой), обезжиривается спиртом. Собранный ячейка с рабочим, вспомогательным и сравнительным электродами крепится на магнитной мешалке для создания принудительной конвекции жидкости в объёме ячейки. После установления стационарного потенциала ($\varphi_{\text{корр.}}$) рабочий электрод поляризуется в катодную область потенциалов на 300-400 мВ. Затем, после очередной зачистки и подготовки электрода к опыту, осуществляется анодная поляризация в таком же диапазоне потенциалов. Поляризация производится в квазистационарном режиме, с шагом в 10 мВ, с последующей выдержкой при данном потенциале в течении 3 мин, или при использовании в качестве регистратора потенциометра ПДПП-004 - непрерывно, при скорости развертки 0,5 мВ/с. По полученным данным строятся поляризационные кривые (в дальнейшем ПК) в координатах: потенциал электрода φ - логарифм плотности тока lgI .

Дальнейший анализ ПК основан на известных соотношениях [149] и сводится, в основном, к определению скорости коррозии $i_{\text{корр.}}$. Общее уравнение ПК имеет вид:

$$i = i_{\text{корр.}} \left\{ \exp \left(\frac{\alpha_a n_1 F}{RT} \eta_{\text{корр.}} \right) - \exp \left(\frac{\alpha_k n_2 F}{RT} \eta_{\text{корр.}} \right) \right\}, \quad (2.7)$$

где: i - ток поляризации при $\eta_{\text{корр.}} = \varphi - \varphi_{\text{корр.}}$;

$i_{\text{корр}}$ - ток (скорость коррозии) при потенциале коррозии ($\varphi_{\text{корр}}$);

α_a и α_k - коэффициенты переноса при анодной и катодной поляризации;

$$\sigma = \frac{2,3RT}{nF} \left(\frac{\partial \lg i}{\partial \eta} \right), \quad (2.8)$$

где: n_1, n_2 – валентность реакций окисления металла и восстановления окислителя;

F - число Фарадея (96500 Кл);

R - газовая постоянная (8,31 Дж /°C);

T - температура, К.

$$\text{При } \alpha = 0,5: i = 2i_{\text{корр}} \cdot Sh \left(\frac{nF\eta}{RT} \right), \quad (2.9)$$

то есть катодные и анодные ветви ПК симметричны. Реальные ПК редко симметричны, однако для практических расчетов с той или иной степенью точности эти выражения пригодны.

При поляризации электрода в большом диапазоне потенциалов относительно $\eta_{\text{корр.}}$ $\eta_{\text{корр.}} = (\varphi - \varphi_{\text{корр.}}) \gg \frac{RT}{\alpha nF}$ (2.10) и одним из слагаемых уравнения (2.3) можно пренебречь.

Таким образом, для анодной и катодной ветвей ПК имеем уравнения

$$i = i_{\text{корр.}} \exp \left(\frac{\alpha_a n_1 F}{RT} \eta_{\text{корр.}} \right) \quad (2.11) \quad \text{и} \quad i = i_{\text{корр.}} \exp \left(-\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{\text{корр.}} \right), \quad (2.12) \quad \text{после}$$

логарифмирования получим: $\eta_{\text{корр.}} = 2,3 \frac{RT}{X_a n_1 F} \lg \left(\frac{i}{i_{\text{корр.}}} \right)$ (2.13) и

$$\eta_{\text{корр.}} = 2,3 \frac{RT}{X_k n_2 F} \lg \left(\frac{i}{i_{\text{корр.}}} \right). \quad (2.14)$$

Итак, видно, что в координатах $\eta_{\text{корр.}} = \varphi - \varphi_{\text{корр.}}$ и $\lg i$ ПК должны подчиняться линейной зависимости. Таким образом, экстраполируя прямолинейные

(тафелевские) участки на реальных ПК до $\eta_{\text{корр}}$, получим при их пересечении значение скорости коррозии $i_{\text{корр}}$.

Для определения скорости коррозии металла в единицах массы, то есть количества растворенного металла, применяется закон Фарадея:

$$\sigma = \frac{M}{\left(\frac{m}{l}\right)} \cdot \frac{Q}{F}, \quad (2.15)$$

где: σ - количество окисленного (восстановленного) на электроде вещества;

Q - количество пропущенного электричества;

F - число Фарадея;

M - молекулярный (атомный) вес реагента;

l, m - число молекул (атомов, ионов) реагента и электронов в ,стехиометрическом уравнении реакции.

Если металл с плотностью ρ (г/см³) растворяется по реакции $\text{Me} - \text{Me}^{m+} + m\text{e}$ со скоростью I (А/см²), то скорость коррозии K (мм/год) определится из следующих соображений. Пусть потеря веса за год на 1 см² равна G . Тогда толщина растворившегося слоя в мм равна $10 \sigma/\rho$. Подставляя в это выражение величину G из уравнения (2.15) и учитывая, что $Q = it$, где $t = 1 \text{ год} = 3,15 \cdot 10^7 \text{ с}$, а $l=1$, получим:

$$K = 10 \frac{G}{\rho} = \frac{10}{\rho} \cdot \frac{Mi}{m} \cdot \frac{3,15 \cdot 10^7}{9,65 \cdot 10^4} = 3,26 \cdot 10^3 \frac{Mi}{m\rho} i. \quad (2.16)$$

Для металлического электрода из Ст.3 имеем:

$$K = 3,26 \cdot 10^3 \cdot \frac{56}{28 \cdot 7,6} i = 11,95 \cdot 10^3 i \text{ (мм/год)}. \quad (2.17)$$

Или $K = 10,43 \cdot 10^3 \cdot i \text{ (г/м}^2 \cdot \text{час)}. \quad (2.18)$

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДНОГО ЭКСТРАКТА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТАМПОНАЖНЫХ И ПЛАСТОВЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

3.1. Разработка технологического процесса получения водного экстракта отходов табачного производства

3.1.1. Извлечение водорастворимых веществ из отходов табачного производства

По результатам предварительных экспериментов выявлено влияние соотношения отходов табачного производства (ОТП) и воды, времени её воздействия и температуры на экстракцию. На основе полученных результатов были рассчитаны кинетические параметры процесса экстракции и разработана технологическая схема получения водного экстракта отходов табачного производства (ВЭТ).

Результаты изучения зависимости извлечения водорастворимых веществ от соотношения сырья и воды приведены на рисунке 1.

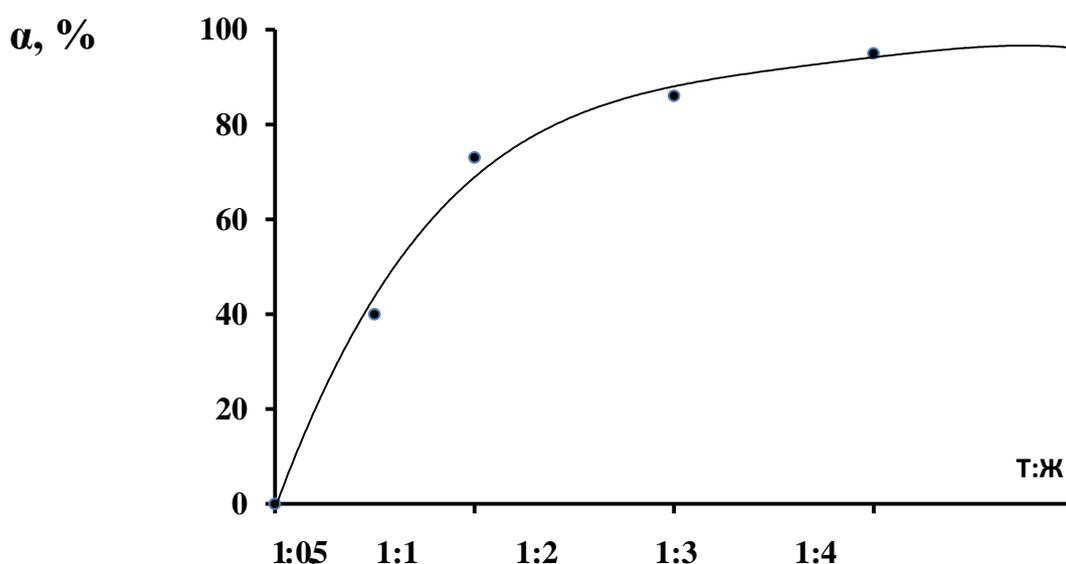


Рисунок 1 -- Зависимость степени извлечения экстракта от соотношения сырья и воды при температуре 96 °С и времени извлечения 15 мин.

Из приведённого рисунка видно, что повышение соотношения сырья и воды

приводит к возрастанию извлечения водорастворимых веществ, которое при соотношении 1:4 составляет 95 %. Оптимальное соотношение сырья и воды составляет 1:3.

Для установления зависимости степени извлечения от температуры был проведен ряд опытов по экстракции водорастворимых веществ в интервале температур 20-96 °С. Сырьё и вода, взятые в соотношении 1:3 выдерживалась в течение 15 мин при температурах 20-96°С. 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°С (рис. 2).

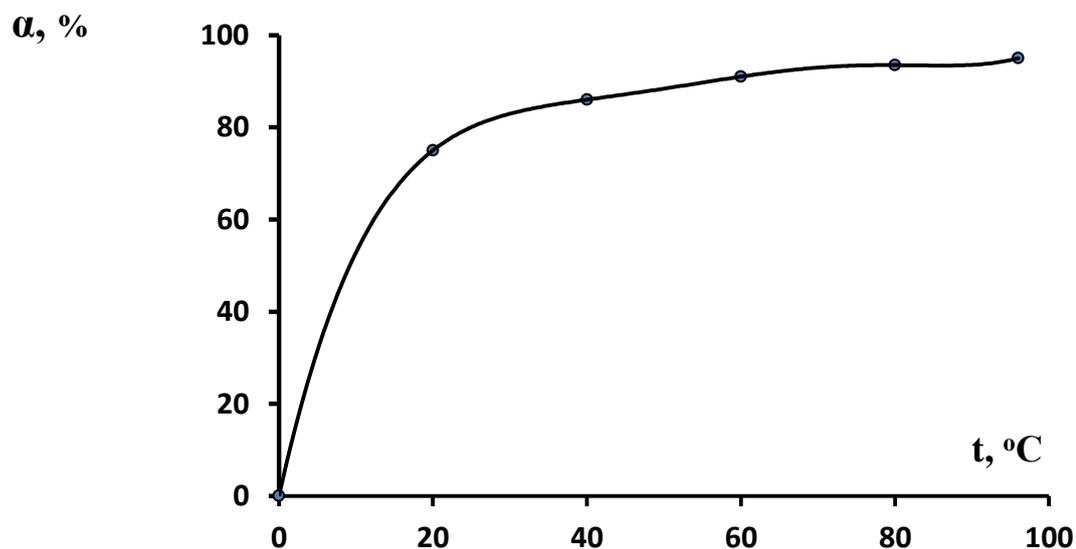


Рисунок 2 - Зависимость степени извлечения водорастворимых веществ от температуры при соотношении сырья и воды 1:3 и времени извлечения 15 мин

Для определения оптимального времени извлечения водорастворимых 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).

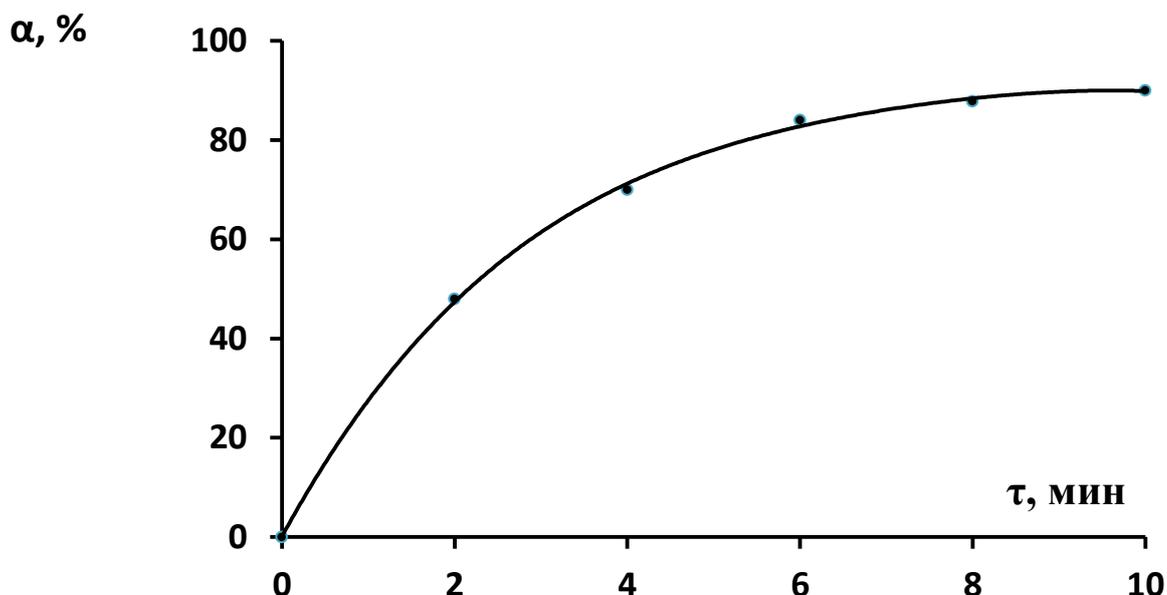


Рисунок 3 - Зависимость степени извлечения водорастворимых веществ от продолжительности экстракции (96 °C).

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

3.1.2. Кинетика процесса получения водного экстракта из отходов табачного производства

Кинетика процесса экстракции водорастворимых веществ из отходов табачного производства исследовалась в стеклянной колбе при непрерывном перемешивании сырья с пресной водой при соотношении 1:3, в интервале температур 20-96 °C (рис. 4) в течение 2-10 мин.

Как видно из указанного рисунка полученные кинетические кривые имеют вначале прямолинейный, затем, параболический характер. Эти кинетические кривые хорошо описываются уравнением первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(1 - \alpha), \quad (3.1)$$

где: α – степень извлечения водорастворимых веществ;

τ – время, мин;

k – константа скорости экстракции, мин^{-1} .

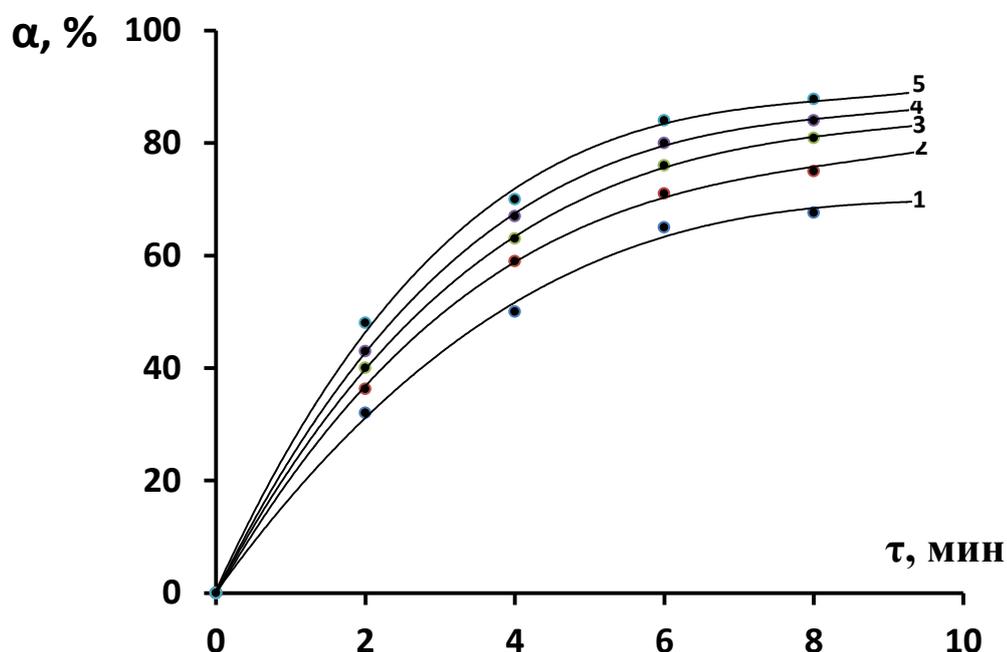


Рисунок 4 - Кинетические кривые процесса извлечения водорастворимых веществ от времени. Кривые относятся к температурам: 1-293; 2-313; 3-333; 4-353; 5-369 К.

После математических преобразований уравнения (3.1) получаем:

$$\lg \frac{1}{1-\alpha} = \frac{k\tau}{2,303}, \quad (3.2)$$

На графике зависимости $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (рис. 5) 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:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{или}$$

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E}{2.303RT}, \quad (3.3)$$

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.

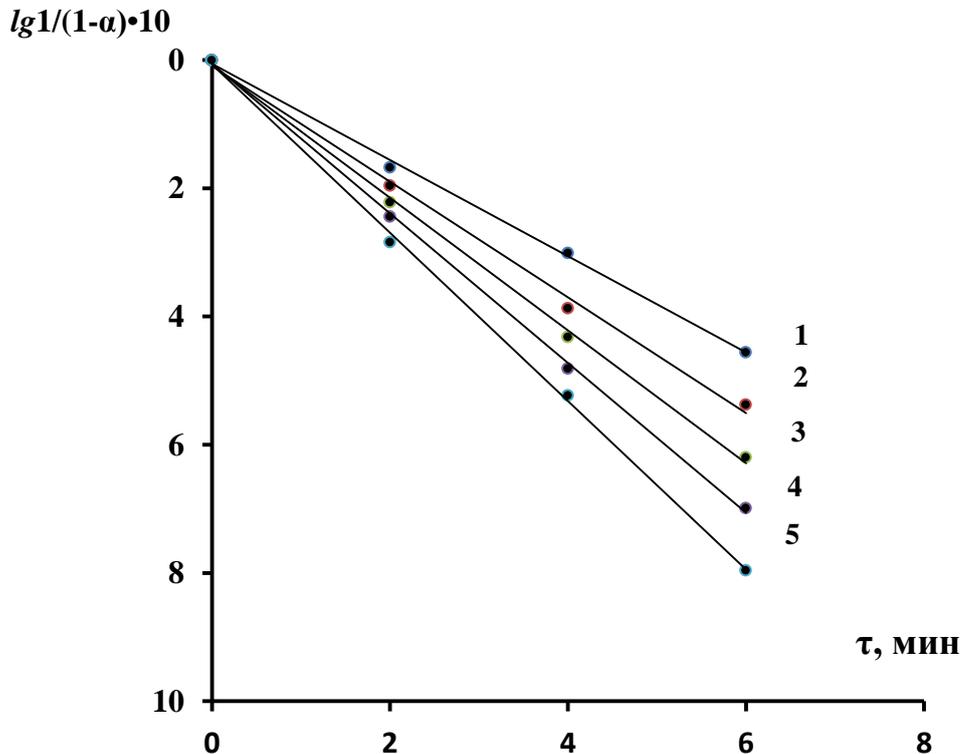


Рисунок 5 - Зависимости $\lg \frac{1}{(1-\alpha)}$ от времени. Кривые относятся к температурам: 1-293; 2-313; 3-333; 4-353; 5-369 К.

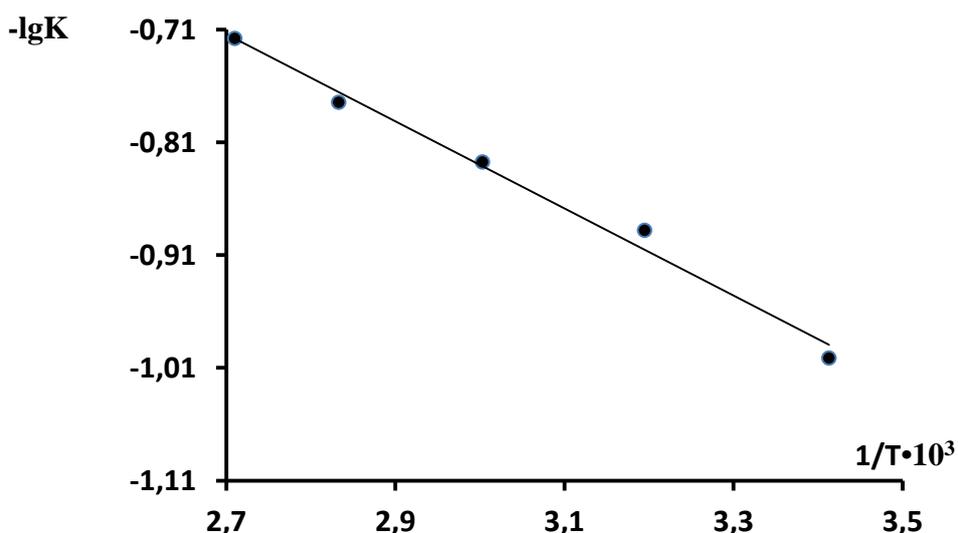


Рисунок 6 - Зависимость $-\lg k$ от обратной абсолютной температуры, $1/T \cdot 10^3$.

На графике зависимости $-\lg K$ от $1/T$ (рис. 6) 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.

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

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

Содержание водо-экстрагируемых веществ в растворе определены методом высушивания вещества до постоянной массы и определения остаточной массы вещества. 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.

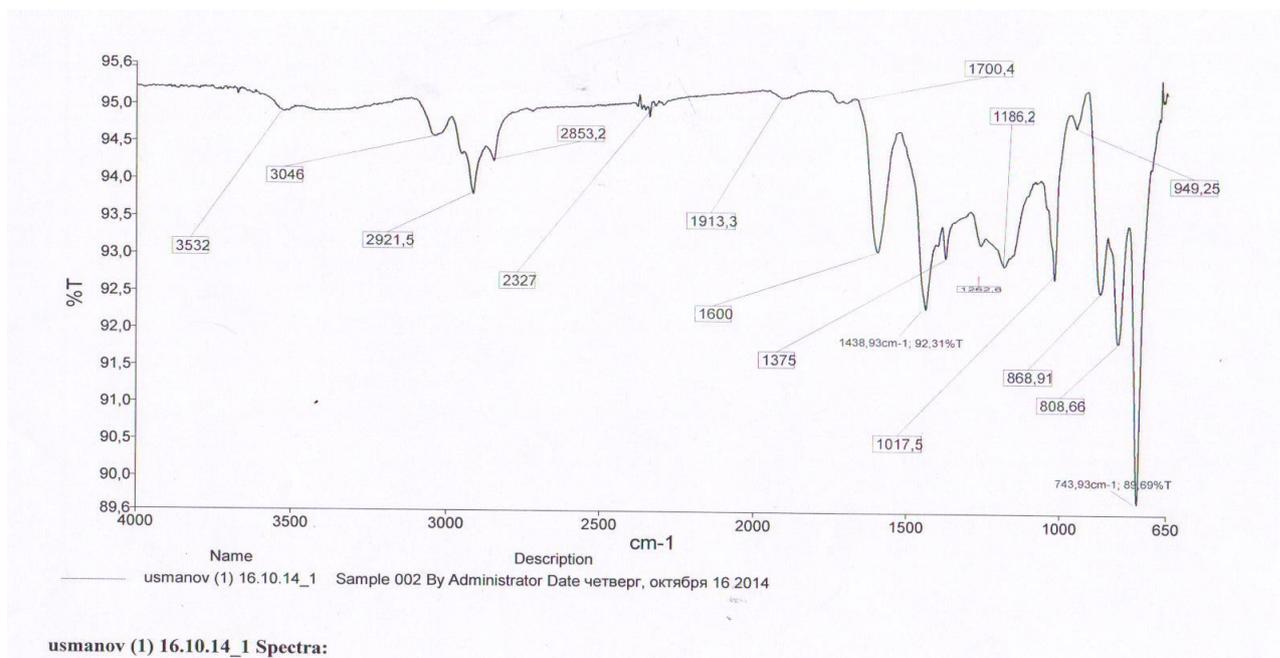


Рисунок 7 - ИК-спектр сухого ВЭТ*.

**ИК - спектры сняты на приборе UR-20 и ИК - Фурье спектрометре марки IR-affinity-1 фирме Shimadzu (Япония) в таблетках с KBr в концентрации 1:200 мг.*

ИК-спектры полученного сухого ВЭТ имеют следующие полосы поглощения: 3532 см^{-1} – широкая полоса валентных колебаний ОН- группы углеводов, органических кислот; 3046 и 2921 см^{-1} – валентные колебания СН- 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 СН-группы пиридинового кольца. Данные ИК-спектров подтверждают, что сухой ВЭТ имеет сложный состав и содержит анионо- и катионоактивные вещества, состоящие из солей и устойчивых комплексных соединений азот- и кислородсодержащих органических соединений, а экстракт содержит различные типы поверхностно-активных веществ [150].

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; зольное вещество - 3,5; пресная вода - 87.

3.1.4. Принципиальная технологическая схема выделения экстрактивных веществ из отходов табачного производства

На рисунке 8 приведена принципиальная технологическая схема получения водного экстракта табака (ВЭТ). Стебли табака измельчаются в дробилке **1** до фракции меньше 1 мм и подаются в реактор **3**, куда через дозатор **2** поступает водопроводная вода. В реакторе **3** при температуре 50-65°C происходит обработка измельчённых стеблей и пыли табака водой с целью экстрагирования целевых компонентов из их состава.

Раствор экстрактивных веществ табака после охлаждения в холодильнике **4** собирается в ёмкость **5**. После отделения экстрагируемых веществ жмых собирается в ёмкость **6** для дальнейшего использования в качестве стабилизирующего компонента буровых и цементсодержащих дисперсных систем.

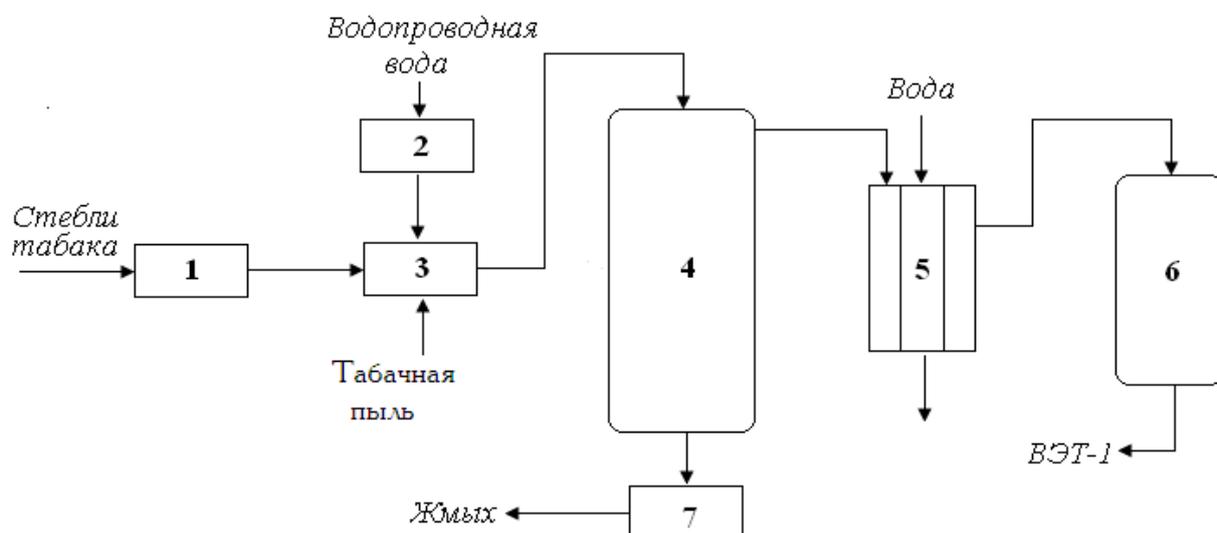


Рисунок 8 - Принципиальная технологическая схема получения водного экстракта отходов табачного производства (ВЭТ). 1 - дробилка; 2 - дозатор; 3 - смеситель; 4 - реактор; 5 - холодильник; 6 - ёмкость для хранения ВЭТ; 7 - ёмкость для жмыха.

3.1.5. Технологические показатели водного экстракта отходов табачного производства

Для технологической характеристики растительных экстрактов важно знание таких физико-химических свойств, как плотность, температура застывания, содержание сухих веществ, pH и др.

Технологические показатели ВЭТ - внешний вид, температура застывания, массовая доля активной основы, массовая доля содержания общего азота в активной основе представлены в таблице 2.

Как видно из данных этой таблицы, содержание активной основы в выделенном экстракте составляет от 12 до 15 %, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к растительным экстрактам. Активной основой ВЭТ является водорастворимая часть отходов табачного производства Душанбинской табачной фабрики, в состав которой согласно проведенным нами исследованиям [150] входят: пиридиновые основания, азотистые вещества, органические кислоты, углеводы и неорганические соли.

Таблица 2

Физико-химические и технологические свойства водного экстракта отходов табачного производства

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, °C, 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	88,0

Технологический паспорт ингибитора ВЭТ приведен в приложении 1.

3.2. Влияние водного экстракта растительного сырья на свойства дисперсных систем, используемых в строительстве нефтегазовых скважин

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) в настоящее время широко используются в строительстве нефтегазовых скважин. Основное их назначение - это управление и регулирование свойств вяжущих, буровых и тампонажных дисперсных систем, используемых в строительстве нефтегазовых скважин, с целью получения систем с оптимальными заданными свойствами.

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

В данной части работы приводятся результаты исследования влияния ПАВ, полученных в лаборатории путем водной вытяжки при варке листьев хлопковых растений (ВЭХ), плодов деревьев Гледичия (ВЭПГ) и отходов табачного производства (ВЭТ) на свойства и структурообразование искусственного гипсового камня.

Исследования проводились на гипсе первого сорта Душанбинского комбината строительных материалов со следующими характеристиками:

1) химический состав, %: SiO_2 - 6,10; Fe_2O_3 - 1,0; Al_2O_3 - 0,6; CaO - 33,3; SO_3^{2-} - 45,42; MgO - 1,52; Na_2O - 0,2; п.п.п. - 21,1;

2) нормальная густота гипсового теста при водогипсовом отношении (В/Г), равном 0,51;

3) сроки схватывания: начало – 7 минут, конец - 10 минут;

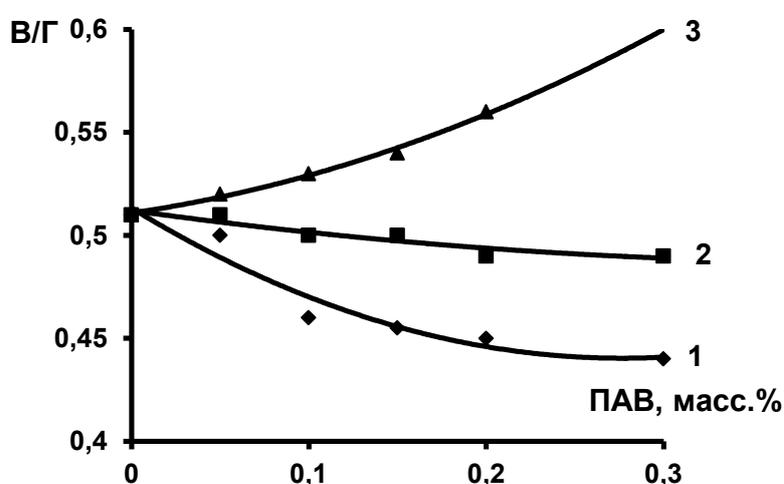
4) прочность образцов после двух часов при В/Г - 0,51; при сжатии - 49 кг/см², при изгибе - 22 кг/см².

Нормальная густота гипсового теста определяется с помощью вискозиметра Суттарда при малых добавках ПАВ (до 0,3 %).

В таблице 3 и на рисунке 3.8 представлены результаты исследования влияния ПАВ на водопотребность гипсового вяжущего.

Влияние ПАВ на водопотребность гипсового вяжущего

Добавка ПАВ	Водогипсовое отношение при добавке ПАВ, %					
	0	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3
ВЭХ	0,51	0,52	0,53	0,54	0,56	-
ВЭПГ	0,51	0,51	0,50	0,50	0,49	0,49
ВЭТ	0,51	0,50	0,46	0,455	0,45	0,44

**Рисунок 9** - Влияние количества ПАВ на водопотребность гипсового вяжущего.

Кривые относятся: 1-ВЭТ; 2-ВЭПГ; 3-ВЭХ.

Как видно из представленных таблицы 3 и рисунка 9, добавка различных веществ по-разному изменяет водогипсовое отношение по сравнению с гипсовым тестом без добавок. Это можно объяснить более полной смачиваемостью частиц исходного вяжущего раствора [151]. Добавка ВЭХ до 0,3 % от веса полуhydrата гипса повышает водогипсовое отношение от 0,51 до 0,56. С введением ВЭПГ в количестве 0,2 % от веса полуhydrата водогипсовое отношение понижается от 0,51 до 0,49 и остается постоянным при добавках 0,2-0,3 %. Аналогичная картина изменения водопотребности гипса наблюдается при добавках ВЭТ. Его введение резко изменяет водогипсовое отношение, уменьшая её при добавке 0,2 % вещества (в пересчете на сухой остаток) до 0,45. Как известно, повышенное

количество воды при затвердении гипса приводит к снижению механической прочности изделий, в основном за счет увеличения величины пористости. В таблице 4 приведены сравнительные результаты определения пористости, пластической прочности и прочности на сжатие кубиков размером 4x4x4 см при различной величине водогипсового отношения.

Таблица 4

Влияние пористости гипсовых образцов на их прочность

Водогипсовое отношение (в/г)	Пористость, %		Максимальная пластическая прочность, кг/см ²	Прочность на сжатие абсолютно сухих образцов, кг/см ²
	расчетная величина от в/г	истинная величина		
0,3	21,0	-	-	-
0,4	33,2	46,2	109	148
0,5	42,2	51,8	70	136
0,6	49,1	57,2	40	105
0,7	54,4	60,2	32	76
0,8	58,7	61,3	25	55

Следовательно, в связи с введением в гипсовое тесто ПАВ в указанных количествах и вызванным этим увеличением водопотребности гипса при использовании гипсового теста нормальной густоты механическая прочность образцов должна снижаться. Однако, при определенной величине добавки ПАВ могут способствовать некоторому повышению прочности гипсового камня.

Добавка ПАВ увеличивает растворимость гипса в воде [152], в результате чего изменяется кинетика образования и коагуляции коллоидных частиц новообразований, что соответственно изменяет, как сроки схватывания, так и образующуюся структуру гипсового камня. При этом изменяется период схватывания вяжущего раствора.

Исследования по выявлению влияния ПАВ на сроки схватывания различных цементов показали, что у большинства из них ускоряется начало схватывания.

Это можно объяснить диспергированием твёрдой фазы цементного теста, в котором в единице объёма теста с добавкой поверхностно-активных веществ содержится значительное количество высокодисперсных новообразований. С увеличением числа кристалликовых новообразований создаются условия для их непосредственного контакта, что приводит к более быстрому образованию структурной коагуляционной сетки, то есть к ускорению начала схватывания цемента. Дальнейшее растворение вяжущего раствора и его насыщение приводят к тому, что гидраты выпадают в твёрдом виде. Ход этого процесса при добавках поверхностно-активных веществ замедляется из-за образования адсорбционных плёнок вещества на поверхности твёрдой фазы, что вызывает замедление процесса схватывания. Следовательно, время схватывания минеральных вяжущих веществ с добавкой поверхностно-активных веществ удлиняется.

Нами проведены исследования по влиянию ВЭХ, ВЭПГ и ВЭТ на срок схватывания гипса (рис 10 и 11, таблица 5).

Добавка ВЭХ до 0,3% от веса вяжущего раствора увеличивает начало схватывания от 7 до 28 минут и конец схватывания от 10 до 38 минут. Период схватывания при этом увеличивается от 3 до 10 минут. Введение ВЭПГ в пределах от 0 до 0,1% от веса вяжущего раствора увеличивает начало схватывания от 7 до 9 и конец схватывания от 10 до 14 минут. Увеличение добавки ВЭПГ более 0,1% не влияет на срок схватывания гипса.

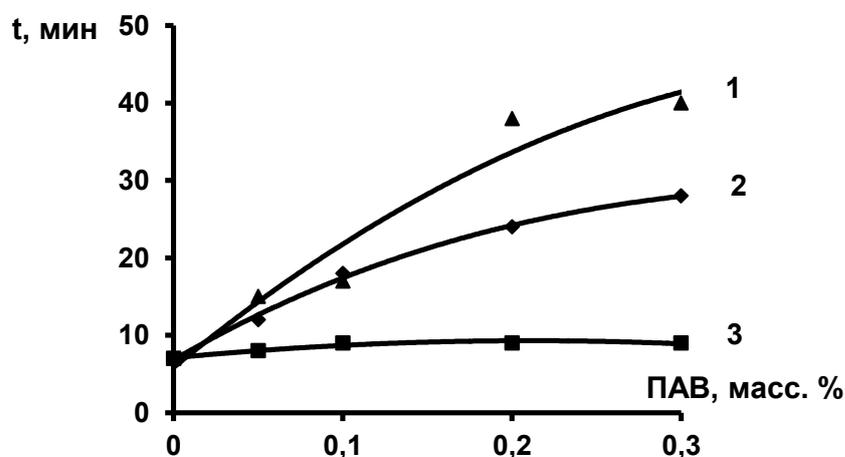


Рисунок 10 - Влияние добавок на начало схватывания гипсового теста. Кривые относятся: 1-ВЭТ; 2- ВЭХ; 3- ВЭПГ.

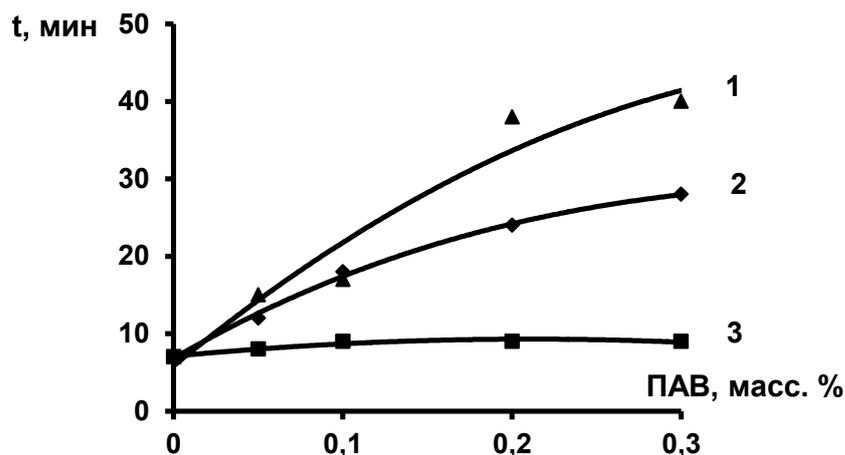


Рисунок 11 - Влияние добавок на конец схватывания гипсового теста. Кривые относятся: 1-ВЭТ; 2- ВЭХ; 3- ВЭПГ.

Таблица 5

Влияние добавок на срок схватывания гипсового теста

Добавка, %	Срок схватывания, минут								
	ВЭХ			ВЭПГ			ВЭТ		
	н.с.	к.с.	п.с.	н.с.	к.с.	п.с.	н.с.	к.с.	п.с.
0	7	10	3	7	10	3	7	10	3
0,1	18	25	7	9	14	4	17	22	5
0,2	24	34	10	9	14	5	38	45	7
0,3	28	38	10	9	14	5	40	48	8

Примечание: н.с. - начало схватывания; к.с. - конец схватывания; п.с. - период схватывания.

Сравнивая полученные результаты, можно сделать вывод, что указанные экстракты по-разному влияют на процесс схватывания гипсового теста. Наиболее активен по отношению к исследуемому гипсу ВЭТ, менее - ВЭПГ. ВЭТ в значительной степени увеличивая время до начала схватывания гипсового теста, мало удлиняет период схватывания. Это особенно важно при использовании быстротвердеющих вяжущих веществ, так как указанные добавки, удлиняя индукционный период образования структуры, незначительно изменяют процесс и срок твердения гипсового камня [153, 154].

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

Известны различные составы гетерогенных дисперсных систем для цементирования нефтяных и газовых скважин, содержащих в качестве растворителя - воду, вяжущего вещества - цементы: утяжеленный шлаковый цемент (УШЦ), портландцемент, облегченный шлаковый цемент (ОШЦ) и др. (каждый в отдельности) и реагента - замедлители: виннокаменную кислоту (ВКК), синтетическую винную кислоту (СВК) [155], отходы виноделия, а также в качестве добавки - едкий натр (каждый в отдельности) [156].

Эти растворы имеют низкие показатели замедления сроков схватывания и термостойкости в связи с ускоряющим действием едкого натрия. Кроме того, наличие в цементном растворе едкого натра способствует его сгущению и снижению прочности получаемого тампонажного камня.

При использовании в качестве замедлителя ВКК или СВК увеличивается срок схватывания, но при этом стоимость раствора резко повышается, а также ухудшаются прокачиваемость, прочностные и изоляционные показатели формирующегося из него камня (особенно из шлаковых цементов).

Для повышения термостойкости, реологических, прочностных и антикоррозионных свойств растворов при одновременном замедлении их сроков схватывания в качестве добавки был испытан водный экстракт отходов табачного производства (ВЭТ).

Испытания были проведены при следующих соотношениях компонентов (вес. ч): цемент – 1,0; вода – 0,3-1,2; водный экстракт отходов табачного производства – 0,002-0,06.

Для сравнительной оценки предлагаемых и известных экстрактов их добавляют в воду, перемешивают в течение 5-15 мин до затвердения на ней цемента. В нормальных условиях подготовлены растворы с известными ранее компонентами (опыты 1-4, 6, 8, 10) и растворы с предлагаемыми компонентами (опыты 5, 7, 9, 11). Каждый раствор отдельно подвергается испытаниям в

лаборатории. Свойства известных и предлагаемых растворов приведены в таблице 6.

При использовании в качестве замедлителей ВКК или СВК, а также отходов виноделия срок схватывания раствора увеличивается от 0,5 ч до 2,0-3,5 ч, но ухудшается их прокачиваемость, прочностные и изоляционные показатели формирующегося из него камня (особенно из шлаковых цементов). При добавлении ВЭТ конец срока схватывания раствора увеличивается до 3,5- 5,5 ч, растекаемость от 18 (без реагента) до 29 см, прочность при изгибе от 15 до 18 кг·с/см².

Исследование характера действия на тампонажные растворы отходов виноделия и ВЭТ показали, что указанные реагенты позволяют значительно повысить растекаемость цементных растворов. По эффективности действия они превосходят ВКК и СВК.

Повышение подвижности (растекаемости) цементных растворов (в период их жидкого состояния - до начала схватывания) при введении рассматриваемых реагентов определяется снижением пластической (структурной) вязкости и предельного динамического напряжения сдвига. При этом, образуется трехмерная, гелеобразная система и силы сцепления пластинок друг с другом ослабевают, прочность структурированной системы уменьшается и, соответственно, снижается величина предельного напряжения сдвига. Образующие ими вокруг цементных частиц гидратные оболочки препятствуют сцеплению кристалликов друг с другом и снижают трение между ними.

Адсорбция реагента на кристалликах цемента также обеспечивает стабилизацию системы - разукрупнение агрегатов и повышение заряда частиц, что, в конечном счете, приводит к уменьшению структурной вязкости.

Характерным признаком рассмотренных разжижителей служит наличие в составе молекулы ионногенных групп (углеводных гидроксидов, оксикислотных и пектиновых карбоксидов и др.) и структурных единиц, склонных к координационным связям (гидроксильных, карбонильных, эфирных, пептидных и аминовых групп).

Таблица 6 - Состав и свойства известных и предлагаемых тампонажных растворов с использованием отходов виноделия, ВКК, СВК и ВЭТ

№ п/п	Состав раствора, вес.ч.							Условия испытания		Сроки схватывания		Растекаемость, (d) см	Прочность при изгибе, кг·с/см ²
	Цемент	Вода	Отходы виноделия	Едкий натр	ВКК	СВК	ВЭТ	t, °C	P, атм	нач.	конец		
ОЩ													
1	1,0	0,8	-	-	-	-	-	120	400	0-30	0-30	18	15
2	1,0	0,8	-	-	0,02	-	-	120	400	3-30	3-50	17	14
3	1,0	0,8	-	-	-	0,02	-	120	400	3-00	3-20	16	13
4	1,0	0,8	0,02	0,004	-	-	-	120	400	1-40	2-00	20	16
5	1,0	0,8	-	-	-	-	0,02	120	400	3-35	3-55	24	18
6	1,0	1,2	0,06	0,012	-	-	-	120	400	2-00	2-20	26	3
7	1,0	1,2	-	-	-	-	0,06	120	400	4-40	5-30	29	18
Портландцемент													
8	1,0	0,5	0,01	0,02	-	-	-	120	400	3-00	3-15	23	62
9	1,0	0,5	-	-	-	-	0,01	120	400	4-20	4-50	26	63
УЩ													
10	1,0	0,3	0,002	0,004	-	-	-	100	400	1-50	2-10	24	35
11	1,0	0,3	-	-	-	-	0,002	100	400	3-00	3-50	22	32

Взаимодействие цемента с ВЭТ, в частности, с аминными солями лимонной и виннокаменной кислот, входящих в его состав, указывает на возможность образования этими веществами прочных пяти- и шестичленных клешневидных (хелатных) соединений с атомами кристаллической решетки продуктов гидратации клинкера. В результате блокирования активных реакционноспособных центров на цементных частицах многоосновные оксикислоты и их соли вызывают как замедление схватывания, так и пластифицирующий эффект.

Следует отметить, что ВЭТ стоит дешевле, имеет замедленное начало схватывания при повышенных температурах, обладает повышенной прокачиваемостью, что очень важно для удешевления и нормального проведения процесса цементирования. Камень, образованный из этого раствора, более плотный и прочный, поэтому его можно использовать, как в буровых скважинах, так и при строительстве гидротехнических и других сооружений, где необходима пониженная водопроницаемость и высокая прочность бетона и изделий из него.

Кроме того, с целью повышения коррозионной стойкости тампонажного камня к воздействию пластовых минерализованных вод, содержащих сероводород, при одновременном улучшении защитных свойств по отношению к металлу обсадной колонны в качестве добавки для тампонажного раствора был испытан ВЭТ.

Добавка вводилась в цементный раствор в количестве 2-4 % от массы цемента. В качестве заполнителя использовали гранулированный доменный шлак. Агрессивную среду готовили по методике НИИЖелезобетона.

Образцы тампонажного раствора высушивали при 105 °С и растирали в фарфоровой ступке в порошок, а затем просеивали через сито 4900 отверстий·см². Брали 20 г порошка, периодически взбалтывали в герметически закрытой стеклянной посуде в течение 3 суток с 200 мл пластовой воды месторождения Шаамбары с составом, приведенным в таблице 7.

Состав пластовой воды месторождения Шаамбары

Состав	Катионы			Анионы			Микроэлементы				
	Na ⁺ , K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	H ₂ S, HS ⁻	NH ₄ ⁺	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Br ⁻	I ⁻
Содержание, мг/л	6686	1645	1065	13904	3292	1738	853	213	384	42	14

В качестве контрольных образцов в агрессивную среду помещали 5 стальных образцов, покрытых цементной оболочкой толщиной 5-10 мм из предлагаемого цементного раствора с ингибирующей добавкой и 5 образцов, покрытых оболочкой из известного цементного раствора. Образцы выдерживали в агрессивной среде в течение шести месяцев при заранее заданных температурах и давлении. Затем, их извлекали из цементной оболочки, промывали и высушивали.

Результаты испытаний цементного раствора с прилагаемой добавкой приведены на рисунке 13 и в таблице 8.

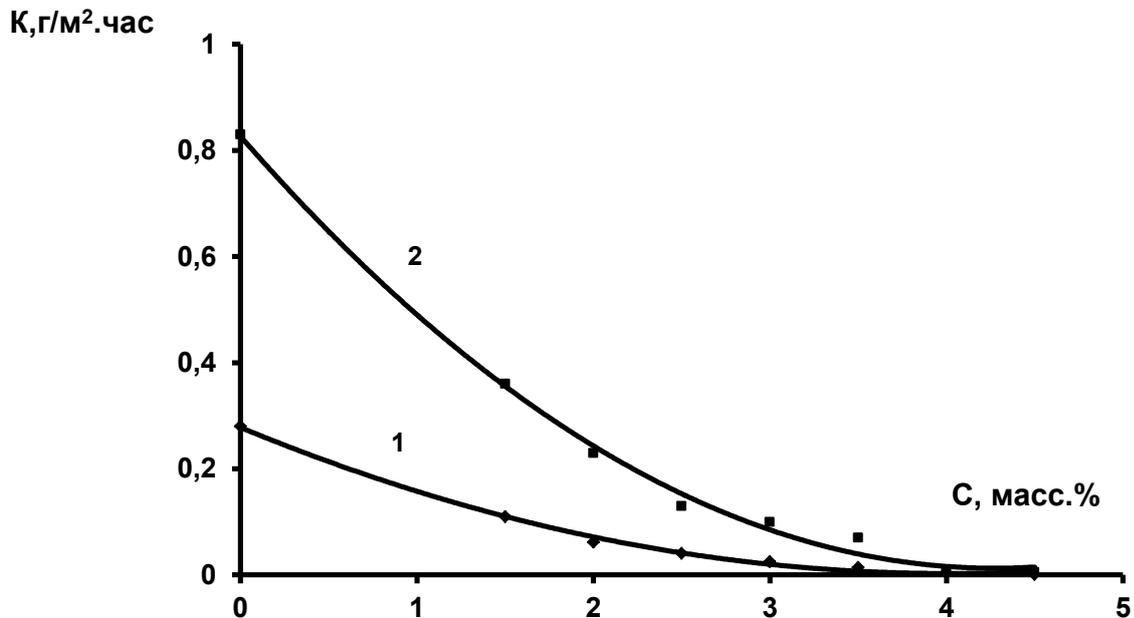


Рисунок 12 - Зависимость скорости растворения (К) Ст.3 в сероводород-содержащих пластовых водах месторождения Шаамбары от концентрации ВЭТ. Кривые относятся к температурам 1- 20 и 2-80 °С.

Продолжительность испытаний составляла 6 месяцев. Эффективность добавки оценивали по величине степени защиты (Z , %):

$$Z = \frac{K_0 - K}{K_0} \times 100\%, \quad (24)$$

где: K_0 и K – скорость растворения металла образцов соответственно в чистом и ингибированном цементном растворе за определенное время. Образцы изготовлены из стали марки Ст.3.

Таблица 8

Защитный эффект ингибирующей добавки ВЭТ для тампонажных растворов

Количество добавки в % от массы цемента	Скорость растворения металла, г/м ² ·час		Защитный эффект (Z), в %	
	20 °С	80 °С	20 °С	80 °С
0	0,2800	0,830	-	-
1,5	0,1100	0,360	60,7	56,6
2,0	0,0620	0,230	77,8	72,3
2,5	0,0410	0,130	85,3	84,4
3,0	0,0250	0,100	91,1	88,0
3,5	0,0140	0,070	95,0	91,6
4,0	0,0040	0,008	98,6	99,0
4,5	0,0013	0,005	99,5	99,4

Из представленных таблицы и рисунка видно, что изучаемые соединения проявляют хорошую степень защиты. Повышение температуры от 20 до 80 °С способствует постоянному ингибированию процесса растворения металла, так как при этом степень защиты остается в пределах 99,4-99,5 % при концентрации ВЭТ, равной 4,5 % от массы цемента. Как видно, в этой среде при содержании ВЭТ в количестве 3 % снижается скорость растворения металла в 12 раз. Защитное действие достигает 99,5 % ($\gamma_{20}^{\circ\text{C}} = 215$), если увеличить количество добавки до 4,5 %.

Таким образом, при включении ВЭТ в состав тампонажных растворов повышается коррозионная стойкость тампонажного камня к воздействию пластовых минерализованных вод, содержащих сероводород, при одновременном улучшении защитных свойств по отношению к металлу обсадной колонны [157].

В приложении 3 диссертационной работы имеется акт внедрения по использованию ВВПГ и ВЭТ при изготовлении звукоизоляционных изделий на основе гипсоперлитовых комплексов на предприятии СЭЗ «Сугд», в котором стендовые испытания подтверждаются данными опытных испытаний.

3.3. Влияние водного экстракта растительного сырья на свойства дисперсных систем, встречающихся при эксплуатации нефтегазовых скважин

В предыдущих главах нами показано, что отходы табачного производства могут стать ценным сырьем в качестве добавок для глино- и цементсодержащих композиций.

В связи с тем, что эти отходы не изучены в качестве растворов для заводнения нефтяного пласта и ингибиторов солеотложения, нами проведен ряд исследований по изучению влияния водного экстракта отходов табачного производства (ВЭТ) на нефтевытесняющие свойства минерализованных нестабильных пластовых вод, склонных к солеотложению и коррозии.

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

Известно, что к самым простым методам увеличения нефтеотдачи пластов при заводнении относятся методы, использующие средства, которые улучшают или изменяют в нужном направлении вытесняющие свойства воды, то есть снижают межфазное натяжение между нефтью и водой и уменьшают различие в

вязкостях нефти и воды [158]. К этим средствам относятся ПАВ, находящие в последнее время самостоятельное промышленное применение для улучшения условий вытеснения нефти водой, а также охвата пластов заводнением и уменьшения остаточной нефтенасыщенности [159].

С целью одновременного улучшения вытесняющих свойств закачиваемой в пласт воды с содержанием ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , а также исключения отложения солей было изучено влияние на свойства флюидов нефтяного пласта добавки на основе ВЭТ. При этом опыты проводились в пластовой воде месторождения Шаамбары со следующими физико-химическими свойствами, мг/л: $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - 6686.79$; $\text{NH}_4^+ - 213$; $\text{Ca}^{+2} - 1628.2$; $\text{Mg}^{2+} - 1064.0$; $(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) - 384$; $\text{Cl}^- - 1394$; $\text{Br}^- - 42.0$; $\text{SO}_4^{-2} - 3292$; $\text{HCO}_3^- - 1738.5$; $\text{HS}^- - 53.3$, тип воды по Сулину - хлоркальциевый.

Данные ИК-спектров показывают, что сухой ВЭТ имеет сложный состав и содержит анионо- и катионоактивные вещества, состоящие из солей и устойчивых комплексных соединений азот- и кислородсодержащих органических веществ. Таким образом, можно сказать, что экстракт содержит различные типы поверхностно-активных веществ (ПАВ). При контакте 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 может образоваться следующие соединения:

$$2\text{R-COO}^- \cdot \text{R}_2=\text{N-R} \text{H}^+ + \text{MeCl}_2 \longrightarrow (\text{R-COO})_2\text{Me} + 2\text{R}_2=\text{N-R} \text{HCl}$$
, а также комплексы и

$$[-\text{CO-NH-CH}(\text{R}')-\text{CO-NH-CH}(\text{R}'')-\text{CO-}]_n \dots \text{Mt} \quad (\text{R-COO})_n \quad \text{Mt}_{n/2}$$

 $(\text{R}_2=\text{N-R})_n(\text{OH})_n(\text{Cl})_n$ и др.

Соли высокомолекулярных органических кислот $(\text{RCOO})_2\text{Me}$ и комплексы оказывают влияние на изменение структуры пористого и трещиноватого пространства обводненной зоны, обусловленной уменьшением эффективной пористости и трещиноватости.

Другие продукты, $(\text{RCOO})_2\text{Me} \cdot \text{R}=\text{NRH}^+$, $\text{R-COO}^- \cdot \text{R}_2=\text{N-RH}^+$, $\text{R}_2=\text{N-R} \cdot \text{HCl}$ и $[-\text{CO-NH-CH}(\text{R}')-\text{CO-NH-CH}(\text{R}'')-\text{CO-}]_n \dots \text{Mt}$, являются ПАВ различного типа, которые снижают межфазное натяжение и способствуют улучшению подвижности нефти.

Для установления возможности применения раствора ВЭТ в качестве ПАВ, предварительно было определено поверхностное натяжение раствора ВЭТ на границе с нефтью. Результаты определений представлены в таблице 9.

Таблица 9

Снижение поверхностного натяжения по сравнению с водой
в зависимости от концентрации добавок

Составы	Контрольный опыт	Концентрация ПАВ, масс. %			
		0,1	0,5	0,6	1,0
Поверхностное натяжение (мН/м)					
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

Из данных приведенной таблицы видно, что введение в воду экстракта во всех случаях снижает поверхностное натяжение по сравнению с водой. Это свойство водных растворов ВЭТ характеризуют его, как нефтewытесняющий агент, что подтверждается на модели пласта.

Модель пласта представляет собой стальную трубку длиной 1000 мм и диаметром 30 мм, заполненную естественной породой, отобранной на месторождении Шаамбары. Пористость среды 30 %, проницаемость 0,54 мкм², объём пор модели 100 см³. При постоянном перепаде давления (0,1 МПа) при температуре 20 °С через модель пласта прокачивали водопроводную воду и водные растворы данного ПАВ различной концентрации в количестве трех объемов пор (300 см³). Нефтewытесняющую способность воды и растворов ПАВ оценивали по количеству нефти, вытесненной ими из модели пласта при одинаковых условиях. Результаты исследования представлены в таблице 10.

Из данных приведенной таблицы видно, что водный раствор ВЭТ в концентрации 1,0 масс. % в водопроводной (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) % без добавки, соответственно.

Таблица 10

Коэффициент вытеснения нефти в зависимости от
концентрации добавок

Вытеснитель	Концентрация, масс. % (содержание сухого вещества в экстракте 10 масс. %)	Коэффициент нефтьвытеснения, %	
		в безводный период	после закачки трёх объёмов рабочего раствора
Пластовая вода м/р Шаамбары	-	29	60
Пластовая вода + ВЭТ	1,000	38	72
Водопроводная вода	-	25	55
Водопроводная вода + ВЭТ	0,054	33	61
	0,100	35	63
	0,500	35	65
	0,600	35	68
	1,000	34	69

Таким образом, водный экстракт отходов табачного производства при контакте с минерализованными водами, содержащими повышенное количество 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 [160, 161].

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

В настоящее время в странах СНГ, а также за рубежом выпускается большое количество специальных реагентов, предотвращающих либо коррозию, либо солеотложение. Эти реагенты, в зависимости от физико-химических свойств среды, проявляют различные защитные свойства (в некоторых случаях они

проявляют отрицательный защитный эффект). Ингибитор солеотложения ИСБ-1 (ИТФ) российского производства является одним из наиболее эффективных реагентов при отложении гипса. Его эффективность не снижается при высоком содержании ионов кальция (до 16 г/л), а расход реагента значительно меньше чем других.

Почти все реагенты солеотложения способствуют увеличению коррозионной агрессивности среды. Совместное использование некоторых ингибиторов коррозии и солеотложения часто приводит к снижению их защитных свойств или даже к отрицательному действию. Пластовые воды некоторых нефтяных месторождений Таджикистана (Кичик-Бель, Акбаш-Адыр, Шаамбары) сильно минерализованы (120-140 г/л) и отличаются повышенным содержанием ионов кальция и сульфатов, что вызывает отложение солей на оборудовании. Кроме того, в воде содержится сероводород до 170 мг/л. В результате коррозии металла и отложения солей часто происходит частный выход оборудования из рабочего состояния. В таких агрессивных средах образуются солевые и грязевые осадки на внутренней поверхности оборудования и трубопроводах, что является помехой для контакта ингибитора с защищаемой поверхностью. Поэтому, для обеспечения необходимого контакта ингибитора с защищаемой поверхностью надо сначала предотвратить отложение солей.

В связи с этим, в данной работе было поставлена задача - исследовать процессы солеотложения и коррозии, одновременно протекающие на нефтепромысловом оборудовании нефтяных месторождений Таджикистана и разработать наиболее эффективную технологию, снижающую протекание этих процессов [162].

3.3.2.1. Защитные свойства ВЭТ в присутствии ингибитора солеотложения ИСБ-1

Для проведения лабораторных исследований были взяты реагенты: ингибитор солеотложения ИСБ-1, в условиях Таджикистана снижающий отложение солей на 65-85 % и ВЭТ снижающий коррозию на 65-92 %. Было

изучено влияние указанного состава на разрушительное воздействие пластовых вод на металлические части нефтепромыслового оборудования. Определение скорости растворения металла проводилось гравиметрическим методом. Результаты снижения растворения металла на пластовых водах месторождений Кичик-Бель и Акбаш-Адыр при добавлении ВЭТ, ингибитора солеотложения ИСБ-1 приведены в таблице 11 и на рисунках 13 и 14.

Таблица 11

Степень защиты ВЭТ, ИСБ-1 и композиций на их основе на пластовых водах месторождений Кичик-Бель и Акбаш-Адыр

Наименование среды, реагента	Концентрация реагента, г/г	Скорость растворения, г/м ² ·ч	Защитный эффект (Z) в %	Ингибирующий эффект (коэффициент торможения), γ
Без реагента	-	1,3000	-	-
ВЭТ	50	0,4500	65	2,8
	100	0,3000	76,9	4,3
	200	0,1000	92,3	13,0
ИСБ-1	0,5	1,3200	-	-
	1,0	1,3400	-	-
	2,0	1,3100	-	-
ВЭТ+ИСБ-1	50+0,5	0,3500	73,1	3,7
	100+1,0	0,1500	88,4	8,6
	100+2,0	0,0712	94,5	18,2
	200+2,0	0,0090	99,3	144,4

Как видно, ингибитор солеотложения ИСБ-1 в индивидуальном виде не снижает скорости растворения металла. При смешивании реагентов, имеющих различное назначение, защитные свойства ВЭТ в сероводородсодержащих пластовых водах усиливаются. При этом, они снижают скорость растворения металла от 1,3 до 0,009 г/м²·ч, защитный эффект при этом составляет 99,3 %.

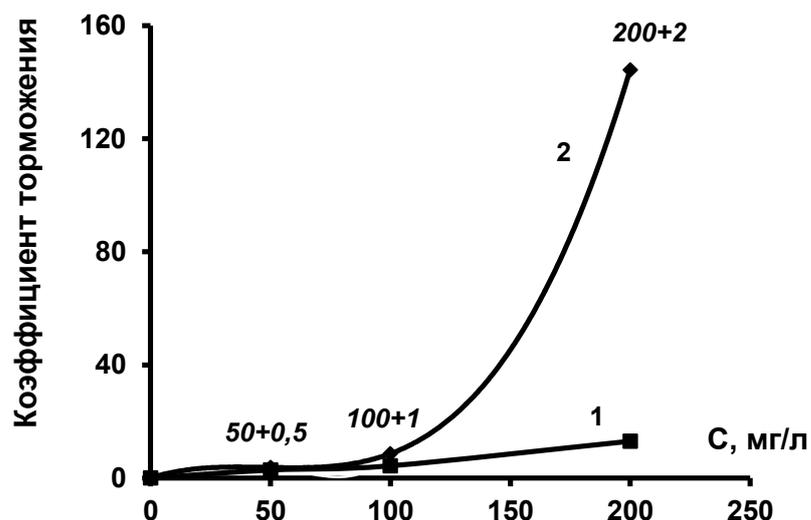


Рисунок 13 - Зависимость коэффициента торможения растворения Ст.3 в пластовых водах месторождений Кичик-Бель и Акбаш-Адыр от концентрации: 1 - ВЭТ ($C_{инг}=50; 100; 200$ мг/л); 2 - ВЭТ+ИСБ-1, ($C_{инг}=50+0,5; 100+1,0; 200+2,0$ мг/л).

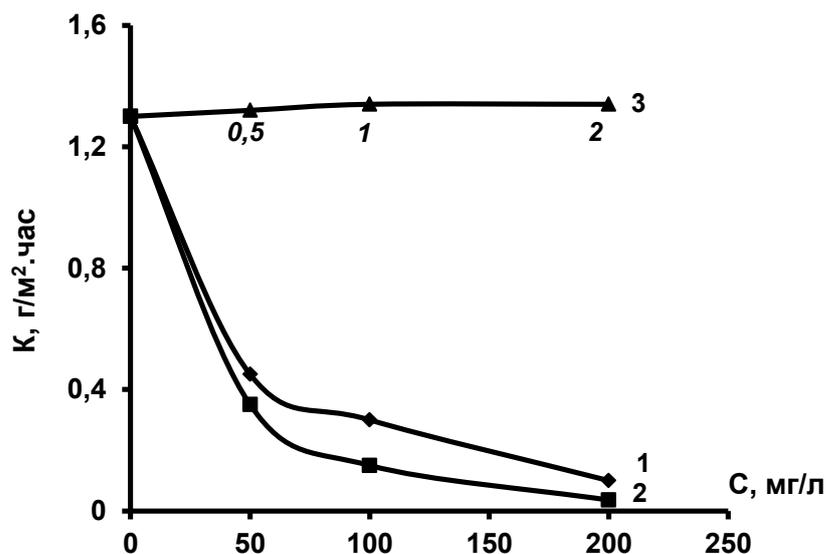


Рисунок 14 - Зависимость скорости растворения (K) Ст.3 в пластовых водах месторождений Кичик-Бель и Акбаш-Адыр от концентрации: 1 - ВЭТ ($C_{инг}=50; 100; 200$ мг/л); 2 - ВЭТ+ИСБ-1 ($C_{инг}=50+0,5; 100+1,0; 200+2,0$ мг/л); 3 - ИСБ-1 ($C_{инг}=0,5; 1,0; 2,0$ мг/л).

Для исследования эффективности защиты от отложения солей реагентами и композициями на их основе взята пластовая вода месторождений Кичик-Бель и

Акбаш-Адыр следующего состава (мг/л): (Na+K) - 7692,81; NH_4^+ - 100,0; Ca^{2+} - 2254,5; Mg^{2+} - 304,0; Cl^- - 11297,47; SO_4^{2-} - 4205,5; HCO_3^- - 805,2; HS^- - 85,7; $\text{H}_2\text{S}_{\text{общ}}$ - 238,0. Тип воды по Сулину сульфато-натриевый. Как видно, содержание ионов кальция составляет в исходной пластовой воде 2254,5 мг/л. Опыты проводились при температуре 80 °С. Содержание Ca^{2+} определяли до опыта и через 24 часа после добавления реагента или композиции на его основе. Результаты испытаний приведены в таблице 12.

Таблица 12

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 реагента	Концентрация реагента, г/т	Содержания Ca^{2+} , мг/л		Эффективность, %
		без реагента	с реагентом	
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+0,5	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 представленной таблицы, ВЭТ и ингибитор солеотложения ИСБ-1 в отдельном виде слабо предотвращают отложение солей. При смешивании реагентов, имеющих различное назначение, их ингибирующие свойства от коррозии и отложения солей усиливаются. Даже незначительное содержание этих реагентов на 99,7 % защищает нефтепромысловое оборудование от отложения солей [163, 164].

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

На месторождениях Кичик-Бель и Акбаш-Адыр добывается высоковязкая, высокосмолистая парафинистая нефтяная эмульсия с обводнённостью 85-95 %. Вода содержит CO_2 , O_2 , H_2S , минерализована и склонна к отложению солей, например, в виде гипса с содержанием нерастворимых органических асфальтено-смолисто-парафинистых веществ (АСПВ). В настоящее время на месторождениях Кичик-Бель и Акбаш-Адыр одновременному коррозионно-парафино-солепоражению подвержены почти все эксплуатационные скважины. Для решения способа закачки композиции в призабойную зону пласта следует изучить динамику выноса ингибитора солеотложения в присутствии ингибиторов коррозии и парафиноотложения с попутно-добываемой водой на модели пласта, состоящего из карбонатной породы.

Для проведения этого исследования нами были взяты следующие реагенты: ингибитор солеотложения ИСБ-1 (нитрилтриметилфосфоновая кислота), снижающий в условиях Таджикистана отложение солей на 65-85 % и ВЭТ, снижающий коррозию на 65-92 %.

Как было показано выше, при смешивании реагентов, имеющих различное назначение, их защитные свойства в сероводородосодержащих пластовых водах усиливаются. Даже незначительное содержание этих реагентов на 99,7 % защищает от отложения солей.

Лабораторные исследования композиции, содержащей 2:200:100 г/т ИСБ-1:ВЭТ:ИХАНРТ, показывают, что предотвращение отложения солей увеличивается с 85 % (при использовании чистого ИСБ-1) до 99,7 %. Защитные свойства композиции от коррозии увеличиваются от 92 до 99,3 %. Отложение АСПВ также снижается на 70-80 %.

Определение выноса ингибитора из пород пластовой водой под давлением 2 атм. проведено на технологическом аппарате ГК-5 (рис. 15).

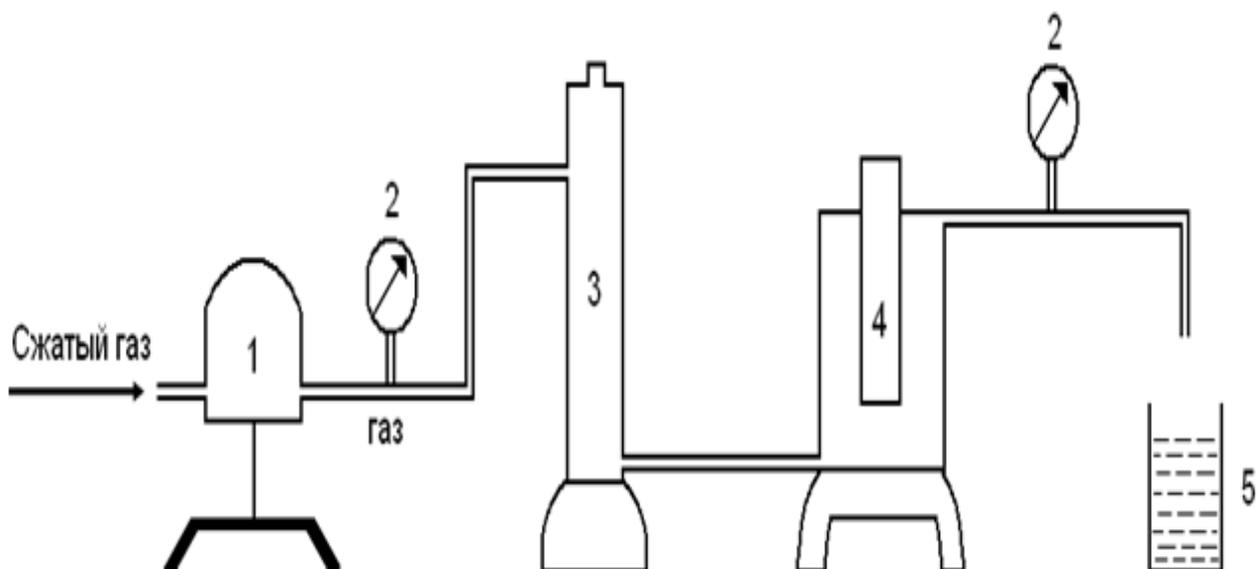


Рисунок 15 - Технологическая схема аппарата ГК-5: 1 - редуктор давления; 2 - образцовый манометр; 3 - жидкостный разделитель; 4 - зажим струбционный ЗС-8; 5 - мерный цилиндр.

Опыты проводились в следующей последовательности:

1. Одинаковые образцы керна насыщали пластовой водой месторождений Кичик-Бель, Акбаш-Адыр.
2. Образец керна устанавливали в струбционный зажим ЗС-8.
3. Нагнетание растворов производили через входную камеру: образец 1 - 15 мл 1 % раствора ИСБ-1; образец 2 - 15 мл смеси 1 % раствора ИСБ-1 и 20 % ВЭТ; образец 3 - 15 мл смеси 1 % раствора ИСБ-1, 20 % ВЭТ и 10 % ИХАНРТ.
4. Образец кернов оставляли на 24 ч под давлением для адсорбции на них реагентов.
5. Модель промывали через вход десятью литрами пластовой воды данного месторождения. На выходе отбирали пластовую воду (по 100 мл), профильтрованную через керны, содержащие реагенты.
6. Определяли содержание ВЭТ, ИСБ-1 и ИХАНРТ в каждой отобранной порции с помощью прибора ФЭК. Результаты анализов приведены в таблице 13 и на рисунке 16.

Динамика выноса ингибитора солеотложения с попутно-добываемой водой
из модели пласта

Реагенты	Содержание реагента в керне, мг	Содержание ингибитора солеотложения в фильтрате (мг/л)										Всего в 10 л фильтрата, мг
		Номера образцов										
		1-10	11-20	21-30	31-40	41-50	51-60	61-70	71-80	81-90	91-100	
1 % ИСБ	100	13	7	7	6	6	3	2	2	0	-	46
1 % ИСБ: 20 % ВЭТ	100: 2000	11	6	6	6	5	4	4	3	3	0	48
1 % ИСБ: 20 % ВЭТ: 10 % ИХАНРТ	100: 2000: 1000	10	6	5	5	5	5	5	4	4	3	52
1 % ИСБ: 20 % ВЭТ: 20 % ИХАНРТ	100: 2000: 2000	10	6	5	5	5	5	5	4	4	4	55

Как видно из представленных таблицы и рисунка, при промывании кернов пластовой водой из 100 мг отмывается 46 мг ингибитора солеотложения. Причем, в первых порциях фильтрата содержание ингибитора очень 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, показывает, что вынос ингибитора солеотложения составляет 52-55 мг. Продолжительность отмывки выше, чем в первых двух случаях.

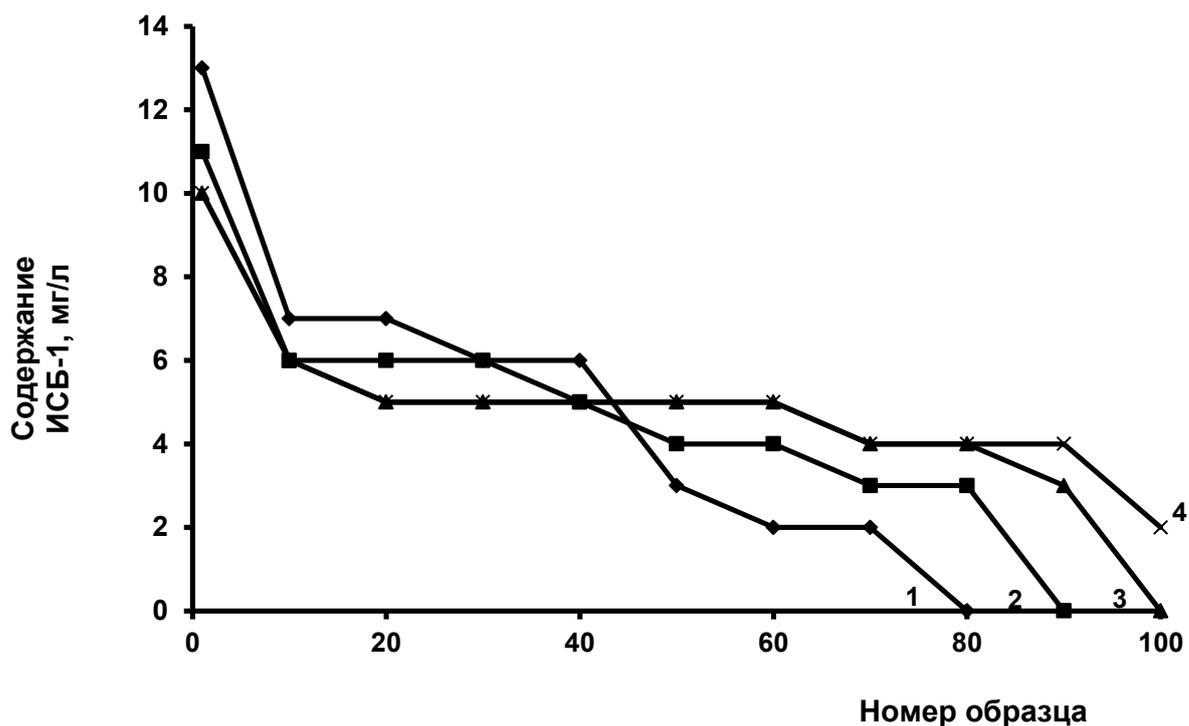


Рисунок 16 - Динамика выноса ингибитора солеотложения с пластовой водой из модели пласта: 1 - 1 % ИСБ-1 (0,1 г); 2 - 1 % ИСБ-1 (0,1 г) + 20 % ВЭТ (2 г); 3 - 1 % ИСБ-1 (0,1 г) + 20 % ВЭТ (2 г) + 10 % ИХАНРТ (1 г); 4 - 1 % ИСБ-1 (0,1 г) + 20 % ВЭТ (2 г) + 20 % ИХАНРТ (2 г).

В фильтрах исследована скорость коррозии. Результаты приведены в таблице 14 и на рисунке 17, из которых видно, что скорость коррозии имеет высокое значение в фильтрах, содержащих ингибитор солеотложения. Скорость коррозии снижается примерно в 17 раз в фильтрах, содержащих смесь ВЭТ и ингибитор солеотложения. В фильтрах, содержащих смесь реагентов ВЭТ, ИСБ-1 и ИХАНРТ, скорость коррозии составляет 0,02-0,08 мм/год, что показывает на то, что указанный состав эффективно предотвращает коррозию.

Таким образом, проведенные лабораторные исследования подтверждают высокую эффективность указанных составов. На основе полученных данных разработана технология по использованию составов в скважинах, системах сбора и подготовки нефти [165].

Динамика изменения скорости коррозии в попутно-добываемой воде
из модели пласта

Реагенты	Содержание реагента в керне, мг	Скорость коррозии в фильтрате (мм/год)									
		Номера образцов									
		1- 10	11-20	21-30	31-40	41-50	51-60	61-70	71-80	81-90	91-100
1 % ИСБ	100	1,70	1,70	1,70	1,60	1,40	1,30	1,20	1,20	1,15	1,15
1 % ИСБ: 20 % ВЭТ	100: 2000	0,20	0,10	0,10	0,16	0,15	0,20	0,30	0,30	0,70	0,70
1 % ИСБ: 20 % ВЭТ: 10 % ИХАНРТ	100: 2000: 1000	0,05	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,06	0,08	0,08
1 % ИСБ: 20 % ВЭТ: 20 % ИХАНРТ	100: 2000: 2000	0,04	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,07	0,07

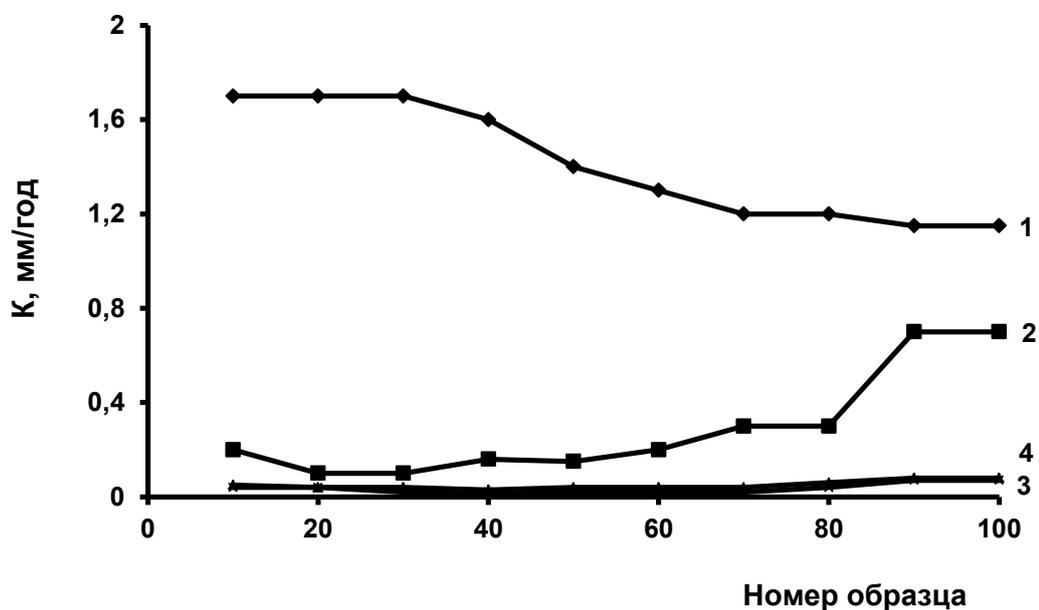


Рисунок 18 - Динамика изменения скорости коррозии в пластовой воде из модели пласта: 1 - 1 % ИСБ-1 (0,1 г); 2 - 1 % ИСБ-1 (0,1 г) + 20 % ВЭТ (2 г); 3-1 % ИСБ-1 (0,1 г) + 20 % ВЭТ (2 г) + 10 % ИХАНРТ (1 г); 4 - 1 % ИСБ-1 (0,1 г) + 20 % ВЭТ(2 г) + 20 % ИХАНРТ (2 г).

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

Известен способ обработки призабойной зоны пласта путём закачки в неё раствора соляной кислоты. Способ недостаточно эффективен из-за относительно высокой скорости взаимодействия раствора соляной кислоты с металлическими частями скважины и с породой пласта, вследствие чего кислота не может проникнуть глубоко в пласт. Увеличение глубины проникновения кислоты в пласт возможно за счёт снижения скорости взаимодействия кислоты с металлическими частями скважины и с породой пласта, которое достигается тем, что в обрабатываемый раствор кислоты добавляют замедлители растворения металла и породы.

Как показали данные, приведённые в предыдущей главе, по подбору эффективных ингибиторов для защиты нефтепромыслового оборудования от внутренней коррозии, для каждой агрессивной среды подбирается соответствующий ингибитор. Для удовлетворения основных нужд нефтяной промышленности необходимо иметь для снижения коррозии ингибиторы:

1. при подаче H_2S , содержащейся в обводнённой нефти и сточных водах;
2. при утилизации сточных вод промыслов, не содержащих H_2S ;
3. при кислотных обработках - ингибиторы кислотной коррозии и др..

В связи с этим, для защиты оборудования на промыслах Таджикистана, имеющих множество мелких месторождений с различным составом и физико-химическими свойствами пластовых вод, требуются ингибиторы различного типа. Для решения этого вопроса необходима разработка комплексного ингибитора на основе местного сырья, которое могло бы защищать металл в нейтрально-солевых, сероводородно-солевых и кислотных средах.

Продукты растительного происхождения богатые органическими соединениями, содержащими азот, кислород и серу, являются наиболее эффективными ингибиторами коррозии металлов.

Поэтому нами осуществлена серия исследований по выявлению антикоррозионной природы (снижение скорости растворения металла) ПАВ, полученных в лаборатории путём водной вытяжки при варке листьев хлопковых растений (ВЭХ), плодов деревьев Гледичия (ВЭПГ) и отходов табачного производства (ВЭТ) в различных средах.

Проведенные исследования включали гравиметрические, потенциометрические измерения в растворах соляной, серной, фтористоводородной, сероводородной кислот и хлористого натрия в интервале температур 20-80 °С. Ингибирующая активность водного экстракта отходов растительного происхождения в растворах HCl, проведенная весовым методом, приведена в таблице 15 и на рисунках 18 и 19.

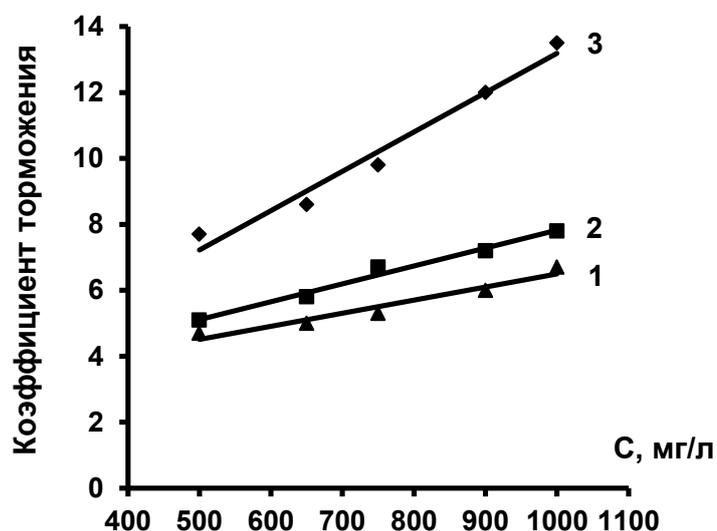


Рисунок 18 - Зависимость коэффициента торможения растворения Ст.20 в 15 % HCl от концентрации ВЭТ, ВЭПГ, ВЭХ при 20 °С. Кривые относятся: 1- ВЭХ; 2 -ВЭПГ; 3- ВЭТ.

Из таблицы 15 видно, что изучаемые соединения проявляют умеренную степень защиты в 15 % соляной кислоте. Повышение температуры от 20 до 60 °С способствует улучшению ингибирования процесса растворения металла, так как при этом степень защиты (коэффициент торможения) возрастает от 92,7 ($\gamma=13,8$) при 20 °С до 95,8 % ($\gamma=23,4$) при температуре 60 °С.

Скорость растворения Ст.20 и защитный эффект ВЭТ, ВЭПГ, ВЭХ
в 15 % HCl при 2 часовой выдержке

№ п/п	Наименование реагента	Концентрация реагента, мг/л	t, °C	Скорость растворения, г/м ² ·час	Защитный эффект, (Z) в %	Ингибирующий эффект (коэффициент торможения), γ		
1	ВЭТ	-	20	18,70	-	-		
		500	20	2,40	87,2	7,7		
		650	20	2,17	88,4	8,6		
		750	20	1,90	89,8	9,8		
		900	20	1,55	91,7	12,0		
		1000	20	1,38	92,7	13,5		
		-	60	363,92	-	-		
		500	60	26,20	92,8	13,8		
		650	60	22,05	93,9	16,5		
		750	60	20,40	94,3	17,8		
		900	60	17,30	95,2	21,0		
		1000	60	15,50	95,7	23,4		
		2	ВЭПГ	500	20	3,61	80,7	5,1
				650	20	3,22	82,7	5,8
750	20			2,79	85,0	6,7		
900	20			2,59	86,1	7,2		
1000	20			2,37	87,3	7,8		
500	60			28,90	92,0	12,5		
650	60			25,09	93,1	14,5		
750	60			23,00	93,6	15,8		
900	60			21,79	94,0	16,7		
1000	60			20,60	94,3	17,6		
3	ВЭХ	500	20	3,90	79,1	4,7		
		650	20	3,74	80,0	5		
		750	20	3,52	81,1	5,3		
		900	20	3,11	83,3	6		
		1000	20	2,78	85,1	6,7		
		500	60	29,70	91,8	12,2		
		650	60	27,99	92,3	13		
		750	60	25,40	93,0	14,3		
		900	60	23,47	93,5	15,5		
		1000	60	20,90	94,2	17,4		

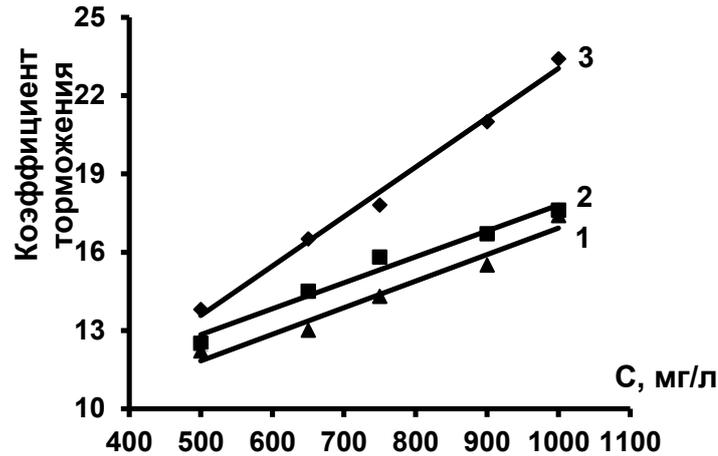


Рисунок 19 - Зависимость коэффициента торможения растворения Ст.20 в 15 % HCl от концентрации ВЭТ, ВЭПГ, ВЭХ при 60 °С. Кривые относятся:
1- ВЭХ; 2 -ВЭПГ; 3- ВЭТ.

Как видно из таблицы 16 и рисунков 20 и 21, в среде 20 % серной кислоты в ряду ВЭХ<ВЭПГ<ВЭТ их ингибирующий эффект повышается от $\gamma_{60^{\circ}\text{C}}=8,6$ до $\gamma_{60^{\circ}\text{C}}=62,7$. С увеличением концентрации реагентов и повышением температуры коэффициент торможения (γ) также возрастает. При концентрации реагентов, равной 1000 мг/л ВЭТ, более эффективно металл защищается в сернокислотном растворе ($\gamma_{20^{\circ}\text{C}}=30,9$; $\gamma_{60^{\circ}\text{C}}=62,7$), чем в растворе соляной кислоты ($\gamma_{20^{\circ}\text{C}}=13,5$; $\gamma_{60^{\circ}\text{C}}=23,4$).

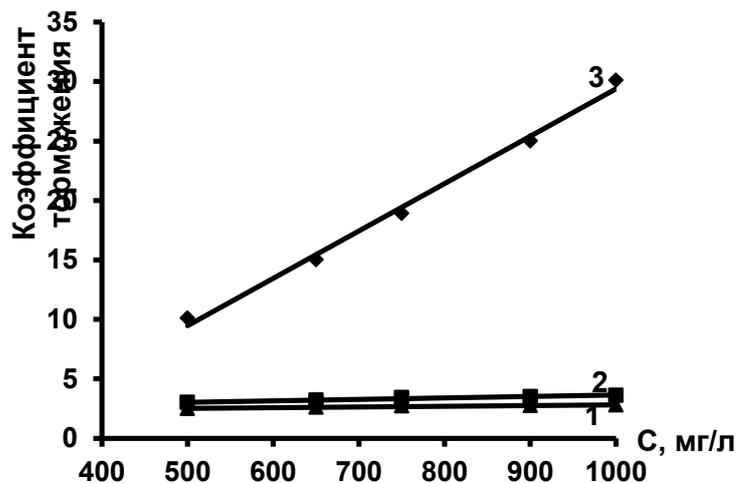


Рисунок 20 - Зависимость коэффициента торможения растворения Ст.20 в 20 % H₂SO₄ от концентрации ВЭТ, ВЭПГ, ВЭХ при 20°С. Кривые относятся:
1- ВЭХ; 2 -ВЭПГ; 3- ВЭТ.

Скорость растворения Ст.20 и защитный эффект ВЭТ, ВЭПГ, ВЭХ в 20 % H₂SO₄
при 2 часовой выдержке

№ п/п	Наименование реагента	Концентрация реагента, мг/л	t, °С	Скорость растворения г/м ² ·час	Защитный эффект, (Z) в %	Ингибирующий эффект (коэффициент торможения), γ		
1	ВЭТ	-	20	31,30	-	-		
		500	20	3,08	90,1	10,1		
		650	20	2,08	93,3	15		
		750	20	1,65	94,7	18,9		
		900	20	1,25	96	25		
		1000	20	1,01	96,7	30,9		
		-	60	363,80	-	-		
		500	60	11,50	96,8	31,6		
		650	60	9,09	97,5	40		
		750	60	7,40	97,9	49,0		
		900	60	6,61	98,1	55		
		1000	60	5,80	98,4	62,7		
		2	ВЭПГ	-	20	31,30	-	-
				500	20	10,11	67,6	3,0
650	20			9,78	68,7	3,2		
750	20			9,20	70,6	3,4		
900	20			8,94	71,4	3,5		
1000	20			8,47	72,9	3,6		
-	60			363,8	-	-		
500	60			40,80	88,7	8,9		
650	60			40,42	88,8	9,0		
750	60			39,90	89,0	9,1		
900	60			37,50	89,6	9,7		
1000	60			34,70	90,4	10,4		
3	ВЭХ			-	20	31,30	-	-
				500	20	12,40	60,3	2,5
		650	20	12,03	61,5	2,6		
		750	20	11,50	63,2	2,7		
		900	20	11,38	63,6	2,75		
		1000	20	11,10	64,5	2,8		
		-	60	363,80	-	-		
		500	60	44,80	87,6	8,1		
		650	60	44,36	87,8	8,2		
		750	60	43,30	88,0	8,4		
		900	60	42,80	88,2	8,5		
		1000	60	42,00	88,4	8,6		

Известно, что поверхность железа в растворах соляной кислоты заряжена отрицательно, а в серной кислоте положительно. Естественно, в кислых средах амины и хлор-ионы, которые содержит ВЭТ, образуя анионноактивные вещества,

эффективно адсорбируются на положительно заряженной поверхности.

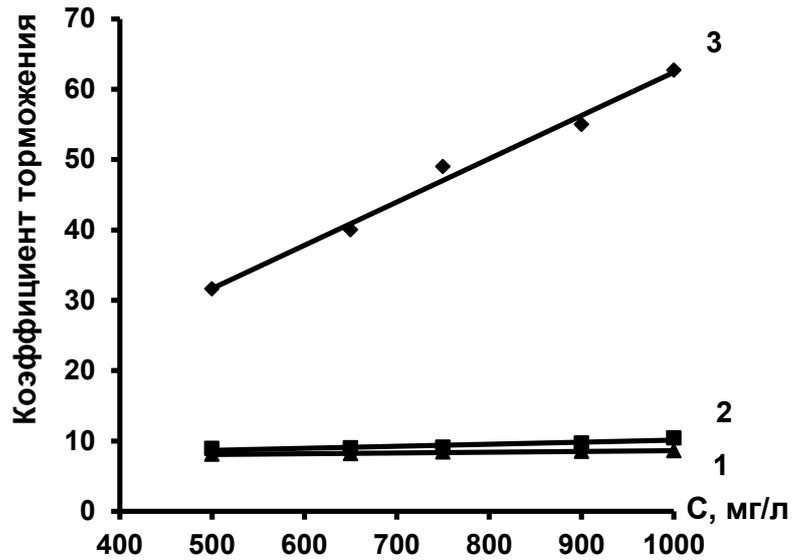


Рисунок 21 - Зависимость коэффициента торможения растворения Ст.20 в 20 % H_2SO_4 от концентрации ВЭТ, ВЭПГ, ВЭХ при 60 °С. Кривые относятся: 1- ВЭХ; 2 -ВЭПГ; 3- ВЭТ.

Как видно из таблицы 17 и рисунка 22, ВЭТ при концентрации 5000 мг/л и температуре 60 °С в 20 % HF снижает скорость растворения металла в 78,9 раз, в то время как при температуре 80 °С всего в 38,7 раза.

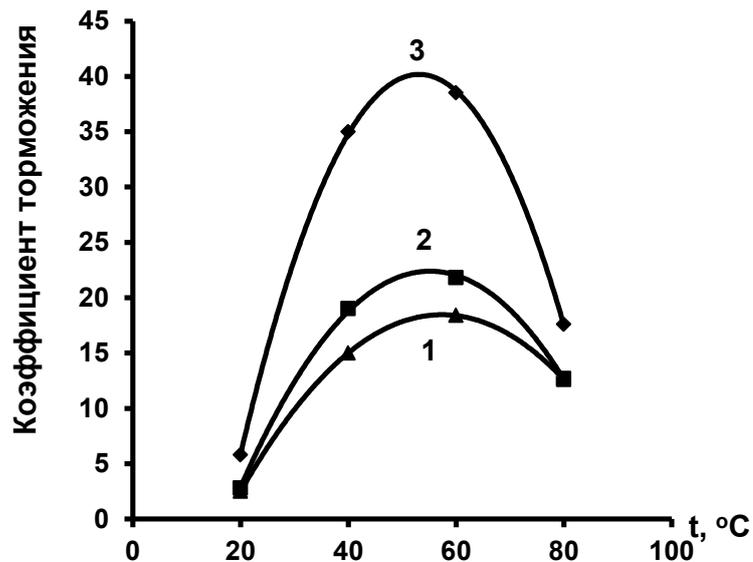


Рисунок 22 - Зависимость коэффициента торможения растворения Ст.20 в 20 % HF от температуры в присутствии ВЭТ, ВЭПГ, ВЭХ (C=2 г/л). Кривые относятся: 1- ВЭХ; 2 -ВЭПГ; 3- ВЭТ.

Скорость растворения Ст.10 и защитный эффект ВЭТ, ВЭПГ, ВЭХ в 20 % HF

№ п/п	Наименование реагента	Концентрация реагента, мг/л	Время выдержки, образца, час	t °С	Скорость растворения, г/м ² ·час	Защитный эффект, (Z) в %	Ингибирующий эффект (коэффициент торможения), γ		
1	ВЭТ	-	48	13	5,67	-	-		
		2000	48	13	0,11	98,1	51,5		
		5000	48	13	0,10	98,2	56,7		
		-	24	20	31,40	-	-		
		2000	24	20	2,04	93,5	15,3		
		5000	24	20	1,44	95,4	21,8		
		-	2	20	1,71	-	-		
		2000	2	20	0,29	83,0	5,8		
		5000	2	20	0,18	89,4	9,5		
		-	2	40	89,2	-	-		
		2000	2	40	2,54	97,1	35,0		
		5000	2	40	1,67	98,1	53,2		
		-	2	60	236,20	-	-		
		2000	2	60	6,13	97,4	38,5		
		5000	2	60	2,99	98,7	78,9		
		-	2	80	746,52	-	-		
		2000	2	80	42,22	94,3	17,6		
		5000	2	80	19,25	97,4	38,7		
		2	ВЭПГ	2000	48	13	0,98	82,7	5,7
				5000	48	13	0,80	85,8	7,0
				2000	24	20	8,70	72,2	3,6
5000	24			20	6,70	78,6	4,6		
2000	2			20	0,61	64,3	2,8		
5000	2			20	0,58	66,1	2,9		
-	2			40	89,2	-	-		
2000	2			40	4,69	94,7	19,0		
5000	2			40	3,11	96,5	28,6		
2000	2			60	10,80	95,4	21,8		
5000	2			60	6,90	97,0	34,2		
2000	2			80	58,40	92,1	12,7		
5000	2	80	36,00	95,1	20,7				
3	ВЭХ	2000	48	13	1,80	68,2	3,1		
		5000	48	13	1,20	78,8	4,7		
		2000	24	20	10,70	65,9	2,9		
		5000	24	20	8,90	71,6	3,5		
		2000	2	20	0,66	61,4	2,5		
		5000	2	20	0,60	64,9	2,8		
		-	2	40	89,2	-	-		
		2000	2	40	5,94	93,3	15		
		5000	2	40	3,59	95,8	24,8		
		2000	2	60	12,80	94,5	18,4		
		5000	2	60	7,20	96,9	32,8		
		2000	2	80	58,90	92,1	12,6		
5000	2	80	42,00	94,3	17,7				

С увеличением температуры выше 80 °С несколько снижается коэффициент торможения ВЭТ (см. рис. 20). Защитное действие при 20 °С от времени возрастает. ВЭПГ и ВЭХ в 20 % HF слабо снижают скорости растворения металла.

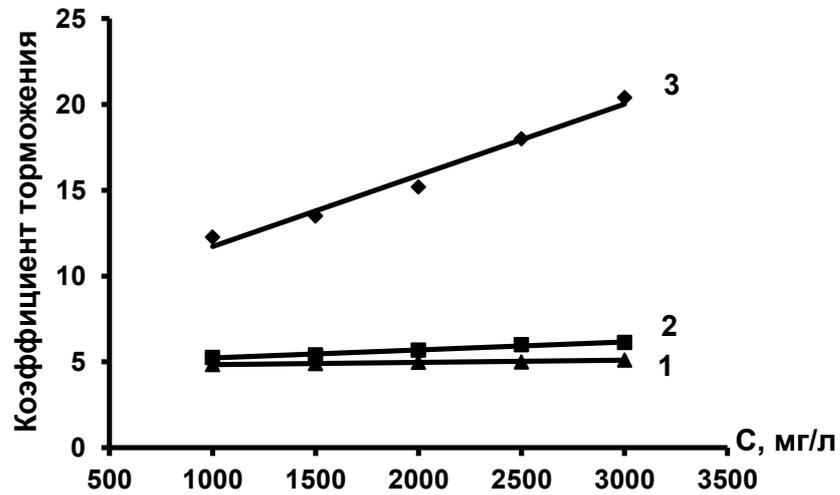


Рисунок 23 - Зависимость коэффициента торможения растворения Ст.3 в растворе H₂S от концентрации ВЭТ, ВЭПГ, ВЭХ при 20 °С. Кривые относятся: 1- ВЭХ; 2 -ВЭПГ; 3- ВЭТ.

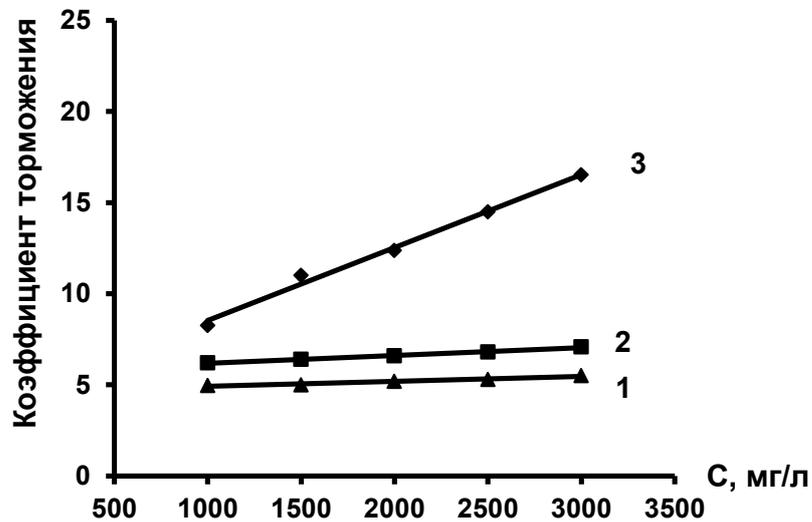


Рисунок 24 - Зависимость коэффициента торможения растворения Ст.3 в 3 % растворе NaCl от концентрации ВЭТ, ВЭПГ, ВЭХ при 20 °С. Кривые относятся: 1- ВЭХ; 2 -ВЭПГ; 3- ВЭТ.

Как видно из рисунков 23 и 24 и таблицы 18, в растворе H₂S содержание ВЭТ в количестве 1000 мг/л снижает скорость растворения металла в 12 раз. Если

увеличить количество добавок до 3000 мг/л защитное действие достигает 95,1 % ($\gamma_{20}^{\circ C}=20,40$).

Таблица 18

Скорость растворения Ст.3 и защитный эффект ВЭТ, ВЭПГ, ВЭХ в растворах H_2S и NaCl при 2 часовой выдержке и температуре 20°C.

№ п/п	Наименование реагента и концентрация раствора	Концентрация реагента, мг/л	Скорость растворения, г/м ² ·час	Защитный эффект, (Z) в %	Ингибирующий эффект (коэффициент торможения), γ
1	концентрация $H_2S=1540$ мг/л ВЭТ	-	1,840	-	-
		1000	0,150	91,85	12,27
		1500	0,136	92,59	13,5
		2000	0,120	93,40	15,20
		2500	0,102	94,44	18,00
	3000	0,090	95,10	20,40	
	ВЭПГ	1000	0,350	80,98	5,26
		1500	0,340	81,48	5,4
		2000	0,320	82,60	5,68
		2500	0,306	83,33	6,0
		3000	0,300	83,70	6,13
	ВЭХ	1000	0,380	79,30	4,84
		1500	0,37	79,59	4,9
		2000	0,370	79,80	4,98
		2500	0,368	80,00	5,0
3000		0,360	80,40	5,11	
2	NaCl 3 % ВЭТ	-	0,496	-	-
		1000	0,060	87,90	8,26
		1500	0,045	90,90	11
		2000	0,040	91,90	12,37
		2500	0,034	93,10	14,5
	3000	0,030	93,95	16,53	
	ВЭПГ	1000	0,080	83,87	6,20
		1500	0,077	84,37	6,4
		2000	0,075	84,87	6,65
		2500	0,072	85,29	6,8
		3000	0,070	85,88	7,08
	ВЭХ	1000	0,100	75,83	4,96
		1500	0,099	80,00	5
		2000	0,095	80,84	5,19
		2500	0,093	81,13	5,3
3000		0,090	81,85	5,50	

В 3 % растворе NaCl ВЭТ при добавке 1000 мг/л при 20 °С 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, при 3000 мг/л всего в 7,08 раза, а ВЭХ – в 4,96 и 5,5 раз, соответственно.

В процессе лабораторных испытаний скорость реакции кислоты с карбонатной породой определена в статических условиях по общеизвестной методике путём погружения образцов породы в водный раствор соляной кислоты при атмосферном давлении и 20 °С. В качестве растворителя применяли 10 и 20 % HCl, а в качестве замедлителя растворения - ВЭТ- 1, ВЭПГ, ВЭХ. В качестве породы использовали образцы мрамора (содержащие 94 % CaCO₃) прямоугольной формы со средними размерам 5x25x60 мм. Мраморные пластинки до и после проведения опытов высушивали до постоянной массы при 105 °С. Образцы выдерживали в исследуемых средах в течение 180 сек. Отношение объема обрабатывающего состава к площади поверхности образцов было постоянным (2см³/см²). После реакции образцы мрамора тщательно промывали дистиллированной водой, аммиачной водой и снова дистиллированной водой.

Скорость растворения определяли, как отношение потери массы образца к единице поверхности за единицу времени контакта мрамора с обрабатывающим составом (в г/м²·с). Каждый опыт повторяли 3 раза и находили среднеарифметическое значение. Снижение концентрации HCl ниже 10 мас % не рекомендуется, так как смесь обладает недостаточной растворяющей способностью породы. Повышение концентрации HCl более 24 мас % также не рекомендуется, так как при больших концентрациях HCl после нейтрализации кислоты происходит перенасыщение нейтрализованного раствора солями кальция, магния и выпадение их из раствора. Это может привести к отложениям солей в призабойной зоне пласта, закупорке поровых каналов и снижению эффективности обработки.

Результаты исследования скорости растворения карбонатной породы обрабатывающими растворами при атмосферном давлении и температуре смеси 20 °С, приведены на рисунках 25 - 27 и в таблицах 19-21.

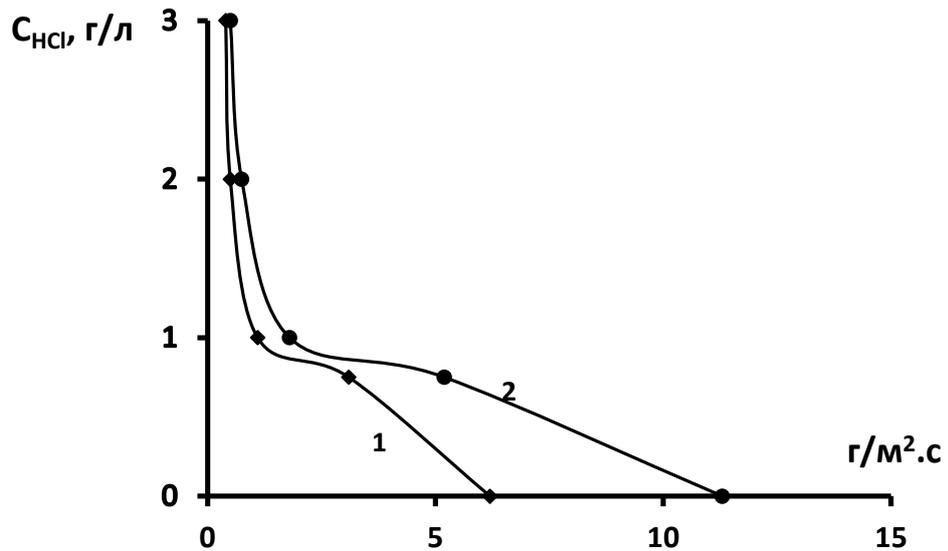


Рисунок 25 - Зависимость скорости растворения карбонатной породы от концентрации ВЭТ в растворе HCl. Кривые относятся:
1- 10 % HCl; 2 -20 % HCl.

Таблица 19

Скорость растворения карбонатной породы в HCl без и в присутствии ВЭТ

Опыты	Исходный раствор HCl, мас %	Концентрация ВЭТ, г/л	Скорость растворения, г/м ² ·с	Кратность снижения скорости растворения исходного раствора
1	10	-	6,20	1,0
2	-«-	0,75	3,10	2,0
3	-«-	1,00	1,10	5,6
4	-«-	2,00	0,50	12,4
5	-«-	3,00	0,40	15,5
6	20	-	11,30	1,0
7	-«-	0,75	5,20	2,2
8	-«-	1,00	1,80	6,3
9	-«-	2,00	0,75	15,0
10	-«-	3,00	0,50	22,6

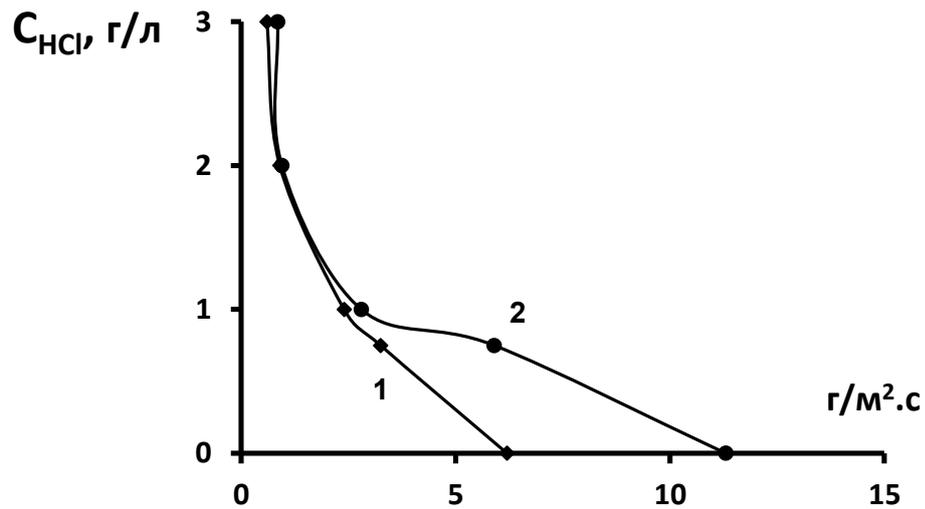


Рисунок 26 - Зависимость скорости растворения карбонатной породы от концентрации ВЭПГ в растворе HCl. Кривые относятся:

1- 10 % HCl; 2 -20 % HCl.

Таблица 20

Скорость растворения карбонатной породы раствором HCl
без и в присутствии ВЭПГ

Опыты	Исходный раствор HCl, мас %	Концентрация ВЭПГ, г/л	Скорость растворения, г/м ² ·с	Кратность снижения скорости растворения исходного раствора
1	10	-	6,20	1,0
2	-«-	0,75	3,25	1,9
3	-«-	1,00	2,40	2,6
4	-«-	2,00	0,90	6,9
5	-«-	3,00	0,60	10,5
6	20	-	11,30	1,0
7	-«-	0,75	5,90	1,9
8	-«-	1,00	2,80	4,3
9	-«-	2,00	0,95	11,8
10	-«-	3,00	0,85	13,3

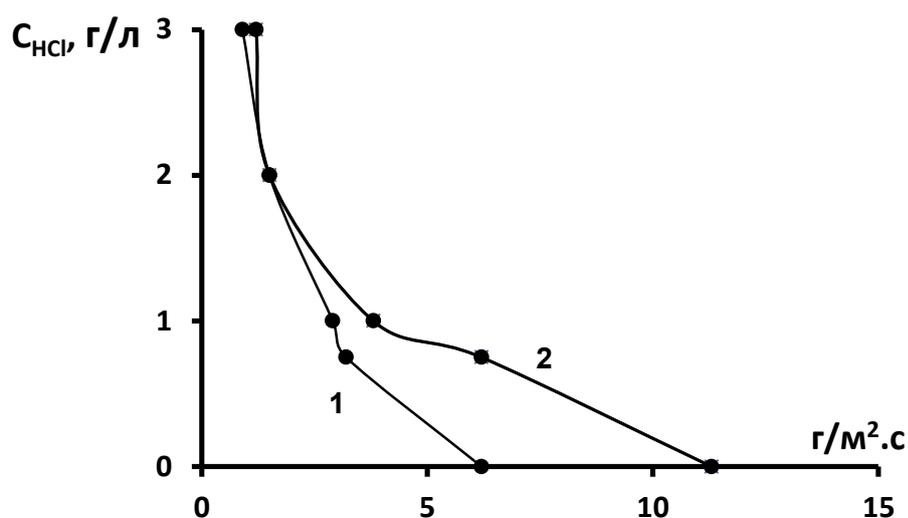


Рисунок 27 - Зависимость скорости растворения карбонатной породы от концентрации ВЭХ в растворе HCl. Кривые относятся:
1- 10 % HCl; 2- 20 % HCl.

Таблица 21

Скорость растворения карбонатной породы раствором HCl
без и в присутствии ВЭХ

Опыты	Исходный раствор HCl, мас %	Концентрация ВЭХ, г/л	Скорость растворения, г/м ² ·с	Кратность снижения скорости растворения исходного раствора
1	10	-	6,20	1,00
2	-«-	0,75	3,20	1,93
3	-«-	1,00	2,90	2,14
4	-«-	2,00	1,50	4,13
5	-«-	3,00	0,90	6,90
6	20	-	11,30	1,00
7	-«-	0,75	6,20	1,82
8	-«-	1,00	3,80	3,00
9	-«-	2,00	1,50	7,53
10	-«-	3,00	1,20	9,42

Из таблиц 19-21 видно, что использование в обрабатываемом составе водной вытяжки отходов растительного сырья значительно снижает скорость растворения карбонатной породы. Скорость растворения породы в 10 % соляной кислоте с увеличением концентрации ВЭТ снижается от 2,0 ($C=0,75$ г/л) до 15,5 ($C=3,0$ г/л) раз (опыты 2-5), а в 20 % HCl - в 22,6 ($C=3,0$ г/л) раза. Также это наблюдается при повышении концентрации ВЭХ, ВЭПГ от 1,0 до 6,9 - 10,5 раз; в 20 % соляной кислоте в 9,42-13,3 ($C=3,0$ г/л) раза.

При сравнении показателей скорости растворения карбонатной породы кислотными смесями с ВЭТ, ВЭХ и ВЭПГ видно, что при использовании составов, включающих 10 и 20 % соляную кислоту и ВЭТ скорость реакции снижается в 1,5 - 2,0 раза, чем при использовании составов с ВЭХ и ВЭПГ. Полученные результаты показывают среди других отходов растительного происхождения самым эффективным замедлителем является ВЭТ растворения металла и карбонатных пород пласта [166].

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

Результаты гравиметрического исследования, приведенные в предыдущей главе показывают, что ВЭТ, полученные из отходов табачного производства, обладает комплексными свойствами.

Необходимое количество ВЭТ для исследований было получено в лабораторных условиях по следующей методике.

В стакан помещали определённое количество отходов табачного производства (10 г), заливали водой (50 мл) и подогревали до 60 °С. Раствор настаивали в течение двух часов и фильтровали через нутч-фильтр. Концентрация активных веществ в полученном растворе составляла 6 %.

Для выяснения кинетики и характера влияния ВЭТ на протекание электрохимических процессов были проведены поляризационные измерения. Потенциостатические анодные и катодные поляризационные кривые были сняты

на потенциостате П-5827М. В работе использовалась стандартная электрохимическая трехэлектродная ячейка ЯС-3 объемом 150 мл. В качестве рабочего электрода использовался цилиндр из Ст.3 с площадью торца $0,24 \text{ см}^2$, запрессованный в тефлон. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод ЭВЛ-М-1; вспомогательным был платиновый электрод. Перед опытом рабочий электрод зачищался и полировался мелкой наждачной бумагой, обезжиривался спиртом и выдерживался в эксикаторе. Поляризация осуществлялась непрерывно при скорости развертки $0,2 \text{ мВ/с}$ [149].

В качестве агрессивной среды использовалась пластовая вода месторождений Республики Таджикистан (Кичик-Бель, Бештентяк, Нефтебадского НГДУ, Шаамбары), соляная и серная кислоты.

На рисунках 28-33 представлены кинетические кривые электродных процессов анодного растворения металла и кислородной деполяризации в пластовых водах месторождений Нефтебадского НГДУ (нейтрально-солевых) и сероводород-содержащей обводненной нефти месторождения Шаамбары (сероводородно-солевых) в присутствии ВЭТ (концентрации 50; 100; 250; 500; мг/л), при температуре 20 и 60°C .

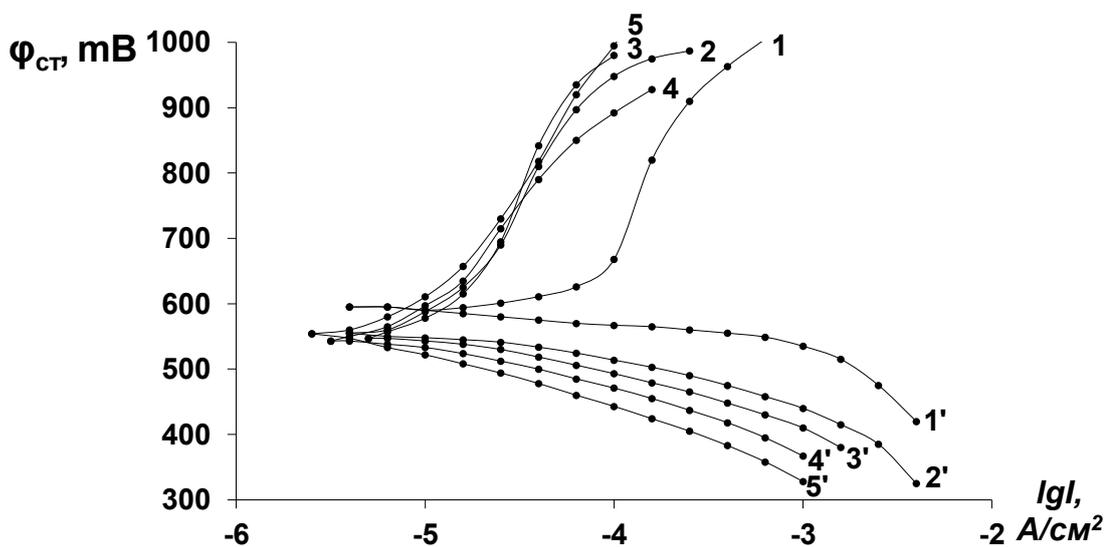


Рисунок 28 - Катодные и анодные поляризационные кривые Ст.3, полученные при температуре 20°C в пластовых водах м/р Кичик-Бель: 0-0* - без и с добавлением ВЭТ при концентрациях: 1-1* - 50 мг/л; 2-2* - 100 мг/л; 3-3* - 250 мг/л; 4-4* - 500 мг/л.

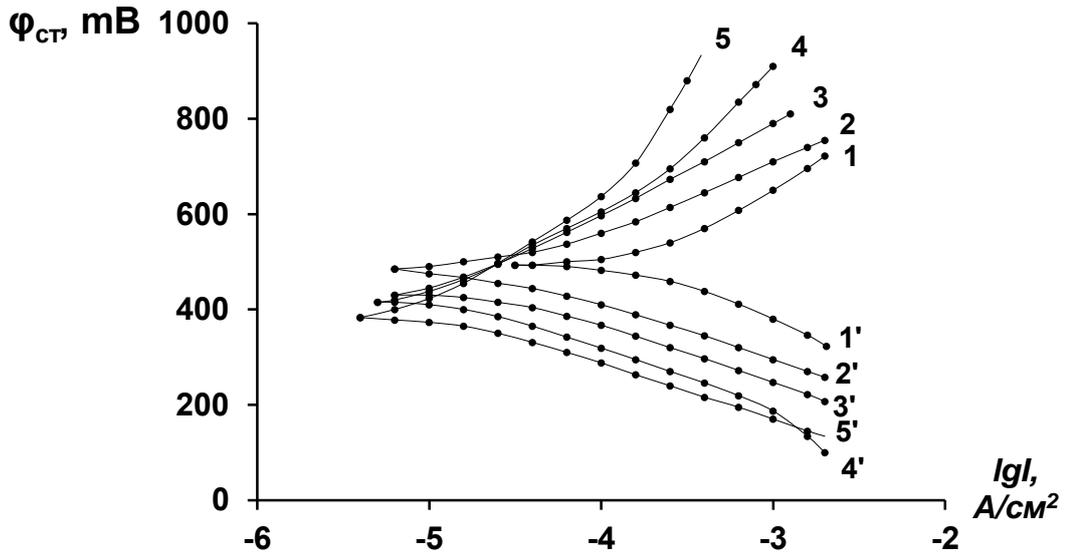


Рисунок 29 - Катодные и анодные поляризационные кривые Ст.3, полученные при температуре 20 °С в пластовых водах м/р Бештентяк: 0-0* - без и с добавлением ВЭТ при концентрациях: 1-1* - 50 мг/л; 2-2* - 100 мг/л; 3-3* - 250 мг/л; 4-4* - 500 мг/л.

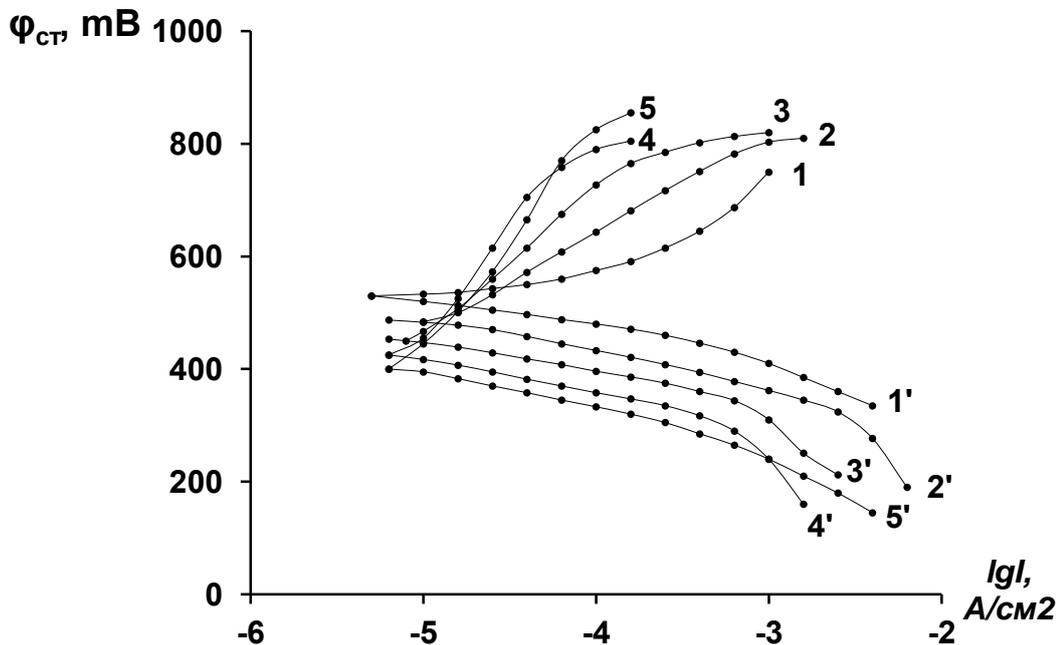


Рисунок 30 - Катодные и анодные поляризационные кривые Ст.3, полученные при температуре 60 °С в пластовых водах м/р Бештентяк: 0-0* - без и с добавлением ВЭТ при концентрациях: 1-1* - 50 мг/л; 2-2* - 100 мг/л; 3-3* - 250 мг/л; 4-4* - 500 мг/л.

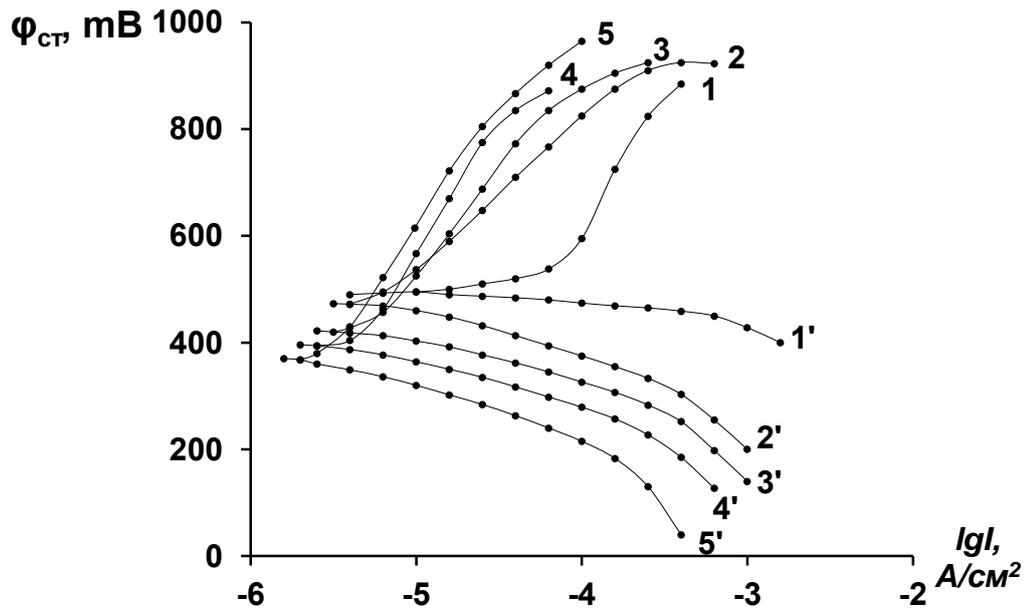


Рисунок 31 - Катодные и анодные поляризационные кривые Ст.3, полученные при температуре 20 °С в пластовых водах Нефтебадского НГДУ: 0-0* - без и с добавлением ВЭТ при концентрациях: 1-1* - 50 мг/л; 2-2* - 100 мг/л; 3-3* - 250 мг/л; 4-4* - 500 мг/л.

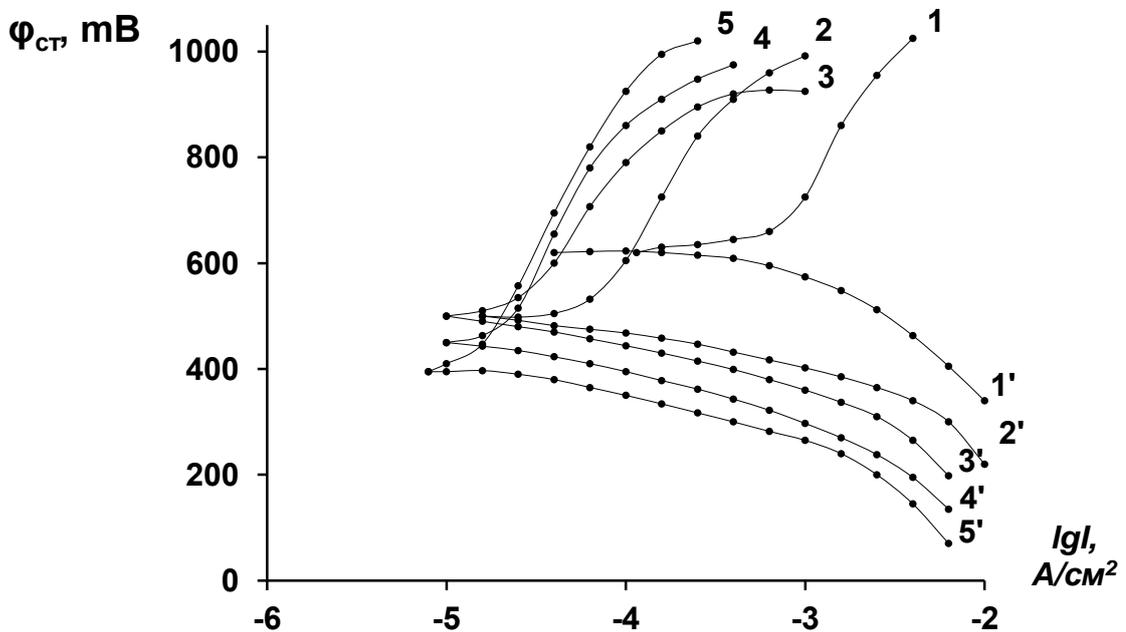


Рисунок 32 - Катодные и анодные поляризационные кривые Ст.3, полученные при температуре 60 °С в пластовых водах Нефтебадского НГДУ: 0-0* - без и с добавлением ВЭТ при концентрациях: 1-1* - 50 мг/л; 2-2* - 100 мг/л; 3-3* - 250 мг/л; 4-4* - 500 мг/л.

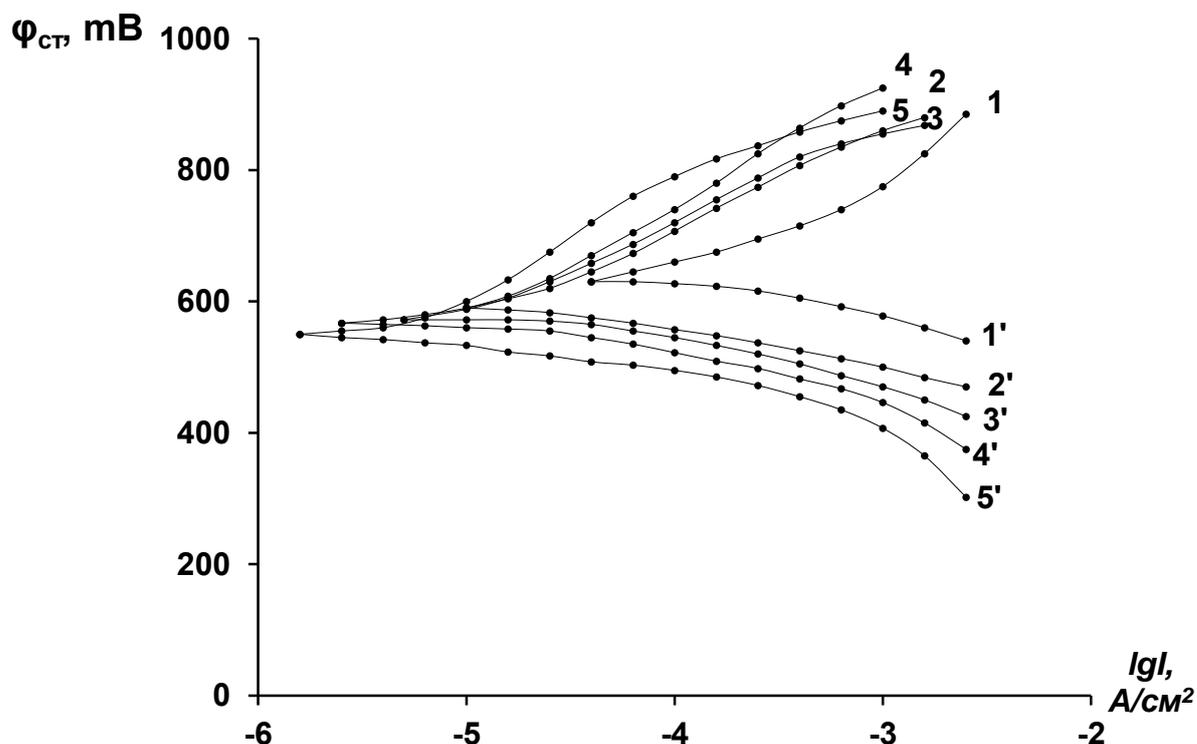


Рисунок 33 - Катодные и анодные поляризационные кривые Ст.3, полученные при температуре 20 °С в пластовых водах м/р Шаамбары: 0-0* - без и с добавлением ВЭТ при концентрациях: 1-1* - 50 мг/л; 2-2* - 100 мг/л; 3-3* - 250 мг/л; 4-4* - 500 мг/л.

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 в таблице 22 и рисунках 34-37.

Защитный эффект для пластовых вод месторождений Кичик-Бель при температуре 20 °С достигает 92,7 %, Шаамбары - 99,5 %, Нефтебадские НГДУ (нефтяные месторождения северных районов Таджикистана) и Бештентяк (Кулябская зона) колеблется в пределах 95,7-96,1 %. С увеличением концентрации ВЭТ и температуры защитный эффект увеличивается. Изменение вида поляризационных кривых с увеличением концентрации ВЭТ позволяет отнести его к типу замедлителей смешанного действия, воздействующих на течение анодных и катодных электрохимических реакций.

Скорость растворения Ст. 3 (К) в пластовых водах в присутствии ВЭТ

Пластовая вода месторождений	t, °С	Концентрация ВЭТ, мг/л	Ток растворения металла (I), 10^3 A/cm^2	$\Delta\phi$, мВ	Скорость растворения, г/м ² ·час	Ингибирующий эффект (коэффициент торможения), γ	Защитный эффект, (Z) в %
Кичик-Бель, минерализация 107365,6 мг/л, H ₂ S=170 мг/л	20	-	0,0790	-	0,830	-	-
		50	0,0140	30	0,150	5,6	81,9
		100	0,0100	35	0,100	7,9	87,9
		250	0,0080	50	0,090	9,5	89,1
		500	0,0060	60	0,060	13,2	92,7
Шаамбары, минерализация 29006,7 мг/л, H ₂ S=105 мг/л	20	-	0,1740	-	1,810	-	-
		50	0,0200	50	0,220	8,3	87,8
		100	0,0150	55	0,150	11,7	91,7
		250	0,0110	70	0,110	15,5	93,9
		500	0,0070	85	0,008	22,9	99,5
Бештентяк, минерализация 113592,8 мг/л, H ₂ S=4,72 мг/л	20	-	0,1580	-	1,650	-	-
		50	0,0250	20	0,260	6,3	84,2
		100	0,0170	45	0,180	8,9	89,0
		250	0,0100	65	0,100	15,8	93,9
		500	0,0083	90	0,080	19,0	95,1
	60	-	0,1780	-	1,850	-	-
		50	0,0160	15	0,160	11,2	91,3
		100	0,0100	45	0,110	16,6	94,0
		250	0,0100	76	0,100	17,8	94,6
		500	0,0080	95	0,080	22,4	95,7
Нефатеабад, минерализация 130312,5 мг/л	20	-	0,0760	-	0,790	-	-
		50	0,0060	30	0,070	11,5	91,0
		100	0,0050	85	0,060	13,8	92,3
		250	0,0040	115	0,040	19,0	94,9
		500	0,0030	140	0,030	26,9	96,1
	60	-	0,0790	-	0,830	-	-
		50	0,0060	150	0,070	12,0	91,6
		100	0,0027	155	0,030	30,2	96,3
		250	0,0022	190	0,020	34,7	97,6
		500	0,0016	225	0,160	50,1	98,0

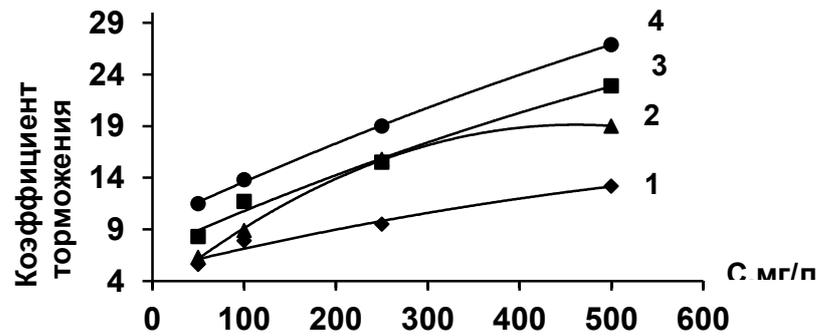


Рисунок 34 - Зависимость коэффициента торможения растворения Ст.3 в пластовых водах от концентрации ВЭТ при 20 °С, для различных месторождений. Кривые относятся: 1-Кичик-Бель; 2-Бештентяк; 3-Шаамбары; 4-Нефтеабд.

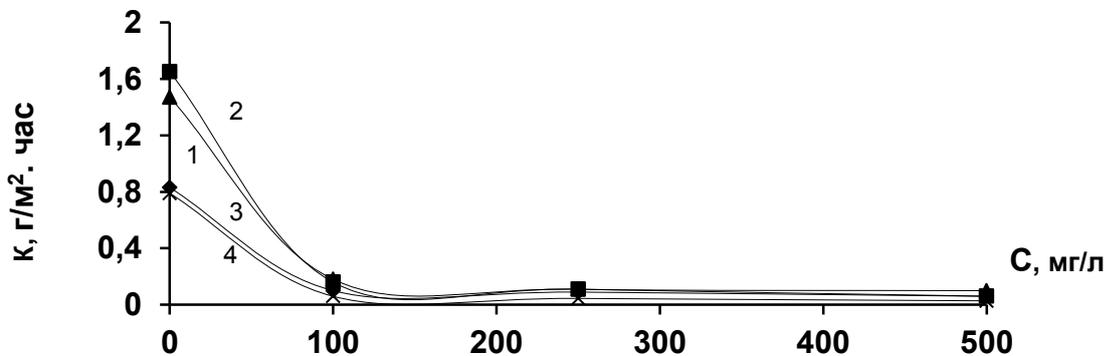


Рисунок 35 - Зависимость скорости растворения (К) Ст.3 в пластовых водах от концентрации ВЭТ при 20 °С. Кривые относятся: 1 - Кичик-Бель; 2 - Шаамбары; 3 - Бештентяк; 4 - Нефтеабд.

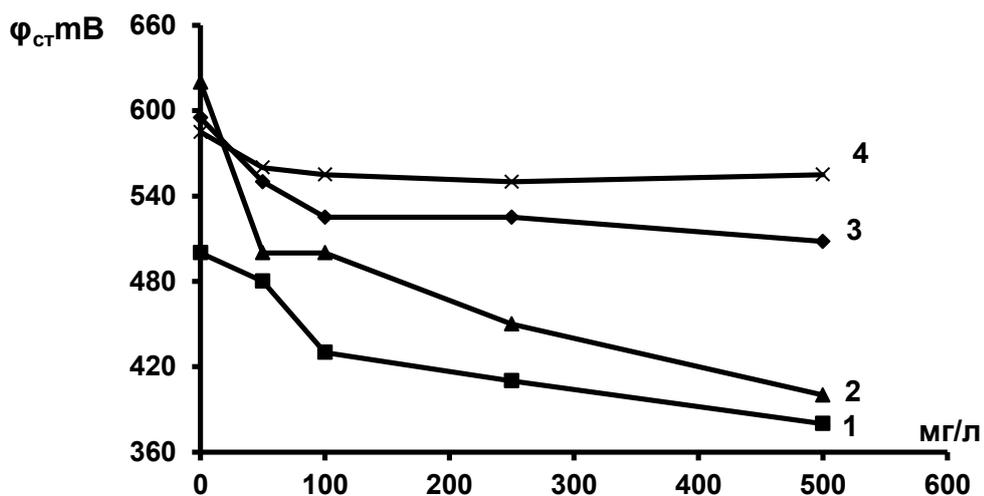


Рисунок 36 - Изменение начального стационарного потенциала (φ_{ст}) Ст.3 в пластовых водах от концентрации ВЭТ при 20 °С. Кривые относятся: 1 - Бештентяк; 2 – Нефтеабд; 3 - Шаамбары; ; 4 - Кичик-Бель.

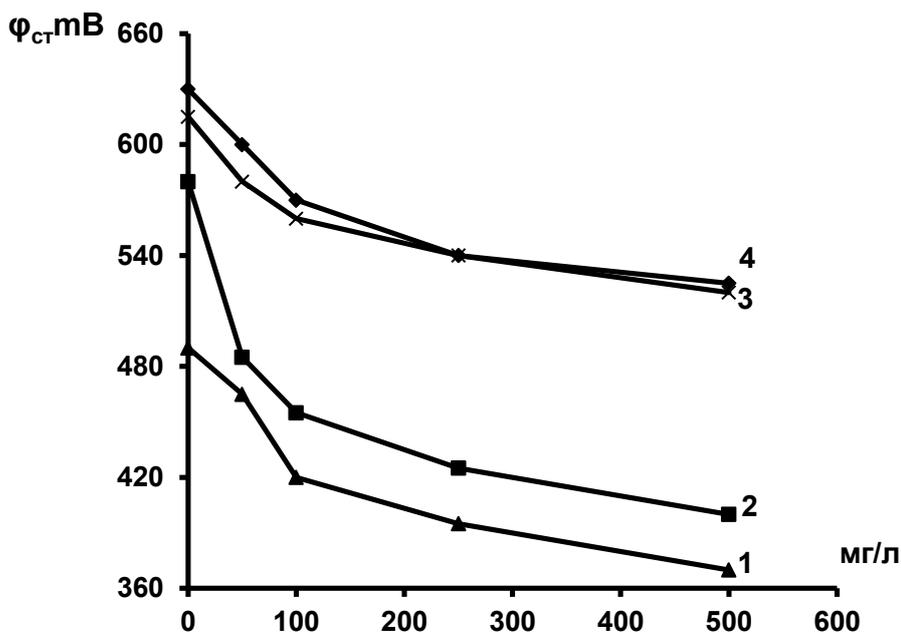


Рисунок 37 - Изменение начального стационарного потенциала ($\varphi_{ст}$) Ст.3 в пластовых водах от концентрации ВЭТ при 60 °С. Кривые относятся: 1 - Нефтеабад; 2 - Бештентяк; 3- Шаамбары; 4 -Кичик-Бель.

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. В отсутствии сероводорода (месторождения Нефтеабадского НГДУ) наблюдается сильное увеличение перенапряжения катодной реакции ($\Delta\varphi=225$ mВ).

С целью выяснения эффективности ВЭТ по предотвращению электрохимического растворения металла в кислых средах, проведены его потенциостатические исследования. Изучена кинетика электродных процессов в 15 % HCl и 20 % H₂SO₄. Полученные результаты приведены в таблице 23 и рисунках 38, 39, а также поляризационные кривые в указанных средах представлены на рисунках 38-45.

Скорость растворения Ст. 3 (К) в 15 % HCl и 20 % H₂SO₄
без и в присутствии ВЭТ

Концентрация кислоты, ВЭТ	t, °C	Концентрация ВЭТ, мг/л	Ток растворения металла, 10 ³ А/см ²	Δφ, мВ	Скорость растворения, г/м ² ·час	Ингибирующий эффект (коэффициент торможения), γ
15 % HCl, без ВЭТ	20	-	4,57	-	46,68	-
	60	-	83,17	-	867,78	-
	80	-	134,89	-	1407,37	-
15 % HCl, ВЭТ	20	500	0,18	10	1,87	25,0
		1000	0,12	15	1,25	37,0
		2000	0,10	20	1,11	42,0
		3000	0,08	25	0,83	56,0
	60	500	1,58	70	16,50	52,0
		1000	1,00	75	10,40	83,0
		2000	0,75	80	7,23	120,0
		3000	0,50	85	5,20	167,0
	80	500	1,99	50	20,80	68,0
		1000	0,83	70	8,70	162,0
		2000	0,74	75	7,60	185,0
		3000	0,63	80	6,60	213,0
20 % H ₂ SO ₄ , без ВЭТ	20	-	1,0	-	10,43	-
	80	-	239,8	-	573,30	-
20 % H ₂ SO ₄ , ВЭТ	20	500	0,015	20	0,13	80,0
		1000	0,010	30	0,10	104,0
		2000	0,009	40	0,09	116,0
		3000	0,008	50	0,08	130,0
	80	500	3,980	25	4,15	138,0
		1000	2,510	35	2,62	219,0
		2000	1,750	40	1,89	303,0
		3000	1,250	50	1,30	441,0

Как видно из таблицы 23, в HCl с ростом температуры от 20 до 80 °C γ увеличивается в зависимости от концентрации реагента от 25,0 (500 мг/л) до 213,0 (3000 мг/л) раз. По характеру влияния на электрохимические процессы

растворения металла в кислых средах ВЭТ принадлежит к типичным смешанным замедлителям.

ВЭТ проявляет эффективные защитные свойства в кислотах, понижая общую скорость растворения металла на 1,5-2,5 порядка (γ - более 200 раз). Так, например, при 20 °С и $C_{\text{инг}}=500$ мг/л в HCl скорость растворения металла снижается в 25, а в H₂SO₄ - в 80 раз, а при $C_{\text{инг}}=3000$ мг/л - в 56 и 130 раз, соответственно. Необходимо отметить важную особенность ВЭТ - возрастание эффективности защиты с ростом температуры.

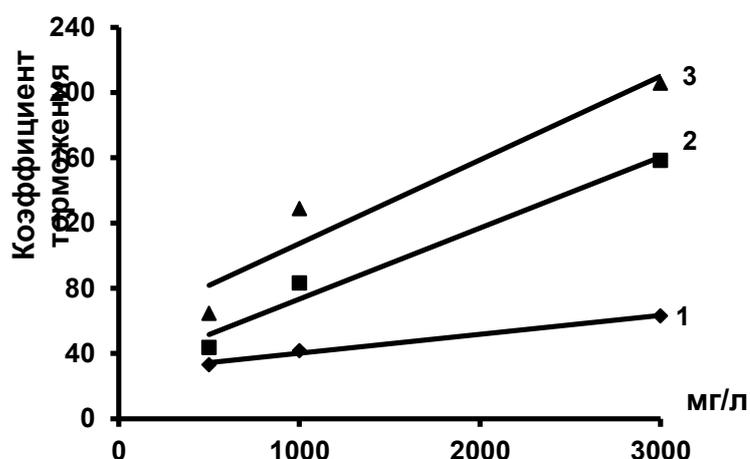


Рисунок 38 - Зависимость коэффициента торможения растворения Ст. 3 в 15 % HCl от концентрации ВЭТ. Кривые относятся к температурам: 1-20; 2- 60; 3- 80 °С.

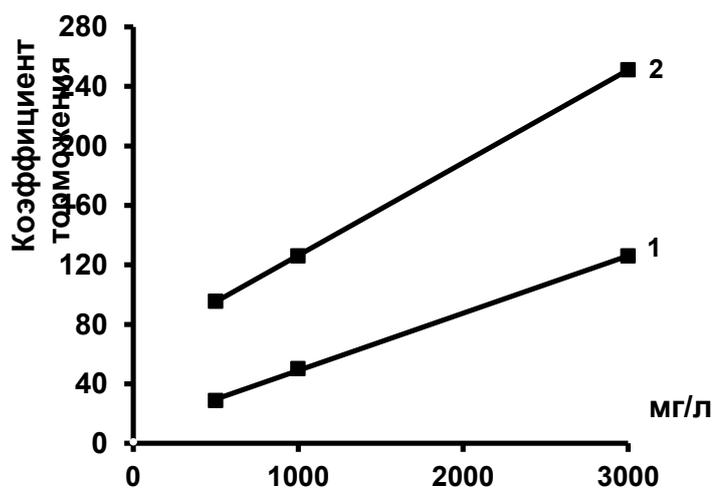


Рисунок 39 - Зависимость коэффициента торможения растворения Ст.3 в 20 % H₂SO₄ от концентрации ВЭТ. Кривые относятся к температурам: 1-20; 2- 80.

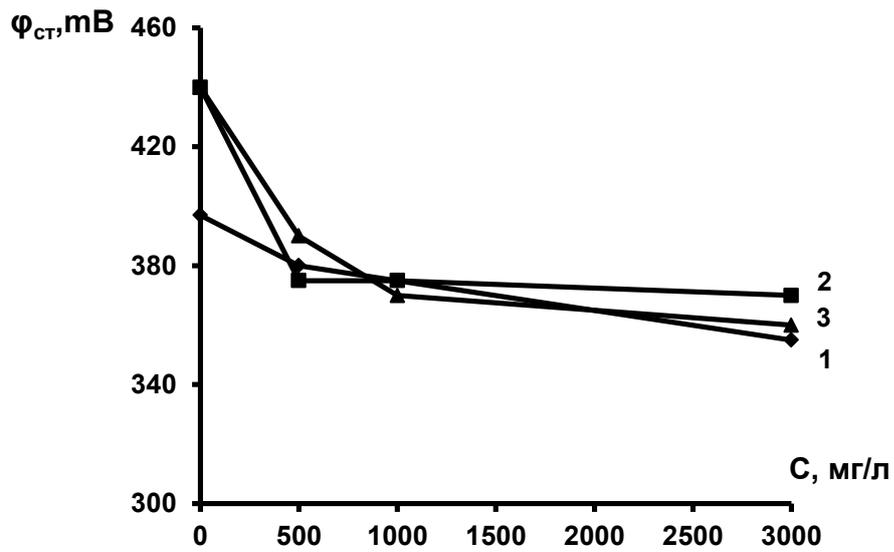


Рисунок 40 - Изменение потенциала растворения Ст. 3 в 15 % HCl в зависимости от концентрации ВЭТ. Кривые относятся к температурам: 1-20; 2- 60 °С; 3 -80.

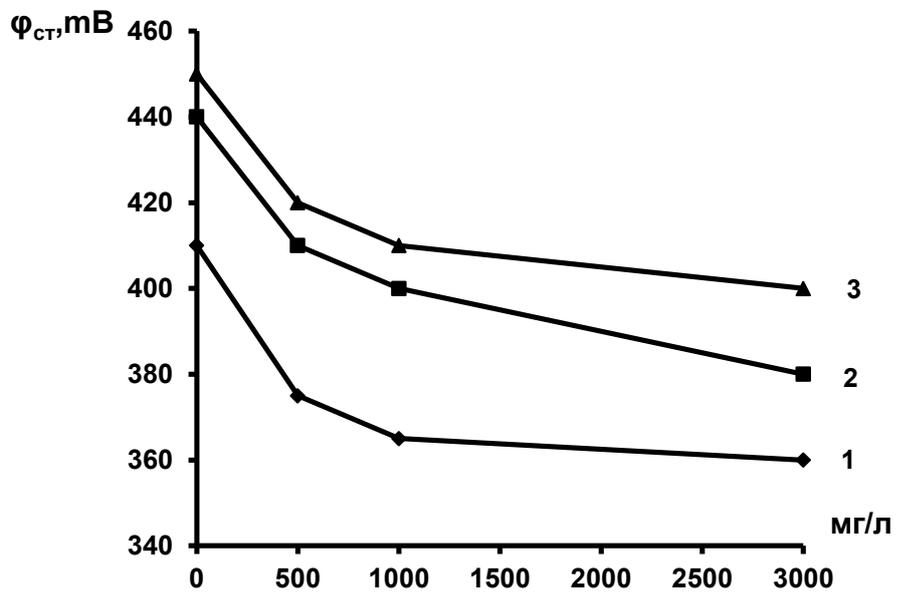


Рисунок 41 - Изменение потенциала растворения Ст.3 в 20 % H₂SO₄ в зависимости от концентрации ВЭТ. Кривые относятся к температурам: 1-20; 2- 60; 3- 80 °С.

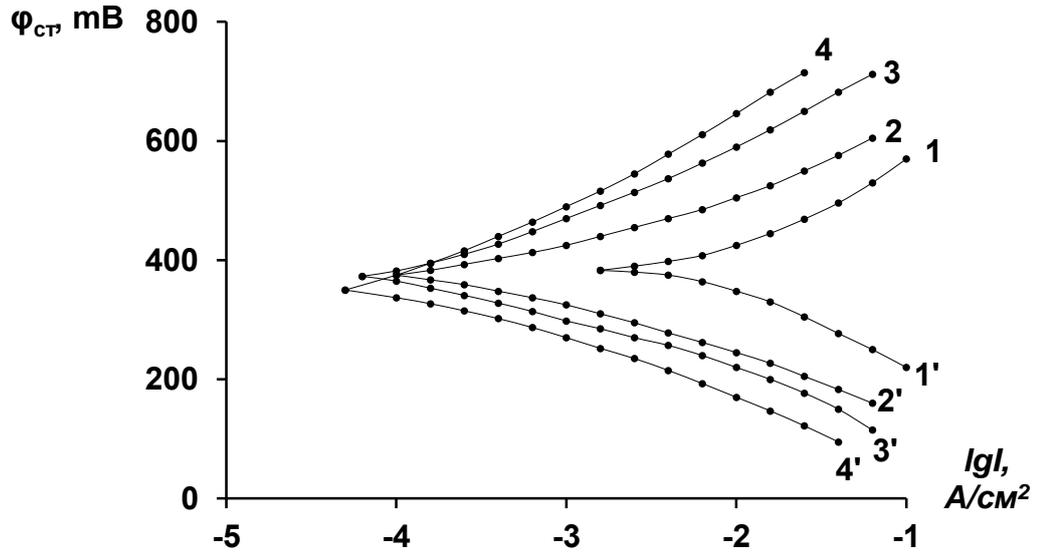


Рисунок 42- Катодные и анодные поляризационные кривые Ст. 3, полученные в 15 % растворе соляной кислоты при температуре 20 °С: 0-0* - без и с добавлением ВЭТ при концентрациях: 1- 1* - 500 мг/л; 2-2* - 1000 мг/л; 3-3* - 3000 мг/л.

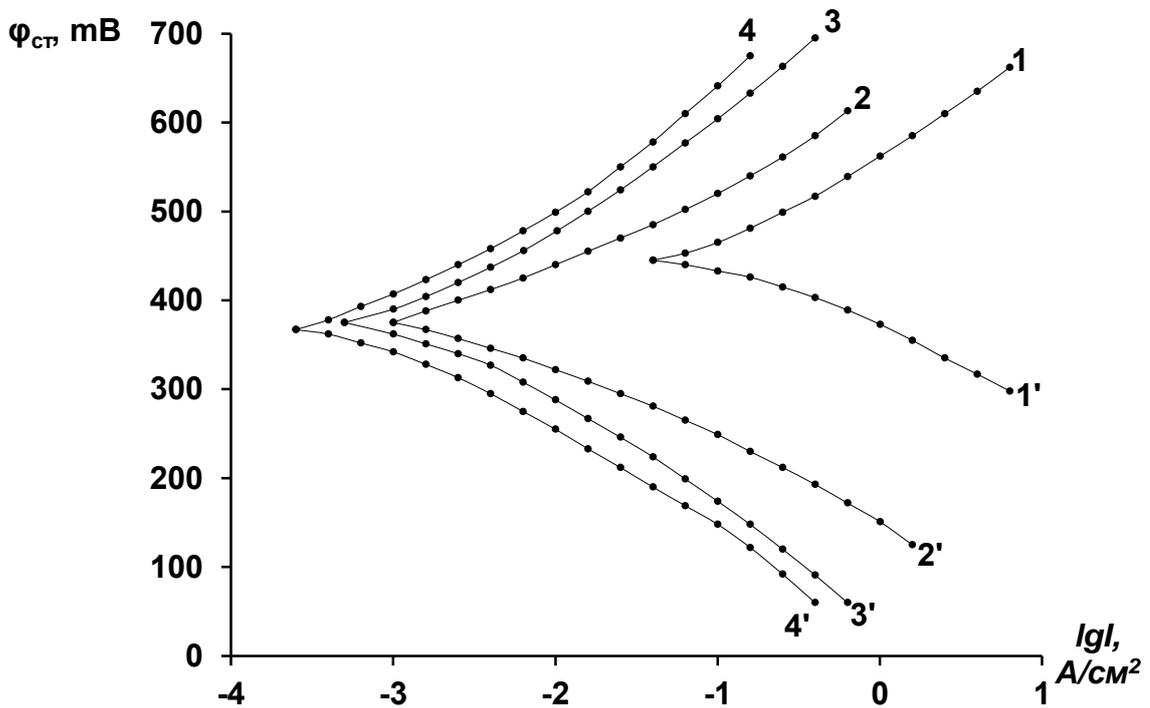


Рисунок 43 - Катодные и анодные поляризационные кривые Ст. 3, полученные в 15 % растворе соляной кислоты при температуре 60 °С : 0-0* - без и с добавлением ВЭТ при концентрациях: 1-1* - 500 мг/л; 2-2* - 1000 мг/л; 3-3* -3000 мг/л.

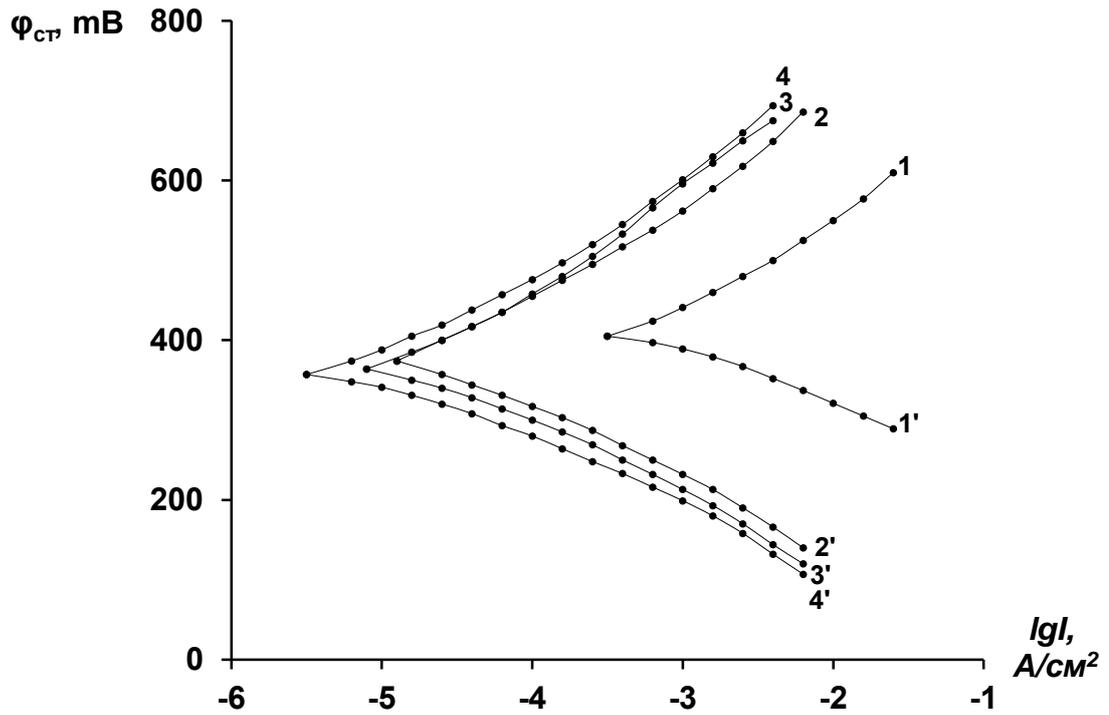


Рисунок 44 - Катодные и анодные поляризационные кривые Ст. 3, полученные в 20 % растворе серной кислоты при температуре 20 °С: 0-0* - без и с добавлением ВЭТ при концентрациях: 1-1* - 500 мг/л; 2-2* - 1000 мг/л; 3-3* - 3000 мг/л.

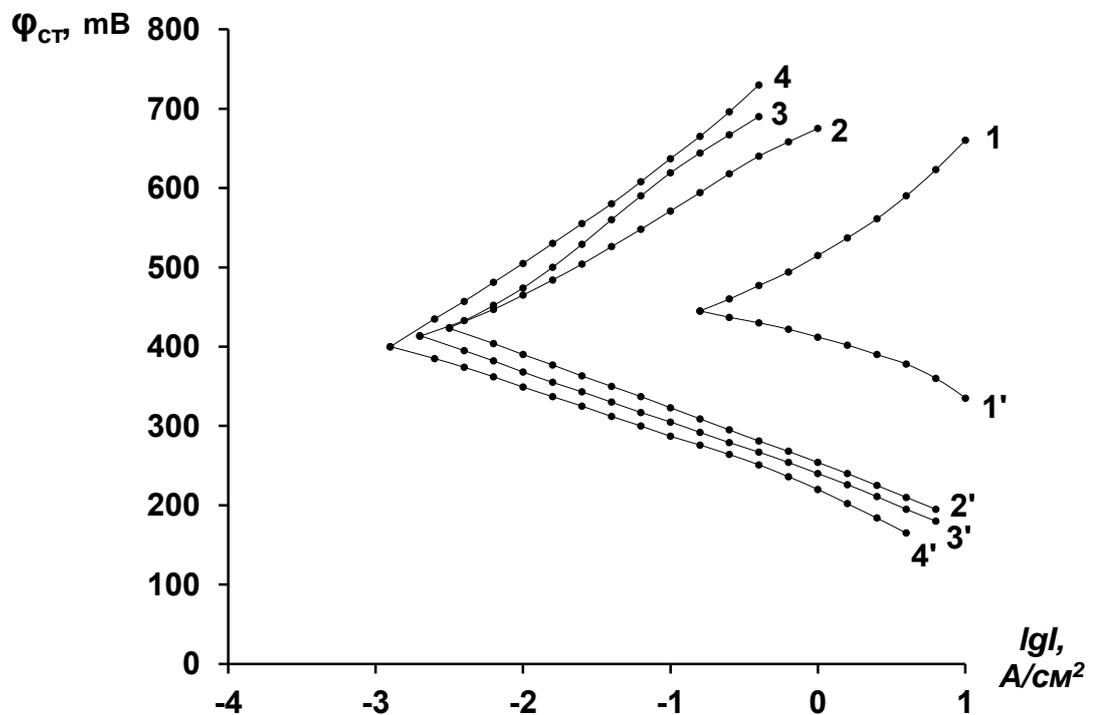


Рисунок 45 - Катодные и анодные поляризационные кривые Ст. 3, полученные в 20 % растворе серной кислоты при температуре 80 °С: 0-0* - без и с добавлением ВЭТ при концентрациях: 1-1* - 500 мг/л; 2-2* - 1000 мг/л; 3-3* - 3000 мг/л.

Из рисунков 40 и 41 видно, что поляризационные кривые (рис. 42-45), полученные для Ст. 3 в HCl и H₂SO₄ практически одинаковы, ВЭТ влияет на анодное растворение металла также, как на катодное восстановление ионов H⁺.

Незначительное облагораживание стационарного потенциала ($\varphi_{ст}$) при добавлении ВЭТ (до 70 мВ) 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 объяснён явлением конкурирующей адсорбции органических катионов на поверхности металла. Этим может быть объяснена и более высокая его эффективность в 20 % H₂SO₄ по сравнению с 15 % HCl. Из всего вышеизложенного можно сделать следующее заключение: ВЭТ, адсорбируясь на поверхности металла, образует прочную защитную пленку, препятствующую протеканию электродных процессов [167, 168].

3.6. Опытные испытания ВЭТ на месторождении Шаамбары

Для получения ВЭТ была смонтирована установка (рисунок 47), состоящая из емкости (1), куда засыпались 2 м³ (700 кг) ОТП и заливалась порциями 3,5 м³ горячая пресная вода. При непрерывном перемешивании из ёмкости (1) с помощью насоса экстракт подается в ёмкость (2) для хранения. Настаивание производилось в течение суток при периодическом перемешивании раствора. Отстоявшийся настой отсасывали насосом в ёмкость (2).

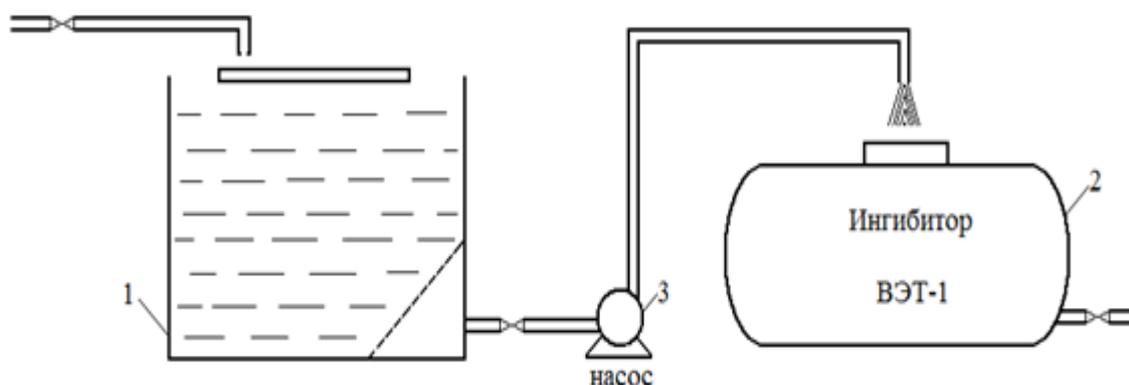


Рисунок 46 – Принципиальная технологическая схема приготовления ВЭТ.

Готовый экстракт содержит до 10 % активного вещества. Подача ВЭТ производится совместно с диссолваном (деэмульгатором) до установки подготовки нефти.

На рисунке 47 приведена технологическая схема подачи ВЭТ в ССПН участка Шаамбары. Температура ВЭТ составляла 65-70 °С. Обводнённость сырой нефти, поступающей на подготовку, составляла 96 %. Определение скорости коррозии до и после ингибирования производилось с использованием образцов свидетелей из Ст. 3, размером 5x20x40 мм, которые закреплялись на участке подготовки нефти и воды на 7, 14 и 28 суток. При испытаниях использовали не менее трёх образцов. Величина скорости коррозии и эффективность действия ВЭТ оценивалась по изменению массы образцов.

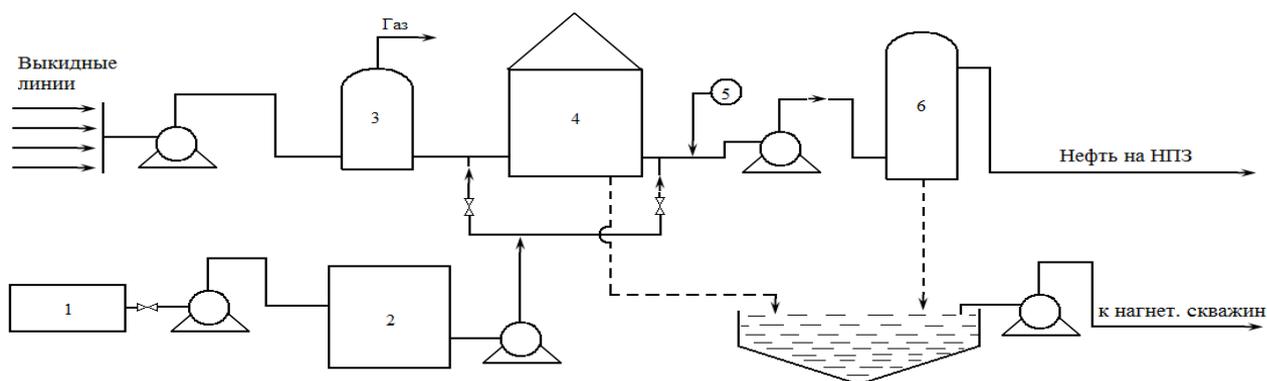


Рисунок 47 - Принципиальная технологическая схема подачи ВЭТ в систему подготовки нефти на участке Шаамбары. 1 - ёмкость (5 м³) для приготовления ВЭТ, 2 - ёмкость для хранения готового ВЭТ, 3 - сепаратор, 4 - участковый резервуар, 5 - подача деэмульгатора, 6 - УДО, 7 - отстойник.

В таблице 24 показаны величины скорости коррозии Ст.3 в сточных водах без и в присутствии ВЭТ. Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что скорость коррозии Ст. 3 в воде без ВЭТ в начальный период растёт и через 168 часов достигает 1,97-2,11 г/м²·час, а затем, через 336 часов снижается до 1,76-1,62 г/м²·час и не изменяется в течение 672 часов. Образцы имеют глубокие язвы и питтинги.

По образцам было видно, что совместное присутствие в среде сероводорода

и кислорода резко ускоряет разрушение углеродистой стали из-за возникновения на её поверхности активно действующих микропор. 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.

Таблица 24

Результаты опытных испытаний ВЭТ в УПН месторождения Шаамбары

№ п/п	Место установки	Время τ , час	Масса образца до испытаний, m_1 , г	Масса образца после испытания, m_2 , г	Потеря массы образца Δm , г	Скорость коррозии (К), $г/м^2 \cdot час$	Защитный эффект, (Z) в %
1	Установка подготовки нефти и воды (до ингибирования)	168	24,5848 22,5239	23,7338 21,7878	0,8310 0,7361	2,110 1,970	-
2	"-	336	26,7563 27,1120 25,3516	25,3524 25,7200 24,1410	1,3969 1,3920 1,2106	1,760 1,700 1,620	-
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
5	"-	336	29,5246 29,0425 28,3172	29,5095 29,0315 28,2992	0,0151 0,0110 0,0180	0,022 0,015 0,023	98,8
6	"-	672	27,6263 21,9730	27,6143 21,9600	0,0120 0,0130	0,007 0,008	99,4

Закачку ВЭТ начинали с дозы, обеспечивающей концентрацию, равную 250 г/м^3 , и эту дозу поддерживали в течение 168 ч. В этом промежутке времени защитное действие ВЭТ достигало 98,8 %. В последующие 504 часа доза ВЭТ составляла 100 г/м^3 , а защитный эффект через 672 часа - 99,4 %. При этом, скорость коррозии после 336 часов составляет 0,02, а через 672 часа - 0,008

г/м²·час.

Осмотр образцов-свидетелей после ингибирования показал, что на поверхности их создается устойчивая защитная плёнка, отсутствуют язвы и питтинги.

Таким образом, результаты опытно-промышленных испытаний подтверждают данные стендовых испытаний и возможность применения водного экстракта отходов табачного производства (ВЭТ) - как ингибитора коррозии, обеспечивающего высокую степень защиты (не менее 98 %) в сточных водах, содержащих O₂ и H₂S [169, 170].

3.7. Результаты расчёта ожидаемого экономического эффекта от внедрения ингибитора комплексного действия ВЭТ для защиты оборудования от коррозии и солеотложений по результатам опытных испытаний в УПН месторождения Шаамбары

Показатели	Базовый вариант	Новый вариант
Протяженность трубопроводов, км	15,68	
Число насосов, шт.	2	
Число резервуаров, шт.	4	
Число установок СП-1000, шт	1	
Стоимость 1т ОТП, у.е.	-	100
Эксплуатационные расходы, у.е.	92127	43585
Годовой экономический эффект тыс, у.е.	-	48,298

Расчет ожидаемой экономической эффективности от внедрения ингибитора коррозии металла комплексного действия ВЭТ на месторождении Шаамбары приведено в приложении 2.

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 водозэкстрактивных 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.

СПИСОК**сокращений, принятых в диссертации**

АСПВ	- асфальтено-смолисто-парафинистые вещества
ВЭТ	- водный экстракт табака
ВЭПГ	- водная вытяжка плодов дерева Гледичии
ВЭХ	- водная вытяжка хлопковых растений
ВКК	- виннокаменная кислота
В/Г	- водогипсовые отношения
В/Ц	- водоцементные отношения
в.р.	- водорастворимый
ДГС	- дисперсные гетерогенные системы
ИК	- инфракрасный
ИСБ-1 (НТФ)	- нитрилтриметилфосфоновая кислота
к.с.	- конец схватывания
м/р	- месторождение
НКТ	- насосно-компрессорные трубы
НГДУ	- нефтегазодобывающие управления
н.р.	- нефтерастворимый
н.с.	- начало схватывания
ОЩЦ	- облегченный шлаковый цемент
ОТП	- отходы табачного производства
ПАВ	- поверхностно-активные вещества
ПК	- поляризационные кривые
п.с.	- период схватывания
Ст.3	- сталь марки 3
скв.	- скважина
СВК	- синтетическая винная кислота
ССПН	- система сбора и подготовки нефти
УПН	- установка подготовки нефти
УЩЦ	- утяжеленный шлаковый цемент
СЭЗ	- свободной экономической зоны

ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 1221941 СССР, МКИ С 23 F 11/04. Ингибитор коррозии металла комплексного действия / Р. Усманов, И.Н. Ягофороф, К.Р. Коновалова, К.Н. Худоиёв (СССР) -№3785779/22-02; заявл. 20.08.84; опубл. 01.12.85, ДСП.
2. Булатов, А.И. Промывочные и тампонажные растворы (физико-химия и основы применения) / А.И. Булатов. -Киев: Техника, 1974. - 232 с.
3. Булатов, А.И. Известково-глинистые растворы для цементирования глубоких скважин / А.И.Булатов, И.А. Карпанов // Бурение. – 1963. -№ 4. – С. 280-282.
4. Баранов, В.С. Глинистые растворы для бурения скважин в осложненных условиях / В.С. Баранов. - М.: Гостоптехиздат, 1955. -212 с.
5. Рахимбаев, Ш.М. Применение триоксиглутаровой кислоты в качестве замедлителя схватывания цементных растворов при высоких температурах в скважинах / Ш.М. Рахимбаев, С.М. Баш // Бурение. – 1970. -№ 5. –С. 450-453.
6. А. с. 268959 СССР, МКИ Е 21 В 33/138. Способ понижения водоотдачи и замедления схватывания тампонажных цементных растворов / Э.Г. Кистер и др. (СССР) - № 3375604/22-03; заявл. 31.12.69; опубл. 01.04.70. Бюл. № 14.
7. Промывочные жидкости и тампонажные растворы / А.И. Булатов, Н.Н. Круглицкий, Н.А. Мариампольский [и др.]. - Киев: Техника, 1974. - 232 с.
8. Forsen, L. The chemistry of Retarders and Accolerators, Proceeding of the Symposium on the Chemistry of Cement / L. Forsen. -Stokholm, 1938.
9. Мариампольский, Н.А. Опыт применения промывочных растворов на нефтяной основе ННТ / Н.А. Мариампольский, А.Н. Яров // Нефтепромысловое дело. – 1957. -№3. –С.205-206.
10. Мариампольский, Н.А. О механизме процесса замедления схватывания тампонажных цементов: сб. науч. тр. / Труды ВНИИБТ. - Вып.19. - М.: Недра, 1968. -137 с.
11. Астафьев, П.И. Особенности бурения скважин в Приуралье / П.И. Астафьев. - М.: Недра, 1970. -152 с.

12. Мнацаканов, А. В. Опыт применения пластифицирующих добавок при цементировании скважин / А.В. Мнацаканов // Бурение. – 1965. –№10. –С. 213-214.
13. Рахимкулов, Р.Ш. Некоторые вопросы реологии цементных растворов применительно к цементированию нефтяных и газовых скважин в условиях Башкирии: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Р.Ш. Рахимкулов. -М., 1965. - 22 с.
14. Ахунов, С.М. Исследование процессов технологии цементирования скважин (на примере западных и северо-западных нефтяных месторождений Башкирии): автореф. дис. ... канд. техн. наук / С.М. Ахунов. –Уфа, 1968. -21 с.
15. Мариампольский, Н.А. Промывка скважин и промывочные растворы / Н.А. Мариампольский. –Пермь: изд-во ППИ, 1969. -154 с.
16. А. с. 1006721 СССР, МКИ Е 21 В 33/138. Наполнитель тампонажного раствора / И.В. Царев, Б.П. Исаев, А.Ю. Глюдзик, В.Ф. Варганова, Б.М. Курочкин, Б.Ш. Лернер, П.И. Шарко, П.Н. Драцкии, А.С. Богаченко, И.А. Чевганюк, А.П. Садчиков, П.А. Петров (СССР) - №3375603/22-03; заявл. 31.12.81; опубл. 01.04.83. Бюл. №11.
17. Cowan, Jack C. Композиция рабочей жидкости для проведения ремонтных работ в скважине. Well working compositions, method of decreasing the seepage loss from such compositions, and additive therefor. / Jack C. Cowan, T. Thrash, Jerry R. Rayborn. - Venture Chemicals, Inc.
18. А. с. 1221321 СССР, МКИ Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор. ВНИИ по креплению скважин и буровым растворам / А.И. Булатов, Н.А. Мариампольский, Л.И. Рябова, А.А. Аракелян, В.А. Войтович, С.Е. Додонова (СССР) - №3775982/22-03; заявл. 12.07.84; опубл. 11.09.86. Бюл. №12.
19. А. с. 1126590 СССР, МКИ С 09 К 7/02. Добавка к глинистым буровым растворам. Всесоюзный научно-исследовательский геолого-разведочный нефтяной институт, Ленинградская лесотехническая академия, ПО Соломбальский целлюлозо-бумажный комбинат / В.С. Войтенко, В.Б. Некрасова, Э.Л. Никитинский, В.Н. Пономарев, Л.М. Софрыгина, А.А.

- Сажинов, В.Д. Тур, А.Ф. Усынин (СССР) - №3621257/23-03; заяв. 08.07.83; опубл. 11.08.84. Бюл. №44.
20. Пат. 4462837 США, МКИС 04 В 7/353. Cement composition and method of cement casing in a well. Gulf Oil Corp / Baker Wilford S., Harrison James J. (США). - №466551; заявл. 15.02.83; опубл. 31.07.84; НКИ 106/93.
21. Пат. 4462836 США, МКИС 04 В 7/352. Cement composition and method of cement casing in a well. Gulf Oil Corp / Baker Wilford S., Harrison James J. (США). - №466550; заявл. 15.02.83; опубл. 31.07.84; НКИ 106/92.
22. Montdomery, Phil. Oil well cementing practices a materials / Phil. Montdomery, Smith Durght K. - Petrol. Eng. - June, 1961.
23. Garcia, A. Problemes de bone proses par les hautes temperatures / A. Garcia, I. P. Messines. - Fluidesforage, Paris, 1968.
24. А. с. 1125227 СССР, МКИ С 09 К 7. Буровой раствор. ВНИИ по креплению скважин и буровым растворам / Л.П. Вахрушев, Н.Т. Рудь, В.И. Матыцин, Н.Н. Хин (СССР) - № 3548391/22-03; заявл. 28.01.83; опубл. 08.10.84. Бюл. №43.
25. А. с. 1063984 СССР, МКИ Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор для «горячих» скважин. Коми, Филиал ВНИИ природных газов / О.А. Морозов, Н.М. Воробьев, Г.А. Резчиков, С.С. Сметанина, Е.В. Чупров (СССР) - №3492634/22-03; заявл. 16.07.82; опубл. 28.05.83. Бюл. №48.
26. А. с. 977473 СССР, МКИ С 09 К 7/04. Реагент для обработки глинистых буровых растворов / И.Ю. Харив (СССР) - № 3283975/23-03; заявл. 29.04.81; опубл. 14.06.82. Бюл. №44.
27. А. с. 1046479 СССР, МКИ Е 21 В 33/138. Тампонажный материал. ВНИИ по креплению скважин и буровым растворам / О.П. Гень (СССР) - №3455287/22-03; заявл. 22.06.82; опубл. 14.07.83. Бюл. №37.
28. Пат. 4455240 США, МКИ С 09 К 7/02. Применение амфолитных полимеров для регулирования фильтрации буровых растворов. Ampholytic polymers for use an filtration control aids in drilling muds / Costello Christine A. (США); Calgon Corp (США) - №331101; заявл. 15.12.81; опубл. 19.6.84; НКИ 252/8. -5

- с.
29. А. с. 933946 СССР, МКИ Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор / Ф.И. Позов (СССР) - №2978118/22-03; заявл. 18.08.80; опубл. 07.06.82. Бюл. №44.
 30. А. с. 933945 СССР, МКИ Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор. ВНИИ по креплению скважин и буровым растворами / А.И. Булатов, Р.И. Федосов, В.Д. Антонов, В.Т. Филиппов, С.В. Трусков (СССР) - № 2967827/22-03; заявл. 28.07.81; опубл. 12.10.82. Бюл. №21.
 31. А. с. 1137183 СССР, МКИ Е 21В 33/138. Способ приготовления тампонажного раствора. Среднеазиатский научно-исследовательский и проектный институт нефтяной промышленности (СредазНИПИнефть) / Н.М. Хасанов, А.Н. Курбанов, С.М. Ваш (СССР) - № 3465598/22-03; заявл. 05.07.82; опубл. 05.09.85. Бюл. №4.
 32. Bensted, J. Определение времени затвердевания цемента класса G для нефтяных скважин. Indagine sul tempo di ispessimento del cemento per pozzi petroliferi classe G. Thickening time investigation of class g oilwell cement / J. Bensted // Cemento. -1985. -Т.82. -№1. -С.27-40.
 33. А. с. 1046478 СССР, МКИ Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор. Полтавское отделение Украинского научно-исследовательского геолого-разведывательного института / И.Г. Верещака, З.А. Балицкая, А.С. Серяков, С.Г. Михаиленко, Е.В. Бабушкина, О.Н. Вербицкий, Ф.В. Корняга, В.И. Тимошенко (СССР) - №3452939/22-03; заявл. 14.04.82; опубл. 16.03.83. Бюл. №37.
 34. Пат. 4457853 США, МКИ С 09 К 7/02. Стабилизаторы буровых растворов и способы их приготовления. Oil Well drilling clay conditioners and method of their preparation. Reed Lignin Inc / Detroit William J. (США) - №372141; заявл. 27.04.82; опубл. 03.07.84; НКИ 252/8,5 А.
 35. А. с. 1051105 СССР, МКИ С 09 К 06. Смазочная добавка для не минерализованных глинистых буровых растворов. Грозненский нефтяной институт / М.Д. Ялунин, С.А. Посташ, Ф.И. Шеикин, Т.Д. Дзугкоев, Н.Я. Берко, А.И. Бутин, В.А. Вопияков (СССР) - №3222650/23-03; заявл. 17.12.80;

- опубл. 11.02.83. Бюл. №40.
36. Пат. 4447339 США, МКИ С 09 К 7/02. Добавки для кондиционирования бурового раствора и способ их приготовления. Oil well drilling clay conditioners and method of their preparation. Reed Lignin, Inc / Detroit William J. (США) - №277714; заявл. 26.06.81; опубл. 08.05.84; НКИ252/8.5 А.
37. А. с. 927969 СССР, МКИ Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор для цементирования скважин с низкой температурой. Сибирский НИИ нефтяной промышленности / В.А. Прасолов, П.Н. Григорьев, С.И. Алчина, В.П. Ерохин, В.И. Батулин, Г.И. Шилова (СССР) - № 2763733/22-03; заявл. 14.05.79; опубл. 15.05.82. Бюл. №4.
38. А. с. 1039950 СССР, МКИ С 09 К 7/02. Способ получения реагента для буровых глинистых растворов. Пермский филиал ВНИИ целлюлозно-бумажной промышленности / Р.А. Любавская, Р.Г. Гимашева, Г.Я. Дедусенко, А.С. Утробин (СССР) - №3427893/23-03; заявл. 23.04.82; опубл. 14.05.83. Бюл. №33.
39. А. с. 990789 СССР, МКИ С 09 К 7/02. Реагент для обработки глинистых буровых растворов / И.Ю. Харив, М.И. Лысый, Л.И. Сивец (СССР) - №294442/23-03; заявл. 19.06.81; опубл. 03.02.83. Бюл. №3.
40. Лимановский, В.М. Исследование влияния комплексонов на набухание и диспергирование глинистых пород. «Растворы и технологические промывки скважин» / В.М. Лимановский, Н.А. Масюкова. -Краснодар, 1984. -С.82-86.
41. А. с. 905434 СССР, МКИ Е 21 В 33/138. Тампонажная смесь для цементирования нефтяных и газовых скважин / Л.Т. Дытюк, Н.М. Дятлов, Р.П. Ластовский, В.Б. Разумов, Г.Ф. Ярошенко, В.П. Крылов, В.С. Петров, Р.Х. Самакаев, А.М. Селиханович (СССР) - №2926248/22-05; заявл. 16.05.80; опубл. 17.01.82. Бюл. №6.
42. А. с. 939729 СССР, МКИ Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор для цементирования газовых и нефтяных скважин и способ его приготовления Волго-Уральский научно-исследовательский и проектный институт по добыче и переработке сероводородсодержащих газов / А.П. Тарнавский, П.Ф.

- Цыцымушкин, В.П. Авилов, В.О. Данюшевский, А.А. Михайленко, Б.П. Ситков, А.М. Селиханович, С.П. Горонович (СССР) - №3005456/22-03; заявл. 10.10.80; опубл. 02.03.82. Бюл. №24.
43. А. с. 926239 СССР, МКИ К 21 В 33/138. Тампонажная смесь для приготовления тампонажного раствора для глубоких высокотемпературных скважин / Г. Какаджанов, К.П. Карпенко, С.Т. Колосай, А.А. Арамян (СССР) - №2141218/22-43; заявл. 04.06.75; опубл. 14.05.82. Бюл. №17.
44. А. с. 1033710 СССР, МКИ Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор для цементирования V нефтяных и газовых скважин. Центральная научно-исследовательская лаборатория ПО Оренбургнефть / В.С. Петров, А.М. Селиханович, В.Г. Семенов, З.П. Матвеева, Л.Т. Дытюк, Н.М. Дятлова, Р.Х. Самакаев (СССР) - №3421949/22-03; заявл. 12.04.82; опубл. 27.05.83. Бюл. №29.
45. Sikorski, Charles F. Polyphosphate drilling-mud thinners deserve second look / Charles F. Sikorski, Donald J. Weintritt // Oil and Gas J. -1983. -Т.81. -№27. – С.71-78.
46. Кеворков, С.А. Изучение сравнительной разжижающей активности соединений сахарных кислот в буровых и тампонажных растворах: ВНИИ по креплению скважин и буровым растворам / С.А. Кеворков, В. К. Коновалов, Н.В. Кошелева. -Краснодар, 1982. -С. 9.
47. Исследование состава разжижителей буровых растворов, получаемых окислением глюкозы хроматом и бихроматом калия. «Растворы и технологические промывки скважин» / В.К. Коновалов, С.А. Кеворков, Н.В. Кошелева, А.С. Галиенко. -Краснодар, 1984. –С. 31-38.
48. Пат. 4404108 США, МКИ С 09 К 7/02. Additive for drilling fluids / Cates Allen E. (США) - №300299; заявл. 08.09.81; опубл. 13.09.83; НК 252/8.5 А.
49. Волок, В. Реагент на основе смоло-древесной пыли / В. Волок, В. Гулейчук, Б. Емчук // Нефтяник. – 1983. - №11. –С. 9-10.
50. Непомнящий, А.С. Исследование ингибирующих свойств смоло-эмульсионных буровых растворов. «Промывка скважин» / А.С. Непомнящий.

- Краснодар, 1983. -С.29-33.
51. К оценке пластифицирующей способности ПАВ в бетонной смеси / Г.Д. Дибров [и др.] // Известия Вузов. Сер. Строительство и архитектура. -1985. - Вып.3. -С.65-68.
 52. Формирование структуры цементного камня в присутствии добавок суперпластификаторов / В.М. Колбасов [и др.]: Тр. НИИцемента. - М., 1983. -Вып.77. - С.47-53.
 53. Демченко, П.А. Научные основы составления композиции поверхностно-активных материалов / П.А. Демченко // Журнал Всесоюзного общества им.Д.И.Менделеева. - 1966. - Т.ХІ. -№4. -С.381-387.
 54. Шенфельд, Н. Неионогенные моющие средства. Продукты присоединения окиси этилена / Н. Шенфельд. - М.: Химия, 1965. - С.487.
 55. Гидратация и твердение шлакопортландцемента в присутствии сернокислых солей алкилимидазелина. Гидратация и твердение вяжущих / Г.Д. Дибров [и др.]: Тезисы докладов и сообщений IV Всесоюзного совещания. -Львов, 1981. -С.216.
 56. Пат. 4447339 США, МКИ С 09 К 7/02. Добавки для кондиционирования бурового раствора и способ их приготовления. Oil well drilling clay conditioners and method of their preparation. Reed Lignin, Inc / Detroit William J. (США) - №277714; заявл. 26.06.81; опубл. 08.05.84; НКІ252/8.5 А.
 57. Батраков, В.Г. Применение суперпластификаторов в бетоне: Обзорная информация / В.Г. Батраков, Ф.М. Иванов // ВНИИС. Сер. Производство строительных материалов». -1982. -Вып.20.
 58. Панов, А.М. Дисперсно-армированные тампонажные растворы на основе пластифицированного цемента: Реферат информ. газовой промышленности / А.М. Панов, Н.М. Хасанов, А.Н. Курбанов // ВНИИЭгазпром. Сер. Бурение газовых и морских нефтяных скважин. -1983. -Вып.6. -С.21-24.
 59. Баш, С.М. Действие органических веществ на срок схватывания портландцемента / С.М. Баш, Ш.М. Рахимбаев // Нефтяное хозяйство. - 1969. - №1. -С.19-24.

60. Баш, С.М. Воздействие добавок на схватывание тампонажных цемента / С.М. Баш, Ш.М. Рахимбаев // Цемент. -1973. -№11. -С.16-17.
61. Гиматудинов, Ш.К. Физика нефтяного и газового пласта / Ш.К. Гиматудинов. -М.: Недра, 1971. -309 с.
62. Баймухаметов, К.С. Влияние неоднородности пластов на выработку запасов нефти / К.С. Баймухаметов, Э.М. Тимашев // Нефтегазовая геология и геофизика. - 1981. -С.21-24.
63. РД 39-0147035-209-87. Методическое руководство по определению технологической эффективности гидродинамических методов повышения нефтеотдачи пластов. – М., 1987. -52 с.
64. РД 39-9-1069-84. Методическое руководство по определению начальных извлекаемых запасов нефти в замках, находящихся в поздней стадии разработки (при водонапорном режиме). - М., 1984. -58 с.
65. Проблемы реологии нефти и повышение нефтеотдачи / В.В. Девликамов, Ю.В. Зайгман, М.М. Кабиров [и др.] // РНТС Нефтепромысловое дело. -М.: ВНИИСЭНГ. -1983. -Вып.12. -С.27.
66. Тенденции в развитии методов повышения нефтеотдачи пластов / М.Л. Сургучнев, С.А. Жданов, В.Е. Кашавцев, Г.С. Малютина // РНТС Нефтепромысловое дело. -М.: ВНИИСЭНГ. -1980. -Вып.7. -С.32.
67. Перспективы применения методов повышения нефтеотдачи пластов / М.Ф. Свищев, А.Н. Вашуркин, М.И. Пятков, А.С. Кувшинов // РНТС Нефтепромысловое дело. -М.: ВНИИСЭНГ. -1978. -Вып.9. -С.14.
68. Повышение охвата заводнением на Лебяковском месторождении / М.Э. Мирзоян [и др.] // РНТС Нефтепромысловое дело. -М.: ВНИОНГ. -1982. - Вып.7.
69. Использование гидратов природных и нефтяных газов для повышения нефтеотдачи пластов / А.И. Гриценко, А.Т. Горбунов, И.А. Галанин [и др.] // РНТС Нефтепромысловое дело. -М.: ВНИИСЭНГ. -1978. -Вып.11. -С.5.
70. Водный мицеллярный раствор на основе нейтрализованного кислого гудрона / М.Ф. Свищев, М.И. Пятков, Г.Б. Турбина, А.С. Касов // Нефтяная

- промышленность. Серия Нефтепромысловое дело. -М., 1983. Вып.1. –С.1-2.
71. Вашурлин, А.И., Исследование вытеснения нефти пеногенными ПАВ / А.И. Вашурлин, А.С. Касов // РНТС Нефтепромысловое дело. -М.: ВНИОНГ. - 1983. -№9.
72. Применение карбонизированной воды для увеличения нефтеотдачи / Т.А. Бабалян [и др.]. -М.: Недра, 1971.
73. Применение щелочного заводнения на Старогрозненском месторождении / Э.В. Соколовский [и др.] // РНТС Нефтепромысловое дело. -М.: ВНИОНГ. - 1982. -Вып.4.
74. Коцонис, А.Н. Современное состояние физико-химических методов увеличения нефтеотдачи пластов / А.Н. Коцонис, Т.С. Малютина // РНТС Нефтепромысловое дело. - 1982. -Вып.1.
75. Smeth, N.R. Development and field testing of large Volume round treatments for grass water channeling / N.R. Smeth, C.R. Fash, O.K. Wayner. -Petrol., Technol., Eng. -1964. -P.1015-1025.
76. А .с. №1295804, СССР, МКИЕ 21 В 43/22. Раствор для заводнения нефтяного пласта / Ш.Н. Алиев, К.Г. Газиев, А.А. Бадалов, А.А. Багиев, Э.А. Аскерова (СССР). -№3913441/22-03; заявл. 17.06.85; ДСП.
77. Головкин, С.Н. Применение отходов химических и нефтехимических предприятий для увеличения нефтеотдачи пластов / С.Н. Головкин, М.Ш. Вайсман // РНТС Нефтепромысловое дело. -М.: ВНИОНГ. -1980. -№9.
78. Бариз, В.И. Энергетический подход к оценке эффективности новых методов увеличения нефтеотдачи пластов (МИНГ им.И.М.Губкина) / В.И. Бариз. - Нефтяная и газовая промышленность: сборник.-М., 1990. -Вып.3. -С.41-46.
79. Горбунов, А.Т. Механизм повышения нефтеотдачи при внутрислоевом эмульгировании нефти (ВНИИ, 12.05.1984) / А.Т. Горбунов, В.И. Назаров, Б.Е. Кисиленко // Нефтяная промышленность. Серия Нефтепромысловое дело и транспорт нефти. -М., 1984. -Вып.8. –С.3-6.
80. Шарипов А.М. Методы воздействия на призабойную зону скважин (ВолгоУралНИПИгаз, Оренбурггаздобыча, 02.02.1983) / А.М. Шарипов, Х.Ш.

- Сабилов, А.Ф. Колесников // Газовая промышленность. -М., 1983. -Вып.2. – С.20-21.
81. А. с. 1403702 СССР, МКИ Е 21 В 43/27. Состав для обработки призабойной зоны пласта / А.М. Шарипов, Х.Ш. Сабилов, А.Г. Алиев, А.Р. Илясова, Ю.А. Дашков (СССР). -№3997768/23-03; заявл. 29.12.85; ДСП.
82. А. с. 775300 СССР, МКИ Е 21 В 43/27. Способ кислотной обработки пласта / В.В. Желтоухов, Ф.С. Абдулин, Л.Ф. Петряшин (СССР). -№2751077/22-03; заявл. 19.03.79; опубл. 30.10.80. Бюл. №40.
83. А. с. 939738 СССР, МКИ Е 21 В 43/27. Состав для обработки пласта / А.И. Камисаров (СССР). -№3221597/22-03; заявл. 17.12.80; опубл. 30.06.82. Бюл. №24.
84. А. с. 1383887 СССР, МКИ Е 21 В 43/27. Состав для кислотной обработки призабойной зоны пласта / А.В. Маляренко, Н.Е. Неретина, Р.Ш. Каюмов, В.Г. Денисов, А.И. Козюберда, В.Г. Золотов (СССР). -№4086225/22-02; заявл. 12.05.86; ДСП.
85. А. с. 956767 СССР, МКИ Е 21 В 43/27. Способ обработки призабойной зоны карбонатного пласта / А.Т. Дытюк, А.В. Барсуков, Р.Х. Самакаев, Н.М. Дятлова, Г.Ф. Ярошенко, Н.В. Циркульникова, В.И. Гусев (СССР). - №2960741/22-03; заявл. 11.07.80; опубл. 07.09.82. Бюл. №33.
86. А. с. 977734 СССР, МКИ Е 21 В 43/27. Способ обработки призабойной зоны карбонатного пласта / А.Т. Дытюк, А.В. Барсуков, Р.Х. Самакаев, О.А. Брагина, А.В. Калабина (СССР). -№ 263499/22-03; заявл. 02.02.81; опубл. 30.11.82. Бюл. №44.
87. Вещезеров, В.И. Причины отложения неорганических солей при добыче нефти / В.И. Вещезеров // Нефтепромысловое дело. -1978. -№11. -С.17.
88. Люшин, С.Ф. Оценка методик расчета склонности вод к отложению гипса при добыче нефти (БашНИПИнефть, 10.03.1983) / С.Ф. Люшин, Г.В. Галева, А.А. Глазков // Нефтяная промышленность. Серия Нефтепромысловое дело. - М., 1983. -Вып.6. –С.8-10.
89. Исаев, М.Г. Об отложении гипса в нефтяных пластах (ПремНИПИнефть,

- 16.04.1980) / М.Г. Исаев, Е.М. Гнеев, Л.Б. Лялина // Нефтяная промышленность. Серия Нефтепромысловое дело. -М., 1989. -Вып. 8. -С.14-16.
90. Никитин, Ю.М. Стабильность пластовых вод / Ю.М. Никитин, Н.Ф. Мелешко, А.Г. Соколов. -В кн.: «Обезвоживание нефти и очистка сточных вод». -М.: Недра, 1971. -С.45.
91. Еков, А.А. Синергетические смеси на основе полиарилатов и конденсированных фосфатов для предотвращения отложений солей в нефтепромысловом оборудовании (ВНИИСПТнефть, 14.03.1983) / А.А. Еков, В.А. Панов // Нефтяная промышленность. Серия Нефтепромысловое дело. -М., 1983. -Вып.6. -С.12-13.
92. Лялина, Л.Б. О возможности применения комплексона ДПФ-1 в качестве ингибитора гипсовых отложений (ПремНИПИнефть, 12.11.1982) / Л.Б. Лялина, Т.В. Крашенинникова // Нефтяная промышленность. Серия Нефтепромысловое дело. -М., 1983. -Вып.2. -С.16-17.
93. Определение дозировки ингибиторов солеотложения (ПО Нижневартовскнефтегаз) / Ф.Н. Марычев, В.К. Ким, В.А. Коваль, В.Н. Сергеев // Нефтяная промышленность. Серия Нефтепромысловое дело и транспорт нефти. -М., 1984. -Вып.5. -С.13-14.
94. А. с. 1243242 СССР, МКИ С 23 F 11/10. Раствор для защиты металлов от коррозии и солеотложения (его варианты) / Г.Г. Валиев, В.М. Аббосов, М.А. Субботин, Л.М. Мир-Гашимова, Р.С. Магаррамов, Э.А. Тихонов, Т.Х. Манахова, Б.М. Керимов, М.Ю. Алахвердиева, М.И. Гайдаров, Э.А. Богомолова, М.Ф. Мамедов (СССР). -№3733537/22-02; заявл. 26.04.84; ДСП.
95. Lahodny-Sarc, O. Механизмы коррозии и защиты при добыче нефти и газа в условиях выраженной агрессивной среды. Mehanizmi korozije i zastite pri dobivanju nafte i plina u izrazito agresivnoj sredini / O. Lahodny-Sarc // Nafta (SERJ). -1984. 35. -№2. -P.95-103.
96. Голубев, В.К. Защита от коррозии НКТ. «Эксплуатация месторождения сероводородсодержащих газов» / В.К. Голубев. - М., 1980. -С.88-94.

97. Перейма, А.А. Пути предотвращения сероводородной коррозии в целях повышения надежности и долговечности скважин: Обзорная информация ВНИИЭОП и технико-экономической информации в газовой промышленности / А.А. Перейма, Ю.И. Петраков // Коррозия и защита сооружений в газовой промышленности. -1988. -№3. -С.1-17.
98. Samuels, Alvin. Питтинговая коррозия и борьба с ней. Localized corrosion in the pits./ Samuels Alvin // Drilling. -1984. 45. -№12. -Р.53, 55-56, 58, 60.
99. Garber, J.D. Воздействие кислой среды на трубы из сплавов. How High-alloy tubulars react in acidizing environments / J. D. Garber, M. Kantour // Petrol. Eng. -1984. -V.56. -№8. -С.60.
100. Вловин, В.Б. Оценка стойкости к сульфидному растрескиванию образцов опытных труб / В.Б. Вловин, А.Г. Дорофеев, В.А. Ноздрачев // ЭИ. Серия Коррозия и защита окружающей среды. - М.: ВНИИОЭНГ. -1985. -№2.
101. Коррозия и защита оборудования скважин, выходящих из бурения / А.А. Кутовая, З.П. Обухова, А.Ф. Романенко, Н.Е. Кирильченко // НТИ. Серия Нефтегазовая геология, геофизика и бурение. - М.: ВНИИОЭНГ. -1985. -№12.
102. Staszewski, R. Кислотное загрязнение природного газа при бурении и эксплуатации газовых скважин / R. Staszewski, T. Wagner-Stazewska, A. Kulczycki // Nafta (PRL). -1987. -V.43. -№12. -Р.325-331.
103. Глазов, Г.П. Прогнозирование коррозии подземных газонефтепроводов / Г.П. Глазов, В.И. Рыжков // Всесоюзное совещание «Защита от коррозии нефтегазового оборудования в процессе строительства предприятий нефтяной и газовой промышленности: Тезисы докладов. -М., пос. Красный Курган, 1987. -С.23-25.
104. Кузнецов, Ю.И. Современное состояние теории ингибирования коррозии металлов / Ю.И. Кузнецов // Защита металлов. -2002. -Т.38. -№2. -С.122-131.
105. Жебровский, В.В. Лакокрасочные покрытия тары в пищевой промышленности / В.В. Жебровский, Я.Г. Муравин; под ред. Я.Ю. Локшина. - М.: Пищевая промышленность, 1968. -224 с.
106. Иванов, Е.С. Ингибиторы коррозии металлов / Е.С. Иванов, С.С. Иванов. -

- М.: Знание, 1980. -64 с.
107. Тищенко, Г.П. Химическая и электрохимическая обработка проката / Г.П. Тищенко, А.Н. Трофимович, З.Т. Вихрова // III Республиканская научно-техническая конференция: Тезисы докладов. - Днепропетровск, 1983. -С. 77.
 108. Тищенко, Г.П. Ингибирование сред пищевых производств / Г.П. Тищенко, З.Т. Вихрова // Защита металлов. -1988. -Т.24. -№1. -С.161-164.
 109. Розенфельд, И.Л. Ингибиторы коррозии / И.Л. Розенфельд. -М.: Химия, 1977. -С.196.
 110. Балезин, С.А. Ингибиторы коррозии металлов / С.А. Балезин: Сб. научных трудов МГПИ им.В.И.Ленина. - М.: МГПИ, 1962. -С.3.
 111. Продукты переработки черноморской водоросли *PHYLLOPHORANERVOSA* как ингибитор коррозии стали в кислотах / Г.М. Попелюх, Л.И. Талавира, П.А. Гажа [и др.] // Защита металлов. -1985. -Т.21. -№5. -С.758.
 112. Маркова, Е.В. Математическое планирование химического эксперимента / Е.В. Маркова, А.Е. Рохваргер. -М.: Знание, 1971. -С.14.
 113. Адлер, Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.Г. Грановский. - М.: Наука, 1976. - С.246.
 114. Налимов, В.В. Применение математической статистики при анализе вещества / В.В. Налимов. - М.: Физматгиз, 1960. -С.374.
 115. Григорьев, В.П. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии / В.П. Григорьев, В.В. Экилик. -Ростов-на-Дону: Изд. РГУ, 1978. - С.127.
 116. Яцимирский, К.Б. Введение в бионеорганическую химию / К.Б. Яцимирский. - Киев: Наукова думка, 1976. -С.36.
 117. Ледовских, В.М. Ингибирующие свойства растительных продуктов моря при коррозии стали / В.М. Ледовских, Х.А. Домингес // Защита металлов. -1987. - Т. 23. -№5. -С.891-895.
 118. Spencer-Meade. Manual del Azucar de cana, Edicion Revolucionaria / Spencer-Meade. -La Habana, Cuba, 1967. -220 p.

119. Balch, R.T. Wax and Fatty byproducts from Sugar Cane / R.T. Balch // Sugar Research Foundation Inc., Technol. Rep. Ser. N. Y., Sugar Res. Found., 1947. - №3.
120. Ледовских, В.М. Разработка комбинированных ингибиторов кислотной коррозии стали на основе отхода сахарной промышленности кубы mosto и анионоактивных ПАВ / В.М. Ледовских, Х.А. Домингес // Защита металлов. – 1983. -Т.19. -№5. -С.794.
121. Ледовских, В.М. Целенаправленный синтез ингибиторов коррозии на основе побочных продуктов переработки сахарного тростника / В.М. Ледовских // Защита металлов. -1987. -Т.23. -№6. -С.968.
122. Щербаков, А.А. Фурфурол / А.А. Щербаков. - Киев: Гостехиздат УССР, 1962. - 240 с.
123. Чумаков, Ю.И. Пиридиновые основания / Ю.И. Чумаков. - Киев: Техника, 1965. -С.33.
124. Дамаскин, Б.Б. Адсорбция органических соединений на электродах / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, В.В. Батраков. - М.: Наука, 1968. - 333 с.
125. Honig, P. Pincip. Tecnol. azucarera. - N.-Y.: Forial Continental S.A., 1969. -V.1.
126. Warih, A.H. The chemistry and technology of waxes. Wax of cane S218 / A.H. Warih. -N.-Y.: Rei Kold Publ. Co, 1956.
127. Ladovskij, V.M. Ciencias tecnicas ingenieria en procesos quimicos, alimentarios y azucareros / V.M. Ledovskij., R. D.Gonzalez, //Zumalacarregui de Cardenas. - La Habana, Cuba: Instituto Superior Politecnico, 1978. -№3. -P.135-155.
128. Брегман, Дж. Ингибиторы коррозии / Дж. Брегман. - М.: Химия, 1966. - 310 с.
129. Ивановский, В.Н. Теоретические основы процесса коррозии нефтепромыслового оборудования / В.Н. Ивановский // Инженерная практика. -2010. -№6. -С.414.
130. Foroulis, K.A. // V. Europ. Symp. corrosioninhibitors. - Ferrara, 1980. -V.4. - P.1029.
131. Робинсон, Д.С. Ингибиторы коррозии / Д.С. Робинсон. - М.: Metallurgia, 1983. - 272 с.

132. Алцыбеева, А.И. Ингибиторы коррозии металлов / А.И. Алцыбеева, С.З. Левин. - Л.: Химия, 1968. -268 с.
133. Ledovskij, V.M. Ciencias tecnicas ingenieria en procesos quimicos, alimentarios y azucareros / V. M. Ledovskij., Gonzalez Rigotty D., Zumalacarregui de Cardenas. - La Habana, Cuba: Instituto Superior Politecnico, 1978. -№3. -P.135-155.
134. Ledovskij, V.M. Подбор и применение пластичных смазок / V.M. Ledovskij, N.R. Polianskaya. - Cuba: Azurcar, 1978. en./mar. -P.17.
135. Ind. Eng. Chem. Res., DOI: 10.1021/ie100168svсток.
136. Патент № 2169209, Россия, МПК C23F 11/02. Летучий ингибитор коррозии / В.А. Алферов, С.В. Хлебникова, В.В. Долгов. - Заявл. 27.04.2000; опубл. 20.06.2001. Бюл. №17.
137. Чигиринец, Е.Э. Новый порошковый преобразователь ржавчины на основе персиковой косточки / Е.Э. Чигиринец // Пробл. корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів: Спецвипуск журн. «Фізико-хімічна механіка матеріалів». - Львів: Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України. - 2002. –Т.2.- №3. -С.659-663.
138. Ogyzii, E.E. Ингибирование коррозии Al в кислых и щелочных средах экстрактом *Sansevieria trifasciata* / E.E. Ogyzii // Corrosion Sci. - 2007. -V.49. - №3. -P.1527-1539.
139. Rajendran, S. Corrosion inhibition by plant extracts / S. Rajendran, Ganga Sri V., J. Aroskiaselvi // Bull. Electrochem. -2005. -V.21.-№9. -P.367-377.
140. Чигиринець, О.Е. Прокородований металі якй огозахисти тилакофарбовим покриттям / О.Е. Чигиринець // Сучасні проблеми металургії. Системні технології: Наук.пр. - Дніпропетровськ. - 2006. -V.9. -С.82-91.
141. Выбор растительного сырья для создания высокоэффективных ингибирующих композиций / Е.Э. Чигиринец, В.И. Воробьева, О.А. Мирянова, Г.Ю. Гальченко // Збірник наукових статей «III-го Всеукраїнського з'їзду екологівз міжнародною участю». – Вінниця, 2011. - Т.1. –С.305-308.
142. Тищенко, Г.П. Коррозія і захист від корозії в харчовій промисловості / Г.П.

- Тищенко, М.В. Бурмістр. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2002. – 461 с.
143. Влияние продуктов переработки растительного сырья на коррозионно-электрохимическое поведение стали в пищевых производствах / О.И. Сизая, О.Н. Савченко, Ю.В. Квашук, А.А. Королев // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – №4(2). –С.179-182.
144. Вплив технологічних факторів на корозійну тривкість сталей в харчових виробництвах / Ю. Квашук, О. Сиза, О. Савченко, В. Челябієва // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – Спец. випуск №9. –Т.1. –С.226-231.
145. Савченко, О.М. Модифікація рослинних олій як метод підвищення протикорозійних властивостей інгібіторів і лакофарбових матеріалів на їх основі / О.М. Савченко, О.І. Сиза // Вісник Чернігівського держ. технол. ун-ту. – 2004. –№21. –С.188-195.
146. Савченко, О.Н. Использование модифицированных растительных масел в противокоррозионной защите стали / О.Н. Савченко, О.И. Сизая // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – №4. –С.14-18.
147. Городецкий, Н. Никотин против ржавчины / Н. Городецкий. - Газета.ru. Наука, http://www.gazeta.ru/science/2010/05/14_kz_3368062.shtml
148. О пользе никотина. - Вечерний Алматы, <http://www.vecher.kz/?S=11-20100525430>
149. Оценка скорости коррозии металла по данным электрохимических измерений / Г.В. Холдеев, А.Н. Сюр [и др.]. М.: РНТС ВНИИОЭНГ. "Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности", 1979.
150. 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 // Доклады АН Республики Таджикистан. 2015. -Т.58. -№6. -С.521-526.
151. Юнг, В.И. Поверхностно-активные гидрофильные вещества и электролиты в бетонах / В.И. Юнг, Б.Д. Тринкер. - М.: Стройиздат, 1960. - 127 с.
152. Измайлов, В.Н. Исследование структурообразование в суспензиях гипса / В.Н. Измайлов, Е.Е. Сегалова, П.А. Ребиндер // ДАН СССР. -1956. -Т.107. -

№3. -С.521.

153. Каримов, Э.Х. Влияние водной вытяжки растительных отходов на структурообразование вяжущих материалов / Э.Х. Каримов, Р. Усманов // Вестник Таджикского национального университета. -2010. -№3 (59). - С.220-222.
154. Каримов, Э.Х. Влияние ингибитора ВЭТ на структурообразование гипсового камня / Э.Х. Каримов, Р. Усманов // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников, посвященной 18-й годовщине Независимости Республики Таджикистан. – Душанбе, 2009. - Ч.1. - С.36-38.
155. Данюшевский, В.С. Справочное руководство по тампонажным материалам / В.С. Данюшевский. - М.: Недра, 1979. - С.130-144.
156. Панов, А.М. Дисперсно-армированные тампонажные растворы на основе пластифицированного цемента: Реферат информ. газовой промышленности / А.М. Панов, Н.М. Хасанов, А.Н. Курбанов // ВНИИЭгазпром. Сер. Бурение газовых и морских нефтяных скважин. -1983. –Вып.6. –С.21-24.
157. Патент Республики Таджикистан, № ТЈ 302, МПК(2006) Е 01В33/138. Тампонажный раствор / Р. Усманов, Э.Х. Каримов. -№0900373; заявл. 19.11.2009; опубл. 2010. Бюл. №57(1).
158. Сургучев, М.Л. Вторичные и третичные методы улучшения нефтеотдачи пластов / М.Л. Сургучев. - М.: Недра, 1985. -С.185-210.
159. Ибрагимов, Г.З. Справочное пособие по применению химических реагентов в добыче нефти / Г.З. Ибрагимов, Н.И. Хисамидинов. - М.: Недра, 1983. -С.312.
160. Влияние водного экстракта отходов табачного производства на свойства дисперсных систем флюидов нефтяного пласта / Р. Усманов, Э.Х. Каримов, У.Р. Усманов, М.А. Куканиев // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2012. -Т.55. -№2. -С.175-179.
161. Влияние водного экстракта отходов табачного производства на протекание физико-химических процессов в гетерогенных дисперсных системах / Р. Усманов, Э.Х. Каримов, У.Р. Усманов // Вестник Таджикского

национального университета. -2012. -№1/3(85). -С.130-136.

162. Усманов, Р. Комплексная технология защиты нефтепромыслового оборудования от солеотложения и коррозии на основе промышленных реагентов / Р. Усманов, Э.Х. Каримов // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников, посвященной 16-й годовщине Независимости Республики Таджикистан. - Душанбе, 2007 -Ч.1. -С.70-72.
163. Каримов, Э.Х. Исследования защитных свойств ингибитора солеотложения ИСБ-1 в присутствии ВЭТ / Э.Х. Каримов, Р. Усманов // Вестник Таджикского национального университета. -2010. -№3(59). - С.188-190.
164. Усманов, Р. Исследования защитных свойств ингибитора ВЭТ 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.
165. Усманов, Р. Изучение динамики выноса ингибиторной композиции коррозии и парафино-солеотложения на модели пласта / Р. Усманов, Э.Х. Каримов, М.А. Куканиев // Доклады АН Республики Таджикистан. 2009. -Т.52. -№8. - С.619-622..
166. Каримов, Э.Х. Лабораторные исследования защитных свойств ингибитора ВЭТ гравиметрическим методом / Э.Х. Каримов, Р. Усманов, У.Р. Усманов // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов, посвященной 17-й годовщине Независимости Республики Таджикистан. -Душанбе, 2008. - Ч.1. - С.81-84.
167. Усманов, Р. Изучение кинетики и характера влияния ингибитора ВЭТ на протекание коррозионных процессов / Р. Усманов, Э.Х. Каримов, М.А. Куканиев // Доклады. АН Республики Таджикистан. -2007. -Т.50. -№2. -С.45-50.
168. 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 Международной научно-практической конференции, посвященной 1150-летию персидско-таджикского учёного-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази. -Душанбе, 2015. -С.83-85.
169. Каримов, Э.Х. Опытные испытания ВЭТ на месторождении Шаамбары / Э.Х. Каримов, Р. Усманов, Ф.О. Каримова // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников, посвященной году образования и технических знаний. - Душанбе, 2010. - Ч.1. -С.100-101.
170. Каримов, Э.Х. Получение и испытание эффективности защиты ингибитора ВЭТ на месторождении Шаамбары / Э.Х. Каримов, Р. Усманов, Ф.О. Каримова // Материалы IV Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». - Душанбе, 2010, -С.56-58.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ им В.И. НИКИТИНА

УДК 620.197; 622.692



«УТВЕРЖДАЮ»
Директор Института
химии им. В.И.Никитина
д.х.н., профессор
Муҳидинов З.К.

«30» 03 2016 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПАСПОРТ ИНГИБИТОРА ВЭТ

Научный руководитель,
д.х.н., с.н.с

Усманов Р.

Исполнитель,
соискатель

Каримов Э.Х.

Душанбе-2016

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПАСПОРТ ИНГИБИТОРА ВЭТ

Название: ингибитор ВЭТ (водный экстракт отходов табачного производства).
Физико-химическая характеристика вещества:

Часть I: физико-химические свойства.

1. В состав водного экстракта отхода табачного производства входят: пиридиновые основания (продукты разложения никотина) - до 1,55%; азотистые вещества (белки и их продукт превращения, продукты сахароаминной реакции - до 1,3%; органические кислоты - 3,20%; углеводы - 3,15%; полифенольные вещества - до 0,3%; зольное вещество - 3,5%; пресная вода - до 87%.
2. Агрегатное состояние при 20°C и 760 мм рт.ст. - жидкость.
3. Цвет - коричневый.
4. Запах - табачный.
5. Молекулярный вес - не известен.
6. Удельный вес при 20°C - 1,05-1,1 г/см³.
7. Растворяется в воде.
8. Хранится в герметически закрытых металлических емкостях.

Часть II: возможность загрязнения воздушной среды.

1. В виде пара или газа - отсутствует полностью.
2. Аэрозоль - отсутствует.

Часть III: условия и возможность загрязнения.

Ингибитор получают смачиванием в емкостях отходов табачного производства пресной водой. Ингибитор ВЭТ транспортируется в бочках или цистернах. Жмых собирается в отдельно отведенном месте. Ингибитор ВЭТ применяется для защиты замкнутых систем металлического оборудования и трубопроводов от агрессивных сред на нефтяных промыслах, путем введения ингибитора в количестве 0,5-0,05 г/л, насосом или самотеком, в агрессивную среду.

Ингибитор ВЭТ превосходит по своим защитным свойствам ранее используемый ингибитор Дигазфен-1, имеющий резкий, раздражающий запах и неблагоприятно воздействующий на организм человека. При использовании ингибитора ВЭТ не происходит загрязнения подземных вод, так как пласты изолированы металлическими колоннами (трубами).

Исследования проведены на кафедре «Высокомолекулярные соединения и химическая технология» и научно-исследовательской лаборатории «Химия нефти и газа» НИО «Химический синтез и природные материалы» НИИ Таджикского национального университета.

Настоящие технические условия (ТУ) распространяются на ингибитор ВЭТ, предназначенный для предотвращения коррозии в подземном оборудовании

скважин и трубопроводах при добыче и транспортировании нефти и пластовой воды.

1. ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Ингибитор коррозии ВЭТ должен быть изготовлен в соответствии с требованиями настоящих технических условий по технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке, и отвечать требованиям, указанным в таблице:

Наименование показателей	Норма ВЭТ	Метод анализа
Внешний вид при 20°C	Темно-коричневая жидкость	ГОСТ 20841.1-75 п.1
Удельный вес при 20°C	1,05-1,1 г/см ³	
Температура застывания, °С, не выше	-5	ГОСТ 20287-74
Массовая доля активной основы, % в пределах	12-15	настоящих ТУ п.3.5.
Массовая доля содержания общего азота в активной основе, % в пределах	3,0-4,0	настоящих ТУ п.3.6.
Массовая доля воды, %, не более	87	ГОСТ 14870-77

Активной основой ингибитора коррозии ВЭТ является водорастворимая часть отходов табачного производства Душанбинской табачной фабрики, в состав которого входят: пиридиновые основания, азотистые вещества, органические кислоты, углеводы и неорганические.

1.2. Маркировка транспортной тары осуществляется по ГОСТ 6732-70, с нанесением знаков опасности по ГОСТ 1943Э--81 для веществ с классификационным шифром группы 6200.

1.3. Упаковка

Упаковка ингибитора ВЭТ осуществляется в соответствии с ТУ 37.001 130-75, ТУ 26-07-1308-75, ГОСТ 5.2098-73 в автоцистерны (масса нетто упаковочной единицы не более 4 т для автоцистерн марок АЦ №4.2.53А. АЦ-4.2-130 и не более 6 т для автоцистерн марки ГСВ-6).

1.4. Охрана природы

Ингибитор коррозии ВЭТ не взрывоопасен и не пожароопасен. Согласно литературным данным, ингибитор ВЭТ в малых дозах малотоксичен, малоопасен, не оказывает вредного влияния на окружающую среду и применяется на нефтяных промыслах для защиты металлического оборудования и труб, в замкнутых циклах введением в сточную воду 0,5-0,05 г/л ингибитора, при помощи насосов. Поэтому не требуется специальных мероприятий по охране окружающей среды.

2. ПРАВИЛА ПРИЕМКИ

2.1. Правила приемки соответствуют ГОСТ 6732-76

3. МЕТОДЫ АНАЛИЗА

3.1. Метод отбора проб ингибитора коррозии ВЭТ по ГОСТ 6732-76

3.2. Определение внешнего вида

3.2.1. Внешний вид ингибитора ВЭТ определяют по ГОСТ 20841.1-75, п.1

3.3. Определение температуры застывания

3.3.1. Температуру застывания ингибитора ВЭТ определяют по ГОСТ 20287-74

3.4. Определение массовой доли активной основы

3.4.1. Оборудование, материалы, реагенты: весы аналитические лабораторные; термостат; эксикатор; широкий бюкс ГОСТ 7140-70; хлористый кальций, плавленный ГОСТ 4460-66

3.4.2. Сущность метода

Сущность метода заключается в высушивании вещества до постоянной массы и определения остаточной массы вещества.

3.4.3. Проведение анализа

1-5 г ингибитора ВЭТ, помещенного в бюкс (ГОСТ 7148-70) и взвешенного с погрешностью 0,0002 г, выпаривают и высушивают в сушильном шкафу или термостате до постоянного веса при температуре 105-110°C. Перед взвешиванием бюкс с высушенным веществом помещают в эксикатор с прокаленным хлористым кальцием на 30-40 минут.

3.4.4. Обработка результатов

Массовую долю активной основы (x) в процентах вычисляют по формуле:

$$x = \frac{m_2 \cdot 100}{m_1},$$

где: m_1 - масса бюкса с ингибитором ВЭТ до высушивания, г;

m_2 - масса бюкса с ингибитором после высушивания, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 10% относительно определяемой концентрации.

3.5. Определение массовой доли содержания общего азота в активной основе

3.5.1. Оборудование, материалы, реактивы:

цилиндры, колбы мерные	ГОСТ П70-74Е;
бюретки, пипетки	ГОСТ 20292-74Е;
колба Кьельдаля, емкостью 250 мл	ГОСТ 10394-72;
колба плоскодонная, емкостью 1 л	ГОСТ 10394-72;
воронка капельная	ГОСТ 8613-75;
насадка	
холодильник Либиха	ГОСТ 9499-70;
трубка с шаровым расширением	
колба коническая, емкостью 250мл	ГОСТ 10394-72;
электроплитка	
весы аналитические лабораторные	
цинк металлический	ГОСТ 989-62;
дистиллированная вода	ГОСТ 6709-72;

серная кислота	ГОСТ 4204-66;
кали едкий	ГОСТ 4203-65;
калий сернокислый	ГОСТ 4145-65;
метилоранжевый	ГОСТ 10816-64;
фиксаналы:	
серная кислота 0,1 н	МРТУ 6-09-1678-64;
натрий едкий 0,1 н	МРТУ 6-09-1678-64.

3.5.2. Проведение анализа

Навеску выпаренного досуха и высушенного до постоянного веса ингибитора ВЭТ (1 г) взвешивают с точностью до 0,0002 г и помещают в колбу, в которую наливают 20 мл концентрированной серной кислоты, слегка нагревают, вносят несколько капель ртути, через 15 мин (когда содержимое колбы перестанет пениться) в колбу вносят 10 г сернокислого калия и кипятят жидкость до обесцвечивания (3-4 ч).

После охлаждения прибавляют 100 мл дистиллированной воды, переливают в плоскодонную колбу емкостью 1 л. Колбу ополаскивают несколько раз дистиллированной водой, сливая воду в ту же плоскодонную колбу и доводят объем жидкости в ней до 300 мл.

Колбу с раствором устанавливают на электрическую плитку и закрывают резиновой пробкой со вставленными в неё насадкой Кьельдаля и делительной воронкой с 40% водным раствором едкого калия (рисунок 1).

Насадку соединяют с холодильником Либиха, к нижнему концу холодильника присоединяют трубку с шаровым расширением, конец которой на 1 см погружают в раствор серной кислоты. Для приготовления раствора серной кислоты в коническую колбу ёмкостью 250 мл наливают из бюретки 30 мл 0,1 н раствора серной кислоты и разбавляют дистиллированной водой до 50 мл.

После сборки аппарата открывают колбу (1), опускают в нее 2-3 кусочка гранулированного цинка и быстро закрывают. В холодильник (4) пускают ток воды и в колбу (1) постепенно наливают из капельной воронки (2) 90 мл 40% раствора едкого калия.

Содержимое колбы (1) нагревают до кипения и перегоняют в коническую колбу (6) около половины всей жидкости. Во время перегонки следят за тем, чтобы нагревание колбы не прекращалось и жидкость из приемника (конической колбы) не поднималась в холодильник и трубку (5) с шаровым расширением. По окончании перегонки коническую колбу отсоединяют от холодильника, затем прекращают обогрев, и конец трубки с шаровым расширением промывают дистиллированной водой, сливая воду в колбу.

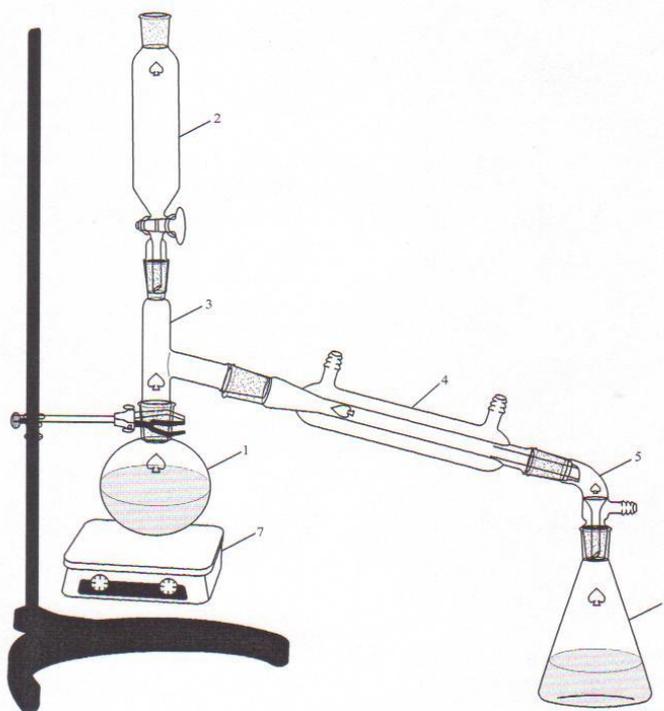


Рисунок 1 - Прибор для определения азота: 1 - колба; 2 - капельная воронка; 3 - насадка; 4 - холодильник Либиха; 5 - трубка с шаровым расширением; 6 - коническая колба; 7 - электрическая плитка.

Избыток кислоты в конической колбе оттитровывают 0,1 н раствором едкого натра в присутствии метилоранжа.

3.5.3. Обработка результатов.

Содержание азота (x) в процентах, вычисляют по формуле:

$$x = \frac{0,0014 \cdot 100 \cdot (30 - V)}{g},$$

где: 0,0014 – количество азота, соответствующее 1мл 0,1 н раствора серной кислоты, в г;

30 - объем раствора серной кислоты, налитой в приемную колбу, пересчитанной на точно 0,1 н раствор, мл;

V - объем раствора едкого натра, израсходованного на титрование избытка серной кислоты, пересчитанной на точно 0,1 н раствор, мл;

g - навеска вещества, г.

3.6. Определение содержания воды

3.6.1 Содержание воды в ингибиторе определяют по ГОСТ 14870-77

4. ТРАНСПОРТИРОВКА И ХРАНЕНИЕ

4.1. Ингибитор коррозии ВЭТ транспортируется всеми видами транспорта в соответствии с действующими правилами перевозки грузов.

4.2. Ингибитор ВЭТ хранится в горизонтальных стальных резервуарах вместимостью 10:100 м³ по типовому проекту 704-1-107:704-1-112 или стальных вертикальных резервуарах для неагрессивных химических продуктов вместимостью 50, 80, 125, 200, 320, 500 м³ по типовому проекту 705-4.65:70.

5. УКАЗАНИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ

5.1. Дозировка ингибитора ВЭТ производится в соответствии с инструкцией по применению. Температурный диапазон применения ингибитора от минус 5 до плюс 100°С.

6. ТРЕБОВАНИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

6.1. По степени воздействия на организм человека, в соответствии с ГОСТ 12.1.007.76, ингибитор ВЭТ относится к IV классу умеренно опасных веществ.

6.2. При попадании его на кожу, в глаза, место попадания промывается обильным количеством воды.

6.3. При работе с ингибитором ВЭТ обслуживающий персонал должен быть обеспечен индивидуальными средствами защиты (хлопчатобумажная спецодежда, резиновые перчатки и сапоги) и соблюдать меры личной гигиены.

6.4. Исходный материал (отходы табачного производства) для получения ингибитора по пожароопасным свойствам, в соответствии с ГОСТ 12.1.017-80 относится к группе горючих, сыпучих веществ. Работа с исходным материалом должна проводиться при соблюдении правил безопасности для горючих, сыпучих веществ.

6.5. В производственных условиях должны быть предусмотрены следующие меры предосторожности: герметизация производственных процессов, вентиляция.

6.6. При возникновении возгорания исходного материала в качестве средств пожаротушения следует применять химические или воздушно-химические пенные ручные огнетушители ОП-5, песок, асбестовое одеяло.

6.7. При выбросах ингибитора ВЭТ из аппаратов, разливах его, рекомендуется место разлива или выброса засыпать песком и все это, вместе с песком, удалить в специально отведенное место. Затем промыть место разлива водой.

7. ГАРАНТИИ ПОСТАВЩИКА

7.1. Ингибитор коррозии ВЭТ должен быть принят технологическим контролем предприятия-поставщика.

7.2. Предприятие-поставщик гарантирует соответствие качества ингибитора требованиям настоящих технических условий при соблюдении потребителем правил транспортирования, хранения и условий применения, установленных техническими условиями.

7.3. Гарантийный срок хранения - 6 месяцев со дня изготовления.

7.4. По истечении гарантийного срока хранения ингибитор должен быть проверен на соответствие его качества требованиям настоящих технических условий.

ПЕРЕЧЕНЬ

документов, на которые даны ссылки в настоящих технических условиях

ГОСТ 20641.1-75 - Продукты кремнийорганические. Методы определения внешнего вида и механических примесей.

ГОСТ 20287-74 - Нефтепродукты. Методы определения температуры застывания.

ГОСТ 14870-77 - Реактивы. Методы определения содержания воды.

ГОСТ 6732-76 - Красители органические, продукты промежуточные для красителей, вещества текстильно-вспомогательные. Правила приемки, методы отбора проб, упаковка, маркировка и транспортирование.

ГОСТ 19433-81 - Грузы опасные. Классификация, знаки опасности.

ТУ 37.001.130.75 - Автомобиль-цистерна 806 (АЦ-4.2.-53А).

ТУ 26-07-1308-75 - Автомобиль-цистерна 745 (АЦ-4.2.-Т30).

ГОСТ 5.2098-73 - Тепловоз специальный ТВС-6. Требования к качеству аттестованной продукции.

ГОСТ 306-76 - Электроплитки бытовые. Технические условия.

ГОСТ 10394-72 - Стаканы и колбы стеклянные лабораторные. Технические условия.

ГОСТ 1770-74 - Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндр, мензурки, колбы. Технические условия.

ГОСТ 8613-75 - Воронки капельные.

ГОСТ 7148-70 - Бюксы.

ГОСТ 20292-74 - Приборы мерные лабораторные стеклянные. Бюретки (СТ СЭВ 1247-78), пипетки. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 - Вода дистиллированная.

ГОСТ 10394-72 - Колба Кьельдаля.

ГОСТ 9499-70 - Холодильник Либиха.

ГОСТ 4460-66 - Кальций хлористый.

ГОСТ 4204-66 - Серная кислота.

ГОСТ 4203-65 - Калий едкий.

ГОСТ 989-62 - Цинк металлический

ГОСТ 4145-65 - Калий серноокислый

Фиксаналы:

МРТУ 6-09-1678-64 - Серная кислота, 0,1 н.

МРТУ 6-09-1678-64 - Натрий едкий, 0,1 н.

ГОСТ 10816-64 - Метиловый оранжевый (парадиметил-аминоазобензолсульфоокислый натрий).

Типовой проект 704-1107:704-1-112 - Резервуар стальная, горизонтальный, емкостью 10-100 м³.

Типовой проект 705-4-65:70 - Стальной вертикальный резервуар для неагрессивных химических продуктов, емкостью 50, 80, 125, 200, 320, 596 м³.

ГОСТ 12.1.007.-76 - ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 12.1.017-80 - ССБТ. Пожароопасность нефтепродуктов и химических органических продуктов. Номенклатура показателей.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

**РАСЧЕТ
ОЖИДАЕМОЙ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОТ
ВНЕДРЕНИЯ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ МЕТАЛЛА КОМПЛЕКСНОГО
ДЕЙСТВИЯ ВЭТ НА МЕСТОРОЖДЕНИИ ШААМБАРЫ**

1. Аннотация мероприятия

Ингибитор коррозии комплексного действия ВЭТ предназначен для защиты оборудования от коррозии и для предотвращения отложения солей.

Ингибитор ВЭТ водорастворим, совместим с закачиваемой для заводнения пластовой водой, обладает высокими защитными свойствами.

2. База сравнения и методика расчета годового экономического эффекта

За базу сравнения при расчете экономической эффективности принимались приведенные затраты на оборудование в год, обусловленные коррозией и отложением солей на оборудовании без применения каких-либо средств защиты.

Годовой экономический эффект от использования ингибитора определяли по формуле (4), согласно "Методическим указаниям по определению экономической эффективности средств борьбы с коррозией и отложениями и средств неразрушающего контроля нефтепромыслового оборудования", РД 39-0147014-86, Куйбышев, 1986 г.

$$\text{Э} = [(C_1 + E_H K_1) - (C_2 + E_H K_2)] A_2$$

3. Исходные данные и расчет годового экономического эффекта.

<i>Показатели</i>	<i>Базовый вариант</i>	<i>Новый вариант</i>
Протяженность нефтепровода Ханака - Алмасы, км	12	
-нефтепровода d- 100 мм, км	0,4	
- технологических трубопроводов d- 150 мм, км	0,23	
- технологических трубопроводов d- 140 мм, км	0,050	
- технологических трубопроводов d- 40 мм, км	2,5	
- водовода d- 40 мм, км	0,5	
Стоимость нефтепроводов, у.е. Ханака-Алмасы	86014	
-нефтепровода d- 100 мм	3096	
Всего:	89110	
Стоимость технологических трубопроводов, у.е.		
d- 150 мм (0,23 км)	2402	
d- 140 мм (0,05 км)	218	
d- 40 мм (2,5 км)	27523	
водовод (0,5 км)	3350	
Всего:	33493	
Срок службы нефтепроводов, лет	5	10

Среднегодовое число порывов нефтепроводов	4	1
Стоимость ликвидации одного порыва из-за коррозии нефтепровода, у.е..	65	
Срок службы технологических трубопроводов	1,5	3,0
Среднегодовое число порывов технологических трубопроводов	6	1
Стоимость ликвидации одного порыва из-за коррозии, у.е.	50	
Количество резервуаров:		
PBC - 200	2	
PBC - 400	1	
PBC - 700	1	
Стоимость резервуара, у.е.		
PBC - 200	5985	
PBC - 400	9805	
PBC - 700	15252	
Общая стоимость резервуаров, у.е..	37027	
Средний срок службы резервуара, лет	5	10
Период между капитальными ремонтами резервуаров из-за коррозии, лет	0,33 (3 раза в год)	1
Средняя стоимость кап. ремонта резервуара, руб.	790	
Число насосов 9 МГР	2	
Стоимость насоса, у.е..	3291	
Средний срок службы насоса, лет	2	2,7
Период между кап. ремонтами насосов из-за коррозии, лет	0,25 (4 раза в год)	1,0
Средняя стоимость проведения кап. ремонта, у.е..	516	
Количество установок подготовки нефти СП-1000	1	
Стоимость установки СП-1000, у.е..	19307	
Период между кап. ремонтами установки СП-1000 из-за отложения солей, лет	0,25 (4 раза в год)	1
Стоимость кап. ремонта СП-1000	477	
Средний межремонтный период технологических трубопроводов из-за отложения солей, лет	0,5	2
Стоимость ремонта технологического трубопровода, у.е..	1140	

Средний межремонтный период насоса из-за отложения солей, лет	0,4	1,0
Средняя стоимость ремонта насоса из-за отложения солей, у.е..	100	
Количество обрабатываемой жидкости, т.	-	II4I76
Число дозировочных насосов для подачи реагента	-	I
Стоимость дозировочного насоса, у.е..	-	244
Стоимость I т ОТП, у.е..	-	100
Транспортные расходы (перевозка I т ОТП), у.е...	-	2,92
Удельный расход ингибитора ВЭТ (20% р-р) г/т	-	100
Расчет показателей экономической эффективности:		
Годовые эксплуатационные издержки по видам оборудования, у.е.:		
Коэффициент реновации на полное восстановление		
-нефтепровода	1:5=0,2	1:10=0,1
-технологического трубопровода	1:1,5=0,67	1:3=0,33
-насоса	1:2=0,5	1:2,7=0,37
-резервуара	1:5=0,2	1:10=0,1
Отчисления на реновацию основных средств:		
-нефтепроводов	89110x0,2=17822	89110x0,1=8911
-технол. трубопроводов	33493x0,67=22440	33493x0,1=11053
-насосов	3291x0,5x2=3291	3291x0,32x2=2106
-резервуаров	37027x0,2x4=29622	37027x0,1x4=14811
Текущий ремонт нефтепроводов (ликвидация порывов из-за коррозии)	65x4=260	- 65x1=65
Текущий ремонт технологических трубопроводов	50x6=300	50x1=50
Затраты на кап. ремонт из-за коррозии:		
-насосов	516:0,25x2=4128	516:1x2=1032
-резервуаров	790:0,33x4=9576	790:1x4=3160
Среднегодовые затраты на кап. ремонт насосов по удалению солей	100:0,4x2=500	- 100:1x2=200
Среднегодовые затраты на кап. ремонт технол. трубопроводов из-за солеотложений	1140:0,5=2280	1140:2=570
Среднегодовые затраты на кап. ремонт установки СП-1000 из-за	477:0,25=1908	477:1=477

солеотложений		
Затраты на ингибирование:		
-количество экстракта табака (ВЭТ) расходуемое на обработку добываемой жидкости, т	-	$114176 \times 0,2 \times 10^{-4} = 2,3$
-количество ОТП необходимое для получения 2,3 т ВЭТ, т	-	$2,38 \times 1:0,2 = 11,5$
Стоимость ОТП, у.е..	-	$11,5 \times 100 = 1150$
Всего эксплуатационных затрат	92127	43585
Дополнительные кап. затраты, у.е.:		
Стоимость дозирующего насоса	-	244
Сумма приведенных затрат	92127	43829
Годовой экономический эффект, у.е..	$\Theta = [(C_1 + E_H * K_1) - (C_2 + E_H * K_2)] * A_2$	$92127 - 43829 = 48298$
<i>4. Отражение экономического эффекта в плановых и отчетных показателях предприятия</i>		
Себестоимость (изменяющаяся часть), у.е.		
Затраты на ликвидацию порывов нефтепровода из-за коррозии	260	65
Затраты на ликвидацию порывов технологических трубопроводов из-за коррозии	300	50
Затраты на ремонт насосов из-за коррозии	4128	1032
Затраты на ремонт РВС-700 из-за коррозии	9576	3160
Затраты на кап. ремонт насосов по удалению солей	500	200
Затраты на кап. ремонт технологических трубопроводов из-за отложения солей	2280	570
Затраты на кап. ремонт установки (СП-1000 из- за солеотложений	1908	477
Затраты на ингибирование	-	1150
Итого:	18952	6704
Экономия от снижения (+) удорожание от повышения (-) себестоимости, у.е..	$\Delta\Pi = C_1 - C_2$	$18952 - 6704 = 12248$

Расчет составил соискатель



Каримов Э.Х.

«Утверждаю»

Руководитель Администрации
Свободной экономической зоны

«Сугд»

Ф.У.

10 апреля 2016 г.

**АКТ ВНЕДРЕНИЯ****изготовления звукоизоляционные изделия на основе гипсоперлитовых комплексов**

Мы, нижеподписавшийся, главный специалист отдела инфраструктуры и строительства Набиев Р.Г., главный научный сотрудник Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан, Назаров Х.М. и соискатель Самадова Г.М. составили настоящий акт о том, что 10 апреля 2016 года на территории предприятий Свободной экономической зоны «Сугд» были внедрены разработки технологии по изготовлению звукоизоляционных изделий на основе гипсоперлитовых комплексов.

В интересах успешного развития производства акустических материалов возникает необходимость в промышленном освоении широкой номенклатуры звукопоглотителей из дешевого сырья. Так наличие дешевых перлитовых и гипсовых сырьевых ресурсов и производственной базы по их выпучиванию благоприятствуют организации производства звукопоглощающих изделий различного назначения из выпученных перлитов и гипса. На основе гипсовых связующих материалов выпускаются различные гипсоперлитовые изделия.

Быстрое схватывание гипсового теста создает неудобства в работе с ним. Для замедления сроков схватывания применяются различные вещества. Определено влияние ВЭГ-1, ВВШ⁺ и соли гудрона растительных масел (ГРММ⁺ОА, ГРМ⁺Na) и нефтяных сульфокислот (НСКМ⁺ОА, НСК⁺Na) на свойства гипсовых образцов.

Добавка 1-1,5% ВВШ⁺ вызывает замедление сроков схватывания на 5-10 мин без изменения прочностных свойств. Введение в состав 0,005-0,01% ВЭГ-1 вызывает замедление сроков схватывания на 5-20 минут при незначительном снижении прочностных свойств гипса. Соли гудрона растительных масел (ГРММ⁺ОА, ГРМ⁺Na) и нефтяных сульфокислот (НСКМ⁺ОА, НСК⁺Na) при концентрации 0,2-0,9% вызывают замедление сроков схватывания на 4-8 минут при увлечении прочностных свойств гипса.

Таким образом, подобранные составы штукатурных смесей для отделки наружных и внутренних стен зданий на основе перлитового песка Ташкеекенского месторождения и гипса имеют следующие показатели:

прочность сцепления глиняного кирпича с гипсоперлитовым раствором составляют 0,26 МПа; длительное хранение (больше 5 месяцев) сухой гипсоперлитовой смеси несколько ухудшает прочностные свойства образцов (с 0,7 до 0,5 МПа); коэффициент звукопоглощения гипсоперлитовых штукатурных смесей в интервале 500-2500 Гц находится в пределах 0,05-0,13; использование в качестве замедлителя сроков схватывания 1-1,5% ВВШГ или 0,005-0,01% ВЭГ-1 (от гипса) вызывает замедление сроков схватывания при незначительном снижении прочностных свойств образцов, а ГРММОА, ГРМNa и ПСКNa:Ca(OH)₂ 1:2 при концентрации 0,2-0,9% также вызывает замедление сроков схватывания, но при этом приводит к увлечению прочностных свойств образцов.

По разрабатываемому варианту 1: производство теплозвукоизоляционных плит на основе перлитового песка и отходов хлопкового производства.

Расход материалов на 1 м² плит при толщине 50-60 мм:

- песок перлитовый вспученный - 6 кг;
- отходы хлопкового производства - 3 кг;
- ПВА + КМЦ (клей) - 0,2 кг;
- гидрофобизатор - 0,08 кг.

Расчетная себестоимость производства 1 м² плит составит 1,185 у.е.

По разрабатываемому варианту 2: производство теплозвукоизоляционных плит на основе перлитового песка и отходов хлопкового производства с последующей фактурой их отделкой водостойкими красителями.

Себестоимость окраски водостойкими красителями составляет у.е./м², т.е. общая расчетная стоимость плит составит 3,185 у.е. за 1 м².

Главный специалист отдела
инфраструктуры и строительства

 Набиев Р.Г.

Главный научный сотрудник, д.т.н., профессор

 Назаров Х.М.

Сопоскатель



Самадова Г.М.

Республика Таджикистан
Государственное патентное ведомство

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Усманов Р.**

Является автором изобретения **Тампонажный раствор**

На изобретение выдан малый патент №TJ **302**

Патентообладатель **Таджикский национальный университет**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Каримов Э.Х.**

Приоритет изобретения **19.11.2009**

Дата подачи заявки **19.11.2009**

Заявка № **0900373**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан **4 марта 2010**

Малый действителен с **19 ноября 2009** г. по **19 ноября 2019** г.
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством

