

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

На правах рукописи

УДК: 622.692.4:620.197



КУЧАРОВ Махмадамин Сатторович

ИНГИБИРУЮЩИЕ СОСТАВЫ КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ
НА ОСНОВЕ ГУДРОНА РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук по специальности

05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Научный руководитель:

доктор химических наук

Усманов Рахматжон

Душанбе – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	5
ГЛАВА 1. ПРОЦЕССЫ КОРРОЗИОННЫХ РАЗРУШЕНИЙ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ (обзор литературы)	10
1.1. Анализ состояния изученности процессов коррозионных разрушений в нефтяной промышленности.....	10
1.2. Современное состояние и перспективы разработки ингибиторов коррозии и составов комплексного действия, эффективность их применения на нефтяных промыслах.....	13
1.3. Области применения и перспективы использования вторичных ресурсов производства растительного масла.....	26
1.4. Заключение к литературному обзору.....	28
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПЛАСТОВЫХ ВОД МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТАДЖИКИСТАНА	29
2.1. Химический состав и коррозионно-активных особенностей пластовых вод нефтяных месторождений Таджикистана.....	29
2.2. Выбор исходных материалов и исследование их свойств.....	34
2.3. Методика исследования процессов коррозии в условиях лаборатории и промысла.....	38
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЯДА ПРОМЫШЛЕННЫХ ИНГИБИТОРОВ И РАЗРАБОТАННЫХ СОСТАВОВ КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ В КОРРОЗИОННО- АКТИВНЫХ СРЕДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТАДЖИКИСТАНА	45
3.1. Эффективность промышленных ингибиторов в коррозионно-активных	

средах месторождений Таджикистана.....	45
3.2. Влияние гудрона растительного масла (ГРМ) и композиция на его основе на электрохимические характеристики стали Ст.3 в пластовых водах.....	51
3.3. Оценка времени последействия ГРМ и составов на его основе.....	59
3.4. Коагулирующее и ингибирующее действие соли гудрона растительного масла при подготовке сточных вод для закачки в нефтяные месторождения.....	64
3.5. Влияние моноэтаноламиновой соли гудрона растительных масел на нефтеотдачи пласта.....	70
3.6. Эффективность состава комплексного действия для снижения отложений парафина из нефти и влияние их на реологические параметры нефти.....	74
3.7. Исследования защитных свойств (от коррозии, отложения парафин и соли одновременно) составов комплексного действия.....	77
3.8. Опытные испытания состава ГРМ : Дигазфен : ДШФВН на нефтепроводе Ниязбек – Канибадам.....	84
3.9. Выпуск опытной партии керамоперлитовых теплоизоляционных материалов с использованием моноэтаноламиновой соли гудрона растительных масел.....	87
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	92
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	94
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	114

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Проблема разрушения нефтедобывающего оборудования (НДО) и трубопроводов продолжает оставаться одной из наиболее важных народнохозяйственных задач. Опыт борьбы с разрушением НДО стран СНГ и за рубежом свидетельствует о большом разнообразии условий разрушения металла в добываемой продукции (минерализованная вода, нефть и газ) и сточных водах. На скорость разрушения металла, применяемого для изготовления НДО, значительное влияние оказывают состав среды и технологические осложнения такие, как коррозия, отложения парафина и соли и реологические факторы.

Необходимость проведения исследования. Для защиты НДО на промыслах Республики Таджикистан, имеющего множество мелких месторождений с различными составами и физико-химическими свойствами нефти и пластовых вод требуются реагенты различного типа. Разнообразие ассортимента и трудности, возникающие при транспортировке малых количеств реагентов из промышленных районов и их хранение, делают их недоступными для нефтяных промыслов. Поэтому, для полного решения этого вопроса необходимо проведение комплексных исследований и разработать ингибирующие составы комплексного действия (ИСКД) с использованием местного сырья и промышленных реагентов, который мог бы защищать металл от коррозии и других технологических осложнений, происходящих одновременно при нефтедобыче.

Степень изученности научной проблемы. Отходы переработки растительного масла является источником большого ассортимента органических веществ. Это определило целесообразность разработки ИСКД на основе побочных продуктов его переработки. В связи с этим, проведения исследований ингибирующих свойств отходов и получения на их основе составов комплексного действия, определение возможных вариантов их использования в нефтяной промышленности является актуальными.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью исследования является разработка технологических основ получения ингибирующие составы комплексного действия из гудрона растительного масла и промышленных реагентов и изучение их влияния на различные свойства (коррозия, отложения парафина и соли, коагуляция и нефтewытеснения) пластовых флюидов (смесь нефть, вода и газ) для использования в нефтяных промыслах.

Объекты исследования: ингибирующие составы комплексного действия на основе гудрона растительного масла.

Предмет исследования. Разработка технологических основ получения ингибирующие составы комплексного действия из гудрона растительного масла и промышленных реагентов.

Задачи исследования:

- исследование процессы протекания коррозионных разрушений и отложения парафина и соли на нефтяных промыслах Таджикистана;
- изучение технологических характеристик вторичных ресурсов производства растительного масла и их продуктов взаимодействия с другими промышленными реагентами получением составов комплексного действия;
- исследование их в качестве ингибитора коррозии в нейтрально - и H_2S - солевых средах;
- научно - обоснование технологические аспекты влияния вторичных ресурсов производства растительного масла на процесс отложения парафина и соли и их модификацию промышленно - известными реагентами;
- исследование их в качестве коагулянта, имеющего свойства ингибитора коррозии при подготовке сточных вод для закачки в нефтяные месторождения;
- исследование влияние продуктов взаимодействия гудрона растительного масла с другими реагентами на специфические свойства флюидов пласта, такие как, вытесняющиеся способности остаточных запасов нефти адсорбированных на

поверхности пород и реологические параметры.

Методы исследования: гравиметрический и потенциостатический методы исследования процессов коррозии, коагуляции, отложения парафина и соли, нефтеотдачи; электрохимический метод изучения кинетики и характера влияния ИСКД на протекание электрохимических реакций в дисперсных средах.

Отраслям исследования является материаловедения и технология получения ингибирующие составы комплексного действия на основе гудрона растительного масла для нефтяной промышленности.

Этапы исследования: разработка технологических основ получения ИСКД из ГРМ; исследование их в качестве ингибитора коррозии в нейтрально - и H_2S - солевых средах; исследование процессы протекания коррозионных разрушений и отложения парафина и соли на нефтяных промыслах Таджикистана.

Основная информационная и экспериментальная база. Исследования выполнены с помощью приборов потенциостата П-5827 и UR-20. Математическая обработка экспериментальных данных проводилась с использованием компьютерной программы Microsoft Excel.

Достоверность диссертационных результатов. Достоверность результатов исследований обеспечена современными методами исследований и приборов, качественным соответствием полученных диссертационных результатов с имеющимися в литературе экспериментальными данными и теоретическими представлениями.

Научная новизна исследования. На основании экспериментальных исследований вторичных ресурсов производства растительного масла и их модификация промышленно-известными реагентами и отходами в качестве ингибитора коррозии в различных водах нефтяных месторождений Таджикистана:

- показано, что модификация ГРМ с промышленно-известными реагентами и отходами проявляет высокие ингибирующие свойства в различных коррозионно-агрессивных средах: нейтрально - и H_2S -солевых, в частности в системах

добычи нефти и подготовки пластовых вод;

- исследовано их влияние на процесс коррозии и отложения парафина и соли, коагуляции, нефтеотдачи и определена перспективность их применения в нефтяной промышленности;

- исследованиями поляризационных кривых установлено, что композиционные составы комплексного действия, полученные из отходов переработки хлопчатника и промышленных реагентов, эффективно замедляет как катодные, так и анодные электрохимические реакции. Установлено, что влияние промышленного реагента аминного типа «Дигазфен» в большей степени проявляется в повышении перенапряжения процесса деполяризации, а механизм воздействия ГРМ носит адсорбционный характер;

- установлено, что аминовые соли ГРМ способствуют интенсификации осаждения взвешенных частиц и всплыванию нефти;

- получены и испытаны композиции комплексного действия в качестве ингибитора коррозии металла и отложения парафина.

Теоретическая ценность исследования. В диссертации изложены теоретические аспекты коррозионно-электрохимических и физико-химических исследований продукта нефтяного пласта: коррозия, отложения парафина и соли, коагуляция и нефтевытеснения.

Практическая ценность исследования. Проведенные исследования ингибирующих свойств композиции и их влияния на свойства флюидов пласта позволили разработать технологию получения составов комплексного действия для нефтяной промышленности. Полученные данные позволяют решать вопрос рационального использования отходов промышленности и способствуют расширению сырьевой базы для производства композиционных составов комплексного действия.

Разработана технология получения ингибирующие составы комплексного действия и предложена технология их применения. Созданная аппаратура, для измерения коррозионных и коагулирующих параметров в агрессивных средах,

используется в научных и учебных лабораториях преподавателями и студентами при выполнении диссертационных, дипломных, курсовых и лабораторных работ.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования композиции как ингибитор коррозии в нейтрально- и сероводородно-солевых средах;
- результаты влияния композиции на процесс коррозии и отложения парафина и соли одновременно;
- результаты изучения композиции в качестве коагулянта, имеющего ингибирующие свойства от коррозии и влияния его на качество подготовки сточных вод нефтяных месторождений для закачки в пласт;
- способ получения и практического применения композиции в системе добычи, сбора и транспортировки нефти.

Личный вклад соискателя заключается в постановке задачи исследования, методов их решения, получении и обработке экспериментальных данных, в анализе и обобщении результатов, формулировке основных выводов и положений диссертации.

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов. Результаты диссертационной работы докладывались на: Межд. конф. «Наука и современное образование: проблемы и перспективы», посв. «60-летию ТГНУ». ТГНУ (Душанбе, 2008); IV-ой Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». ТТУ (Душанбе, 2010); Респ. науч. Конф. «Химия: исследования, преподавание, технология». ТНУ (Душанбе, 2010); Респ. науч. конф. «Проблемы современной координационной химии». ТНУ (Душанбе, 2011); Респ. науч.-теор. конф. профессорско-преподавательского состава ТНУ, посв. «17-й годовщине Независимости Республики Таджикистана». ТНУ (Душанбе, 2008); Респ. науч.-теор. конф. профессорско-преподавательского состава ТНУ, посв. «18-й годовщине Независимости Республики Таджикистана». ТНУ (Душанбе, 2009); Респ. науч.-теор. конф. профессорско-преподавательского состава ТНУ, посв. году образования и технических знаний. ТНУ (Душанбе,

2010); Респ. науч.-теор. конф. профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посв. 25-летию государственной независимости Республики Таджикистан. ТНУ (Душанбе, 2016); XIV-Нумановский чтений: «Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан». Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2017); IV Межд. конф. «Вопросы физической и коллоидной химии», посвященной памяти д.х.н., профессоров Якубова Х.М. и Юсуфова З.Н., ТНУ (Душанбе, 2019).

Опубликование результатов диссертации. По теме диссертации опубликованы 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан и 8 статей в сборниках научных конференций, получен 1 малый патент Республики Таджикистан.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной и методической частей, обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы и приложения. Диссертация изложена на 120 страницах компьютерного текста, содержит 28 таблиц и 13 рисунков. Список использованной литературы включает 152 наименования.

ГЛАВА 1. ПРОЦЕССЫ КОРРОЗИОННЫХ РАЗРУШЕНИЙ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

(обзор литературы)

1.1. Анализ состояния изученности процессов коррозионных разрушений в нефтяной промышленности

В настоящее время нефтяная промышленность является крупным отравителем (загрязнителем) окружающей среды. Эксплуатация нефтяных месторождений, строительство и использование нефтепроводов и других транспортных средств регламентировано специальными законодательными актами, направленными на предупреждение аварий и утечки нефти и нефтепродуктов. Но, несмотря на все меры предосторожности, загрязнение почв нефтью и нефтепродуктами их при транспортировке и хранении почти неизбежно.

При добыче нефти и газа на поверхности вместе с ней извлекаются большие объемы пластовой высокоминерализованной воды, в которой могут содержаться весьма вредные для здоровья людей и окружающей живой природы сероводород, SO_2 и углекислый газ. Сброс пластовых вод без тщательной их очистки в открытые водоемы и реки может привести к полному уничтожению флоры и фауны.

Кроме того, источниками загрязнения атмосферы и почвы являются продукты испарения и утечки нефти из мерников, участковых (групповых) пунктов сбора, трубопроводов, установки подготовки нефти и товарных парков и др., которому причиной являются коррозионные разрушения и отложения парафина и соли.

Коррозия, является проблемой для нефтяной промышленности уже более 100 лет. Но только с 1943 г проблема коррозии стала предметом пристального внимания со стороны ученых и инженеров. Было признано, что мероприятия по предотвращению коррозии должны стать неотъемлемой частью работ по

проводке скважин и обустройству месторождений. Поскольку глубины скважин увеличиваются, растут температура и давления, то соответственно повышается процент коррозионных скважин. Согласно данным недавно проведенных исследований в тех случаях, когда причиной ремонтных работ является коррозия, затраты на ремонты увеличиваются в 2,5 раза [1].

С целью обеспечения надежной работы скважин в коррозионно-агрессивных условиях при проектировании необходимо выбрать: наиболее подходящие насосно-компрессорные трубы (НКТ), метод обработки агрессивной среды, методы ввода ингибитора. Используют три группы методов ввода ингибиторов в скважину: безнапорный способ; с использованием дополнительной колонны и специальных забойных клапанов; с использованием пакеров, нагнетательных клапанов и насосов [2-4].

Наиболее экономически эффективным методом борьбы с коррозией оказалась здесь непрерывная закачка ингибитора в межтрубное пространство скважин. Технология непрерывной закачки ингибитора в межтрубное пространство включает тщательную очистку последнего, а затем установку в него нагнетательного клапана. Приводятся данные об экономической эффективности применяемых противокоррозионных мероприятий [5-6].

Наличие примесей H_2S во флюиде вызывает коррозию оборудования, используемого для разведки, добычи и транспортировки газа. При этом протекают такие виды коррозии как химическая, водородная и растрескивание. Для предотвращения их рекомендуется снижение напряжений. Рекомендуются также различные типы покрытий, например, ингибиторы, которые вызывают появление на поверхности пленки амина [7-8].

Одним из способов увлечения устойчивости обсадных труб к наружной коррозии является использование цементных покрытий, имеющих высокие защитными параметрами и долговечностью в условиях длительного контакта с агрессивными пластовыми флюидами. Однако при проектировании конструкции скважины не всегда обращают внимание на стойкость цементного камня к

воздействию агрессивных сред. В обзоре представлены данные о коррозионной стойкости цементного камня. Даны методы повышения защитных свойств цементного камня. В частности, с помощью ингибирования тампонажных растворов [9].

С целью определения оптимального метода защиты глубиннонасосного оборудования и нефтewыкидных линий скважины проведены промышленные испытания 3 методов защиты от коррозии. Испытания методов периодической заправки ингибитора в пласт, периодической заливки, а также непрерывной дозировки ингибитора в межтрубное пространство скважин показали наибольшую эффективность последнего метода. Анализ фактической работоспособности оборудования и обработка результатов, полученных при помощи образцов-свидетелей, позволила определить характер разрушений, скорость коррозии на различных глубинах, выявить интервал интенсивных коррозионных разрушений [10].

Интенсивность коррозионных процессов определяется наличием в среде таких газов, как сероводород, двуокись углерода и кислород. В этих условиях обычно используемые противокоррозионные мероприятия могут свести к минимуму охрупчивание и коррозионное растрескивание под напряжением, однако интенсифицирует питтингообразование и коррозию с кислородной деполяризацией. Эффективным мероприятием, предотвращающим питтингообразование в средах, содержащих сероводород, является введение в эти среды специальных составов с высокоактивной окисью железа, например, Ironite Sponge, а также Cog Stop. Сплав реагирует непосредственно с сероводородом и препятствует питтингообразованию, коррозионному растрескиванию под напряжением или охрупчиванию, независимо от pH среды и концентрации в ней сульфидов. Сплав Cog Stop является эффективным удалителем кислорода из среды даже при наличии в ней растворимых сульфидов [11-14].

В работе [15] обсуждены проблемы борьбы с коррозией оборудования, связанной с кислотным загрязнением природного газа при бурении и

эксплуатации газовых скважин. Подробно описаны процессы поверхностной коррозии и сульфидного растрескивания металлов под напряжением.

Глазов Г.П. и Рыжков В.И. [16] установили критериальные оценки, основанные на сопоставлении опасности коррозии этих поверхностей, позволяющие определять необходимость защиты вообще и очередность ее осуществления. При этом учитывается прогнозируемое изменение давления в трубопроводах в процессе эксплуатации, соотношения между скоростями коррозии внутренней и внешней поверхности трубы, температура транспортируемого продукта, поведение трубной стали в различных почвенно-климатических регионах и др. факторы.

В работе [17-18] рассматриваются варианты коррозии при одновременном воздействии H_2S , CO_2 , хлоридов, воды и солей морской воды при повышенных температурах и давлениях. В качестве механизмов защиты предлагается в первую очередь использование щелочных материалов для нейтрализации кислот. Особенно применение замедлителей, таких, как пленкообразующие амины: дециклогексиламин, октадециламин и ацетат октадециламина, а также соли третичных аминов, эфиры сульфоновой кислоты и т. д.

1.2. Современное состояние и перспективы разработки ингибиторов коррозии и составов комплексного действия, эффективность их применения на нефтяных промыслах

В настоящее время в странах СНГ, а также за рубежом выпускаются большое количество специальных ингибиторов, предотвращающих либо коррозию, либо парафиноотложения или солеотложения. Эти ингибиторы, в зависимости от физико-химических свойств среды, проявляют различные защитные свойства (в некоторых случаях они проявляют отрицательный защитный эффект).

Задача научно-исследовательских организаций состоит в том, чтобы подобрать отечественный реагент, обладающий комплексным действием как ингибитор коррозии, парафиноотложений, солеобразования, деэмульгатор,

который бы имел мощную отечественную сырьевую базу.

Разработанный в НИИМСК, г. Ярославль, ингибитор И-25-ДМ предназначен для защиты газопромыслового оборудования от коррозии и наводороживания со стороны агрессивных сред, содержащих сероводород и диоксид углерода. Ингибитор И-25-ДМ прошел расширенные промышленные испытания на газовых промыслах в условиях одновременной закачки в скважины метанола для предотвращения образования гидратов. Ингибитор И-25-ДМ рекомендован для применения на всех действующих установках комплексной подготовки газа (УКПГ) Оренбургского и подобных ему газоконденсатных месторождений [19].

В настоящее время ингибитор «Север-1» применяется для защиты нефтепромыслового оборудования месторождения Жанажол и испытывается на нефтепромыслах месторождения Тенгиз. В НИИМСК (г. Ярославль) были синтезированы и другие ингибиторы коррозии для сред с повышенным содержанием сероводорода и уголекислоты, образцы которых передавались для испытаний во ВНИИСПТнефть. На основании лабораторных исследований для опытно-промышленных испытаний был выбран ингибитор И-21-Д-1, который в лабораторных условиях при испытании в 3%-ном растворе хлорида натрия, содержащем 1 г/дм^3 сероводорода, при 80°C показал защитное действие для углеродистой стали 95,5%, а в 3%-ном растворе хлорида натрия, содержащем 1 г/дм^3 уголекислоты - 90,5%. Ингибитор полностью предотвращает наводороживание углеродистой стали в условиях сероводородной коррозии [20].

Для определения эффективного способа применения ингибитора Север-1 испытаны различные варианты «пробковой» технологии. Даны рекомендации по усовершенствованию выбранного варианта [21].

С целью разработки некоторых теоретических предпосылок подбора и целенаправленного синтеза эффективных ингибиторов сероводородной коррозии, разрабатываемых на базе легких и тяжелых пиридиновых оснований, изучено влияние химической и электронной структуры пиридина с заместителями

различной полярности на изменение их ингибирующей способности [22].

Изучено влияние ингибитора ИКБ-2-2 на зависимость коэффициента пропорциональности между скоростью коррозии и поляризационным сопротивлением от температуры и скорости потока сточных вод нефтепромыслов. При 60°C и выше на коэффициент пропорциональности существенное влияние оказывают температура и скорость потока ингибированных сточных вод, что необходимо учитывать при определении скорости коррозии с помощью прибора Р5035 [23].

Патентованный ингибитор в среде веществ, используемый для повышения нефтеотдачи, таких как водные акриламиды, обладает высокой эффективностью (снижает до минимума, скорость коррозии стали, и имеет большое последствие). Композиция состоит из: а) продукта реакции эпоксида с галоидзамещенным алифатическим компонентом и б) димеркаптана [24].

Одним из методов повышения эксплуатационной надежности нефтепромыслового оборудования является применение ингибиторов коррозии на основе высокомолекулярных соединений. Было испытано 72 реагента импортного и отечественного производства, а также соединения, которые были синтезированы в ВГУ, БСХИ, УНИ и НПО «Союзнефтепромхим» (г. Казань). В результате проведенных лабораторных испытаний наибольшую эффективность показали следующие ингибиторы углекислотной коррозии: СК-378 - фирмы «Серво», Голландия; Север-1 - Омский нефтехимзавод; СНПХ-6003 - синтезирован НПО «Союзнефтепромхим»; К-184, К-2175 - фирмы «Петролайт», (США); Урал-1 - опытное производство НГДУ «Туймазанефть», [25-26].

Исследована эффективность, защиты стали комбинированными ингибиторами в системе углеводород - электролиты, насыщенной H_2S . Установлен синергизм защитного действия ингибиторов ЧАС-21+ИКСГ-1, взятых в соотношении 1:3. Данная смесь ингибиторов рекомендована для защиты оборудования нефтяных и газовых скважин, продукция которых содержит сероводород [27-29].

При кислотных обработках скважин, проводимых с целью интенсификации добычи, оборудование, контактирующее с кислотой, интенсивно корродирует. Коррозионные поражения резко возрастают при повышенных температурах. С целью снижения вредного коррозионного воздействия предлагается использовать специальные ингибирующие композиции, стойкие при высоких температурах, вплоть до 150°C. Применение таких композиций позволяет (по сравнению с самыми эффективными из известных ингибиторов кислотной коррозии) при меньшей в 2 раза их концентрации резко снизить скорость коррозии стали (с 0,4 до 0,17 г/м²*ч) [30].

В работе [31] приводятся результаты лабораторных исследований по определению минимального содержания ингибитора коррозии КИ-1 с учетом совокупности действия таких факторов, как концентрация соляной кислоты, содержание ингибитора, температура и время воздействия кислотного раствора. Показано, что оптимальное содержание ингибитора КИ-1, обеспечивающее достижение максимальных значений коэффициента торможения коррозии, не зависит от времени воздействия кислотного раствора, а определяется концентрацией кислоты и температурой среды. Составлена номограмма, по которой определяется минимальное содержание ингибитора КИ-1 для конкретных условий проведения кислотных обработок.

Даны характеристики пластовых вод месторождения и геолого-технические показатели коррозионно-агрессивных скважин, в которых проведены испытания ингибитора коррозии Север-1. Приведены результаты лабораторных исследований эффективности ингибитора и режимы закачки его рабочего раствора в скважину, и призабойную зону пласта. Определен защитный эффект ингибитора при исследуемых режимах [32].

Исследована эффективность защиты, стали комбинированными ингибиторами в системе углеводород - электролиты, насыщенной H₂S. Установлен синергизм защитного действия ингибиторов ЧАС-21+ИКСГ-1, взятых в соотношении 1:3. Данная смесь ингибиторов рекомендована для защиты обо-

рудования нефтяных и газовых скважин, продукция которых содержит сероводород [33].

Изучено ингибирующее действие нативных азотистых соединений, выделенных при помощи катионита КУ-23 10/60. Испытание ингибирующих свойств концентрата азотистых соединений (КАС) проводилось в 15%-ном растворе технической соляной кислоты. При добавлении в агрессивную среду 0,05% КАС коррозия насосно-компрессорных труб снижается в 2,6-3,8 раза. Дополнительное введение в раствор технической соляной кислоты, йодата калия приводит к уменьшению скорости коррозии в 6,0-8,4 раза, тогда как сам йодат калия является слабым ингибитором коррозии. Повышение температуры коррозионной среды не снижает защитного эффекта КАС поэтому можно предположить, что они действуют по хемосорбционному механизму [34].

Присутствие метанола и производные пиридина в ингибирующей композиции резко снижает процессы солеотложения и коррозии, протекающие одновременно в газовых скважинах. Ингибирующий состав кроме производных пиридина (метилловые производные), дополнительно содержит нитрилотриметилфосфоновую кислоту, азотсодержащих органических соединений (хинолин, пиридин, анилин), и воду [35].

Запатентована ингибирующая композиция для защиты оборудования нефтяных или газовых скважин, одновременно от коррозии и от окажинообразования. Композиция представляет собой предварительно подготовленную смесь, состоящую из ингибитора на основе имидазолина, органофосфатного ингибитора окажинообразования с органическим растворителем и ПАВ (алкилфенолэтоксилат). Композиция используется в виде гомогенной дисперсии. Рабочий раствор готовят на промысле, смешивая композицию с водой или сырой нефтью [36].

В системе поддержания пластового давления (ППД) НГДУ им. Серебровского для заводнения используют сточные промышленные воды, образующиеся в процессе добычи и подготовки нефти и газа на месторождениях

Песчаное - море и Бахар. Лабораторными исследованием установлена коррозионная агрессивность пластовых вод. Анализ полученных данных показал, что увеличение температуры до 40°C приводит к повышению скорости коррозии, с повышением же температуры от 40 до 60°C скорость коррозии понижается, что можно объяснить уменьшением растворимости кислорода. В целях изыскания ингибиторов для защиты оборудования системы ППД был исследован ряд водорастворимых органических соединений. Наилучшие результаты по всем показателям оказались у сульфонатного ингибитора АИ-3С и азотсодержащего ингибитора - бактерицида ВП-1 [37].

Разработан новый ингибитор коррозии ВФИКС-82, который одновременно тормозит процесс кристаллизации карбонатных солей. Применение этого ингибитора для защиты оборудования системы ППД НГДУ «Лениннефть» обеспечило уменьшение ремонтности водоводов в 4 раза за счет снижения скорости коррозии на 80-85% и солеотложения на 70-75%. [38].

В работе [39] обобщены сведения по проблеме повышения эффективности ингибиторной защиты промышленного оборудования в нефтяной промышленности за рубежом. Отмечена необходимость четкой организации работ по испытанию и выбору ингибиторов коррозии, технологии их ввода. Приведены данные о защите бурового оборудования, использовании ингибиторов коррозии в полимерных покрытиях. Рассмотрен опыт ряда фирм по осуществлению программы ингибирования на конкретных месторождениях.

Проведенные исследования показали, что коррозионное разрушение оборудования на участках термического воздействия при общей принципиальной схожести протекания процессов требует индивидуального подхода к определению способа защиты от коррозии. Наибольшим коррозионным разрушениям подвергается глубиннонасосное оборудование добывающих скважин на участках ВВГ. Выкидные линии и нефтесборные коллекторы, как правило, могут быть защищены традиционными методами [40].

В ПО «Нижеволжскнефть» для защиты оборудования и коммуникаций

системы поддержания пластового давления, эксплуатирующийся в условиях сероводородной агрессии успешно используется ингибитор «Д-2», выпускаемый ПО «Укркокс» по ТУ 14-6-187-81. Обработка высокоминерализованной пластовой сточной воды с содержанием сероводорода до 200 мг/л позволила в 4,5 раза уменьшить количество порывов на высоконапорных водоводах. Созданная на основе ингибитора композиция «Дигазфен», обладающая смешанной растворимостью, как в углеводородах, так и в минерализованной воде позволила расширить область использования реагента. В настоящее время он применяется для защиты нефтесборных коллекторов и оборудования эксплуатационных скважин. Обработка ингибитором «Дигазфен» 22 скв., эксплуатирующийся ЭЦН, позволили получить экономический эффект [41].

В лаборатории коррозии БашНИПИнефть разработан и внедряется на промыслах ингибитор коррозии на основе высокомолекулярных органических компонентов. Ингибитор разработан в двух вариантах: ингибитор - летний и ингибитор - зимний (сокращенно ингибитор /Л/ и /З/). Ингибитор /З/ получается добавлением к летнему варианту ароматических растворителей, которые снижают температуру застывания до- 24-27°C, причем эффективность защиты при этом остается на уровне эффективности летнего варианта. Ингибитор может быть изготовлен как в заводских условиях (опытный завод БашНИИ НП), так и на промыслах Башкирии (НГДУ «Туймазанефть», «Октябрьскнефть») смешением компонента ингибитора. Для получения предварительных результатов об эффективности ингибиторов в промысловых условиях были проведены опытно-промысловые испытания этих реагентов в наиболее типичных сточных водах нефтепромыслах Башкирии (НГДУ «Октябрьскнефть», «Туймазанефть», «Уфанефть», «Южарланнефть»). Для оценки защитного действия ингибиторов в короткий промежуток времени использовалась стендовая установка [42].

Рассмотрены различные виды и причины коррозии газонефтепромысловых сооружений. Большое внимание уделено способам защиты от коррозии скважинного оборудования, газонефтетранспортных систем и морских

сооружений, обеспечивающих освоение континентального шельфа, в том числе рассмотрены ингибиторы коррозии и другие способы защиты. На основе анализа отечественных и зарубежных разработок в области коррозии и защиты от нее даны рекомендации по использованию новых, наиболее эффективных методов защиты от коррозии газонефтепромыслового оборудования и другие [43].

При закачке двуокиси углерода в продуктивный пласт с целью увеличения нефтеотдачи возрастает коррозионная агрессивность добываемой продукции. По вопросу влияния двуокиси углерода на процесс коррозии стали существует несколько мнений. Ряд исследователей считают, что уголекислота стимулирует коррозию, стали путем снижения РН среды, по мнению других авторов, уголекислотная коррозия стали, в воде имеет электрохимический характер.

В работе [44] представлен краткий литературный обзор химизма и механизма уголекислотной коррозии. Известно, что скорость уголекислотной коррозии определяется множеством изменяющихся факторов: концентрацией CO_2 , парциальным давлением, температурой, РН среды, присутствием агрессивных компонентов и т. д. Одним из наиболее эффективных методов защиты от коррозии является ингибирование. Проводились испытания имеющихся промышленных и вновь синтезированных реагентов в качестве ингибиторов уголекислотной коррозии.

Рассмотрены особенности коррозии сталей в средах, содержащих сероводород и уголекислый газ. Показана перспективность защиты внутренних поверхностей нефтегазопромыслового оборудования с помощью ингибиторов коррозии. Приведена классификация ингибиторов сероводородной коррозии; описаны способы ингибирования трубопроводов при транспорте сероводородсодержащих сред. Дан экономический расчет противокоррозионной защиты сооружений и оборудования на месторождениях Тенгиз и Жанажол [45]. По разработанной на кафедре технологии Уральского лесотехнического института выпущена опытная партия ингибитора коррозии ТАИХ-321. Ингибитор имеет низкую температуру застывания (минус 60°C), невысокую вязкость.

Степень защиты от коррозии составляет 84,7%. В настоящее время ингибитор используется на нефтепромыслах [46].

Воск - один из крупнотоннажных продуктов переработки сахарного тростника (содержится в количестве 0,05-0,09 мас.%). Наиболее приемлемо его экстракционное извлечение из качасы, представляющей собой продукты осаждения при осветлении сока. Сырой воск содержит 35-40% сложных эфиров глицерина и высших предельных и непредельных (примерно в равных количествах) карбоновых кислот (жиров). 30% сложных эфиров одноатомных спиртов и карбоновых кислот, 19% свободных карбоновых кислот, 5-12% спиртов и альдегидов, 2-5% углеводородов, а также примеси минеральных соединений и кальциевых солей высших кислот [47-48]. Благодаря высокому содержанию сложных эфиров и карбоновых кислот воск интересен как исходное сырье для получения амидов карбоновых кислот и имидазолинов [49-50]. Представители этих классов соединений известны в качестве промышленных эффективных ингибиторов коррозии металлов в процессах нефтедобычи и нефтепереработки [51-54]. Представители того типа азотсодержащих соединений известны в качестве промышленных эффективных ингибиторов коррозии металлов в различных агрессивных средах, в том числе в двухфазных системах типа вода-углеводород применительно к технологическим средам нефтедобычи и нефтепереработки [55].

В основу получения ингибиторов были положены реакции воска и его фракций с моно- и диаминами в направлении синтеза амидов кислот и 2-замещенных амидазолинов [56].

Перспективен воск и как исходный продукт для получения загустителей пластичных смазок для временной защиты металлов от атмосферной коррозии. Получение смазок основано на исследованиях взаимодействия сложноэфирных и кислотных компонентов сырого воска и его фракций с гидроксидами металлов в среде базового нефтяного масла.

Результаты кинетических исследований были использованы при создании

Li, Na, Ca - пластичных смазок на основе сырого воска сахарного тростника. А1-смазка получена обменным взаимодействием натриевых солей карбоновых кислот, синтезированных путем омыления воска с помощью NaOH, с сульфатом алюминия. Разработанные способы позволили получить первые кубинские смазки, отвечающие требованиям стандартов и известным промышленным образцам, таким как солидол, циатим и др. [57].

Для предотвращения засорения и увеличения проницаемости призабойной зоны пласта применяется ингибированная кислотная обработка, позволяющая избирательно вступать в реакцию с породой, не поражая скважинного оборудования [58-65].

Минерализованная вода в продукции скважин приводит нарушению равновесий, и станет причиной отложения солей в системы добычи, обезвоживании нефти и подготовки воды [66].

Количество и состав образуемого осадка зависят от соотношения и химического состава смешивающихся вод, а также изменения физико-химических условий [67].

Для предотвращения отложения солей из нефтяных вод используют водосмешивающие полимеры, различные органические и неорганические комплексоны и их конденсированные фосфаты и др. [68-72].

Нефтяные дисперсные системы весьма разнообразны по своему химическому составу и физическим свойствам. Содержание в них асфальтенов может достичь 10%, парафина – 23% и смол – 80%.

Возникает осложнение при добыче и сборе данных нефти по внутрипромысловым коллекторам и транспорте по магистральным нефтепроводам.

Одним из основных вопросов при этом являются реологические исследования нефтяных дисперсных систем, а также изыскание путей улучшения их транспортабельных свойств.

Предлагается множество способов снижения гидравлических

сопротивлений при транспортировке нефти, таких как поддержание температуры вдоль всей трассы или метод смешивания высоковязкой и маловязкой нефти [73-78].

Одним из эффективных методов, способствующих снижению гидравлических сопротивлений, является использование реагентов, улучшающих транспортабельные свойства нефти и нефтепродуктов.

Motier J.F [79-80] изучал эффективность снижения потерь давления с помощью полимера FLOTMBOOSTER при транспорте нефтепродуктов. Им установлена зависимость кинетики растворения оторочки полимера закачиваемой в трубопровод от диаметра трубопровода, шероховатости стенок, состав нефтепродукта, его температуры, плотности, вязкости, а также от свойств полимеров.

В работе [81] исследованы реологические характеристики тексотропной парафинистой нефти при обработке их сополимерными растворами различной концентрации. Указано, что обработка высоковязкой тяжелой нефти химическими реагентами с образованием водонефтяных эмульсий представляет альтернативный вариант, распространенным методом подготовки, такой нефти к транспорту: подогреву и смещению с менее тяжелыми смесями углеводородов (дизельное топливо, керосином, конденсатом).

На основе предположения о существовании радиальной дисперсии концентрации полимеров предполагаются уравнения для расчета зависимости эффекта снижения сопротивления и расхода жидкости от концентрации полимерной добавки. Экспериментальная проверка предполагаемых уравнений осуществлялась на нефти Самотлорского месторождения, в качестве добавок использовался высокомолекулярный образец полиизопрена [82].

В работе [83] описывается технология и технические средства обработки продукции скважин морских месторождений нефти в Боссовом проливе Австралии. Без снижения вязкости нефти с помощью химических реагентов нельзя обеспечить необходимую пропускную способность транспортных линий.

В качестве понизителя вязкости нефти используется полимер, с длиноцепочными молекулами, который уменьшает степень турбулентности нефтяного потока.

В работе [84] сообщается о создании компанией «Сопосо» полимерной присадки CDR-102, обеспечивающей существенное снижение потерь давления в трубопроводе для перекачки нефти. Отмечается повышение эффективности воздействия присадки по мере облегчения удельного веса транспортируемого флюида.

Впервые полимерные депрессаторы снижающие сопротивление при течении жидкостей по трубопроводам были применены в крупных масштабах в 1979г. на трансаляскинском трубопроводе [85]. В зависимости от вязкости и других, реологических характеристик нефти и нефтепродуктов депрессатор вводится в количестве от 2 до более 34 мг/л на перекачиваемого продукта, при этом давление, необходимое для перекачки продукта может снижаться до 56%.

Введенные по части или всему сечению потока специально полученные гидрофильные частично сшитые сополимеры, набухающие в воде, адсорбционное и адгезионное закрепляются частицами осадков и покрываются маловязким слоем среды, снижают притесненное трение. Такие полимеры затем увеличиваются потоком с увеличением поперечной составляющей вязкости при меньших удельных расходах [86].

В современной нефтяной промышленности для снижения трения жидкостей для перекачки их по трубопроводам используются добавки двух типов. Это могут быть мелкие твердофазные частицы удлиненной формы, например опилки, волокно, полимерные крошки и т.д. Могут использоваться также некоторые линейные полимеры, в частности, полиизобутилен, различные полисиликоны, а также полиалкены акрилатов общей формулы $(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOR})_n$, где $n > 6000$; R – алкильный радикал с числом углеродных атомов от 7 до 22 [87].

В статье [88] поставлен вопрос снижения гидравлических сопротивлений при перекачке высоковязкой нефти применением многофункциональной композиции ПАВ МЛ-80. Это композиция на промысловом трубопроводе месторождения

Каражанбас позволило значительно повысить эффективность его работы за счет снижения гидравлических сопротивлений.

Запатентован способ понижения вязкости [89] сырой нефти, добываемых из скважин или подлежащих термохимической обработке на поверхности. Для обработки нефти с относительно высокой органической кислотностью дозировочным насосом закачивают сильные основания (в чистом виде или в смеси с деэмульгаторами), которые вступают в реакцию с природными эмульгаторами, присутствующими в нефти и преобразуют их анионные деэмульгаторы.

С целью повышения длительности действия и эффективности защиты для снижения асфальто-смоло-парафинистых отложений предложена композиция, включающая неионогенного ПАВ и анионного ПАВ содержащие бинарную смесь на основе натрийалкилбензолсульфаната и натрийалкансульфаната. Этот состав, кроме того, снижает гидравлическое сопротивление [90].

В своих исследованиях Булина И.Т. [91] показала, что МЛ-80, представляющие собой композиции из неионогенных и анионоактивных ПАВ, углеводородного растворителя и солей фосфорной кислоты. Поставленные эксперименты [92] с целью выбора наилучших условий для трубопроводного транспорта высоковязкой нефти, переводят их в эмульсионное состояние.

Исследование взаимодействия постоянного электромагнитного поля с потоками тяжелых нефтяных эмульсий показали, что [93] этот способ обработки для снижения гидравлических сопротивлений нефтепроводов не перспективен.

Результаты работы [94] свидетельствуют о существенном влиянии вибрационного воздействия на вязкоупругие свойства мангышлакской нефти, которые способны понижать их вязкость в сотни раз.

Проведенные исследования в институте ВНИИСПТнефть [95] показывают, что уменьшением расхода ПАВ при снижении гидравлических сопротивлений возможно частичной заменой их растворителя. Такая замена повышает эффективность применения реагентов в системах сбора.

1.3. Области применения и перспективы использования вторичных продуктов производства растительного масла

В современном мире самые важные задачи экономики являются более безотходное применение вторичных ресурсов в народном хозяйстве. Этот вопрос является одним из большой части проблемы охраны окружающей среды, так как не менее 96% возобновляемые ежегодно вторичные ресурсы и добываемого из недр земли сырья идет на отходы [96-113].

Часто отходами объявляют вторичные продукты и полупродукты. Это целиком относится к миллионам тонны возобновляемого сельскохозяйственного сырья, ежегодно перерабатывающей из семян хлопчатника концентраты белка, шелуха, и такие важные продукты технического назначения, такие как насыщенные кислоты, мылосточковая жировая масса, глины, содержащие жирные отдельные, госсиполовая смола, госсипол и другие [110].

Как видно госсипол Госсиполовая смола (ГС) в соответствии структурной формуле имеет 6 ОН - групп, значения РН которого ниже семи, поэтому образует госсиполатов с металлами имеющие внешнем орбите двух и более электронов. Сложные эфиры жирных кислот ГРМ с полиолами можно использовать для обработки кож [110].

Новым и перспективным направлением следует считать использование их для производства ПАВ (поверхностно-активных веществ) [111-113]. Кроме того, дистиллированные жирные кислоты, выделенные из мылостока, при флотации полезных ископаемых может заменять олеиновую кислоту [114-115]. На их основе для хлорсодержащих полимеров получены стабилизаторы [116, 117].

Жировая масса нашла применение и в дорожном строительстве. Введение ее в виде добавок 1-1,2% существенно повышает устойчивость битумных эмульсий [118, 119], которая указывает на то что, она является успешным ингибитором радикальных реакций окисления, полимеризации и др. [120-122].

ГРМ используется при производстве модификатора эпоксидных смол [123], литейном производстве [124], для мастики, шпаклевок, лаков, огнезащитных

составов, антисептиков [125], стабилизаторов комплексного действия, различных ионообменных смол.

Применение гидролизных ГРМ в качестве смазочной добавки буровых растворов повышает долговечность подшипников порода разрушающего инструмента [126].

Водный раствор гидролизный ГРМ имеет поверхностную активность и можно использовать в качестве замедлителя коррозии [127]. Из него также получают смазочно-охлаждающие жидкости, технологические смазки [128-135]. При получении композиционных смазочных систем для металлообработки и двигателей добавляют их к маслам в качестве жидкокристаллических веществ [136].

Гудрон рафинации является основой для получения смазок для машиностроения [137] и железнодорожных составов [138].

Госсиловые смолы можно использовать для стабилизации дисульфида молибдена в маслах. Кроме того они оптимизируют триботехнические параметры суспензионных масел [139].

Перегранные карбоновые кислоты из масла можно применять в качестве гидролизного материала при получении металлсодержащих смазок вида солидола [140-141].

ГРМ является успешным замедлителем окисления органических веществ [142], поэтому он используется для защиты нефтяных и пищевых продуктов, а также резиновых изделий. ГРМ применяют в производстве крепителя стержней в литейном производстве, лаков горячей сушки, имеющие термостойкие и антикоррозионные свойства [143-146].

ГРМ используется в производстве антисептиков для защиты древесины от домового грибка [147], в производстве огнезащитных ее составов [148] и в качестве флотореагента [145-146].

Антисептик для защиты древесины от домового грибка представляет собой цинковые соли ГРМ, образующиеся непосредственно на защищаемой

поверхности [146-147]. Огнезащитные составы для древесины готовятся путем сульфирования смолы концентрированной серной кислотой [146, 148].

Лакокрасочные материалы, полученные на основе госсиполовой смол (ГС) с применением уайт-спирта, ксилола и толуола быстро сохнут и обладают лучшими физико-механическими показателями [148, 149].

1.4. Заключение к литературному обзору

Приведенный литературный обзор показывает, что только с 1943г. проблема коррозии стала предметом пристального внимания со стороны ученых и инженеров. Как показало исследование, за последние годы резко участились факты коррозионного разрушения нефтепроводов. Ряд проведенных мероприятий не дал положительного результата.

Поэтому созрел необходимость создания ингибиторов обладающих комплексным действием как ингибитор коррозии, парафиноотложений, солеобразования и коагулянты механических и органических примесей, деэмульгатор, которые бы имели мощную отечественную сырьевую базу.

ГРМ - отход масложировой промышленности, образующийся при дистилляции растительных масел. Выход ГРМ составляет 13-20% к весу сырых жирных кислот растительных масел. Ежегодный объем ГРМ только по Душанбинскому масложировому комбинату составляет около 8000 тонна.

Наличие в республике крупнотоннажных отходов переработки растительных масел обусловило необходимость проведения исследований по разработке и дальнейшего изучения замедлителей комплексного действия на основе ГРМ с применением в качестве активирующих агентов пиридиновые основания, МЭА, ДШФВН.

В СНГ и за рубежом, как показал анализ литературных источников, ингибиторов коррозии металлов на основе отходов хлопкового масла не производится, за исключением ряда работ проведенных автором [144-152]. Однако эти работы в общем плане носили поисковый характер.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПЛАСТОВЫХ ВОД МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТАДЖИКИСТАНА

2.1. Химический состав и коррозионно-активных особенностей пластовых вод нефтяных месторождений Таджикистана [7, 9-А]

Разрушающее воздействие флюидов пласта на нефтепромысловое оборудование зависит от содержания коррозионно-активных компонентов, таких деполяризующих компоненты, как O_2 , CO_2 , H_2S .

Как видно из таблицы 2.1, воды нефтяные промысла Кичик-Бель, Акбаш-Адыр, Шаамбары отличаются высокой коррозионной активностью по той причине, что содержат большое количество сероводорода (от 105 до 170 мг/л).

Таблица 2.1 - Химический состав пластовых вод месторождений Таджикистана

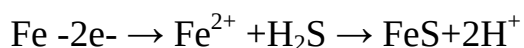
Ионы	Содержание ионов, мг/л,			
	Нефтеабад-ский НДГУ	Бештентяк	Шаамбары	Кичик-Бель – Ак-Баш-Адыр
Na^+ , K^+ + NH_4^+	44589.6 +36.0	39944.3+ 55.0	6686.7+ 213.0	31814.0+ 60.0
Ca^{+2}	4308	2755.5	1628.3	5810.5
Mg^{+2}	1216.0	988.0	1064.0	2584.0
Fe^{+2} , Fe^{+3}	1.6	1.6	384.0	След.
Cl^- + Br^- , I^-	79410.5+ 42.3	67628.1+ 95.9	13904.6+ 42.1	63927.5 + 335.6
SO_4^{+2}	488.3	1818.8	3345.0	2334.0
HCO_3^{+2} (H_2S)	219.6 (-)	305.5 (4.72)	1738.5 (105.0)	317.6 (170.0)
Минерализация	130312.5	113592.8	29006.69	107365.6

Растворимость H_2S в воде при 30°C с парциальным давлением 1 атм,

составляет приблизительно 3000 мг/л. Насыщенный раствор сероводорода создает в электролите концентрацию водородных ионов с pH порядка 4. Он является слабой кислотой и при растворении в воде диссоциирует две ступени $K_1=10^{-7}$ и $K_2=10^{-3}$) по схеме: $\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^- \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$

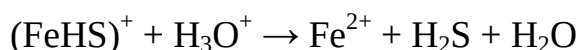
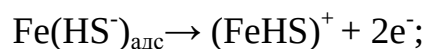
В щелочных растворах (при pH выше 9) сероводород находится преимущественно в виде ионов, в кислых растворах (при pH ниже 4) в виде молекул. Ввиду этого, в электролитах, содержащих H_2S , в зависимости от pH среды присутствуют ионы H^+ , HS^- , S^{2-} и молекулы сероводорода. При совместном нахождении в растворе с кислородом, H_2S окисляется.

Коррозия углеродистой стали, с участием H_2S протекает с деполяризацией водородом по схеме: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_2$;



Первичными продуктами коррозионного процесса являются атомы и молекулы H_2 и Fe^{2+} , которые вступают в реакцию с ионами HS^- и S^{2-} , образуя сульфида железа с общей формулой Fe_xS_y , которые являются вторичные продукты коррозии.

Скорость коррозию усиливает способность образовывать микрогальванические пары осадок сульфида в контакте с железом или сталью. Одной из характерных особенностей сероводорода как коррозионного агента по отношению к железу и стали является его каталитическая роль. Это объясняется следующей схемой: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{HS})_{\text{адс}} + \text{H}_3\text{O}^+$



На нефтяной промысли Шаамбары минерализация вод в среднем составляет 30 г/л, а по Кичик-Бель и Акбаш-Адыр 100-140 г/л. Кроме того пластовые воды месторождений Шаамбары и Кичик-Бель - Акбаш-Адыр содержат значительные концентрации ионов кальция и сульфатов, что вызывает на оборудовании солеотложение. Залежи нефти разрабатываются при сильном напоре пластовых вод. Весь фонд скважин - глубинно-насосный. Обводненность - 92%.

Наличие большого количества агрессивных компонентов, высокая обводненность продукта скважин усиливает скорость коррозии в нефтяных коллекторах по мере обводненности увеличивается от 0.1 до 0.9 г/м²·ч, а в водоводах колеблется от 1.5-2.5 г/м²·ч.

В флюидах, продуцируемые на месторождениях Нефтебадского НГДУ содержится CO₂, а также наблюдается высокое содержание HCO₃⁻ ионов. В составе газа некоторых скважин содержится H₂S (0.1-0.15 %) и во всех - CO₂. Пластовые воды всех залежах высоко минерализованы (113.7-157.7 г/л) является CaCl₂-вых и не содержится H₂S.

Обводненность месторождений Рават, Сев. Канибадам, Канибадам составляет - 60-80 %, Ниязбек - Сев. Каракчикум около – 60 %, Айритан – 90 %. Скорость коррозии на этих месторождениях по мере обводненности составляет 0.05-0.48 г/м²·ч.

На месторождении Бештентяк минерализация воды колеблется от 75 до 187 г/л. Коррозионная активность продуктов скважин этой залежи вызвана высоким содержанием CO₂ (2-2,5 %) и сероводорода. В последнее время в системе сбора и подготовки нефти и воды периодически обнаруживается увеличение сероводорода. Дальнейшие наблюдения показали, что с мая 2008 года до настоящего времени сероводород не обнаруживался или обнаруживается в концентрации равной 2.5-5.0 мг/л. Образование сероводорода по всей вероятности протекает под влиянием жизнедеятельностью сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ). Следует указать на то, что СВБ размножаются под осадками парафина и продуктов коррозионное вещество и, плёнки нефти и при опреснении сточных и подтоварных вод. В резервуарах м/р Бештентяк имеются условия для развития СВБ. Сильная коррозионная разрушения нефтепромыслового оборудования на этом месторождении связана с совместным действием CO₂, H₂S, O₂, и особо агрессивного осадка сульфида железа.

Как видно из таблицы 2.1, в добываемых на месторождении Бештентяк продуктах содержится один из сильных коррозионно-активных агентов – CO₂ и

наблюдается высокое содержание HCO_3^- ионов, которое собственно показывает концентрацию растворенного в воде углекислого газа.

CO_2 , растворяя в воде, образует H_2CO_3 , диссоциирующую на ионы согласно обратной реакции: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

В нормальных условиях равновесие этой реакции сильно смещено влево. При повышении концентрации CO_2 или при связывании ионов водорода, равновесие смещается вправо. H_2CO_3 диссоциирует в незначительной степени, потому что она относится к слабым кислотам.

На коррозионный процесс имеет большое влияние температура. Скорость электрохимической коррозии увеличивается с повышением температуры. Исследования показали, что при повышении температуры от 28 до 80 °C скорость коррозии стали в дистиллированной, а потом в насыщенной CO_2 воде при 50 кг/см² возрастает почти в пять раз и достигает значительной величины (12.5 г/м²ч). Этим и объясняется сильная коррозия на ТХУ и резервуарах (особенно кровля) месторождения Бештентяк.

При пресыщении воды двуокисью углерода на поверхности металла образование защитной карбонатной пленки невозможно, поэтому коррозия в этом случае будет протекать беспрепятственно и определяться содержанием в воде CO_2 .

В воде месторождения Бештентяк обнаружен кислород, вероятно, попавший из-за негерметичности резервуаров или другого оборудования. Как известно, растворенный O_2 определяет коррозионную активность сред.

Коррозионный процесс также определяется скоростью потока и деэмульгатора (см. таблицу 2.2). Температура на установках подготовки нефти и на термохимических установках изменяется от 20 до 80 °C, при этом скорость коррозии увеличивается примерно в 1.5-2.0 раза. Еще большее увеличение скорости коррозии наблюдается при увеличении скорости потока жидкости, например, при изменении скорости перемешивания среды от 0 до 0.25 м/с, приблизительно в пять раз. В таблице 2.2 приведены значения скорости коррозии

Ст.3 в пластовых водах месторождений Таджикистана, определение в лабораторных условиях.

Таблица 2.2 - Скорость коррозии Ст.3 при перемешивании среды в присутствии деэмульгатора и без него. Температура среды 25 °С

Среда	Скорость коррозии, г/м ² ч	
	Среда неподвижная	Скорость перемешивания среды 0.25 м/с
Месторождения Кичик-Бель		
Пластовая вода	0.17	0.43
То же с деэмульгатором	0.17	0.48
Месторождения Шаамбары		
Пластовая вода	0.15	0.41
То же с деэмульгатором	0.16	0.53
Месторождения Бештентяк		
Пластовая вода	0.09	0.38
То же с деэмульгатором	0.16	0.46
Месторождения Нефтеабдского НГДУ		
Пластовая вода	0.036	0.08
То же с деэмульгатором	0.044	0.12

Скорость коррозии металла определяли в зависимости от времени и по графику $K=f(t)$ находили участок с постоянной скоростью, которая равна реальной скорости коррозии в исследуемой среде. Результаты показывают, что наибольшая скорость коррозии наблюдается в месторождениях Кичик-Бель, Шаамбары и Бештентяк, что и соответствует степени разрушения оборудования на этих промыслах.

2.2. Выбор исходных материалов и исследование их свойств [10, 14-А]

Гудрон растительного масла (ГРМ) - отход масложирового комбината, представляет собой вязкотекучую массу черного цвета, содержащую в своем составе в основном пальмитиновую, стеариновую, олеиновую и ланолеву кислот, госсипол, белковые вещества, различные фосфорные и другие соединения [141]. Температура каплепадения ГРМ по Уббелодс составляет + 50°C.

ГРМ получают в виде остатка при перегонке органических кислот, выделенных из неочищенного хлопкового масла. В работе использовано ГРМ Душанбинского масложирового комбината.

Результаты группового и элементного анализа ГРМ приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 - элементный и групповой состав гудрона растительных масел

№ п/п	Наименование	Содержание, %		Элементный состав, %			
		продукта	H ₂ O	C	H	O	N
.	ГРМ	100	4	82.5	9.7	7.1	0.7
.	Групповой состав:						
.	- остаток	90	-	83.4	8.5	7.3	0.8
.	- масла	2	-	84.6	11.6	6.7	0.1
.	- жидкая фракция	2	-	76.7	13.4	5.9	-
.	- парафин	1	-	85.9	14.3	9.8	-
.	- ароматические углеводороды	5	—	85.2	8.4	6.4	—

В ИК - спектре ГРМ присутствуют полосы поглощения при 3110 - 765 см⁻¹, 1610, 1715, подтверждающие наличие различных функциональных групп органических кислородосодержащих соединений (-ОН, С=О, СООН).

Добитумная широкая фракция высокосернистой нефти (ДШФВН) в связи с высоким содержанием органической серы не находит должного применения. Характеристика ДШФВН из нефти месторождений Ак-Баш-Адыр приведена в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Физико-химическая характеристика ДШФВН

Плотность, г/м ³	0.8672
Преломления, n_d^{20}	1.4800
S, %	3.95
$T_{\text{кипения}}, ^\circ\text{C}$	
Начало	120 $^\circ\text{C}$
Конец	400 $^\circ\text{C}$
Вязкость, ссг	5.9

ДШФВН имеет следующий элементарный состав, мас. %: $S_{\text{общ.}} = 1,05-4,10$ (в том числе $S_{\text{сульфидной}} = 0.75-3.15$); C – 83.7-84.75; H_2 – 11.1-15.2. При перегонке (до 350 $^\circ\text{C}$) дистиллирует на 92,0-93,0%. Углеводородный состав следующие парафиновые - 21.1%; ароматические – 35.39; нафтеновые углеводороды - остальные. ДШФВН состоит из следующего структурно-группового состава органических соединений серы, мас. %: циклические и насыщенные сульфиды - 75-80 %; тиофены - 20-25 %.

В настоящей времени ДШФВН изучается в качестве маловязкого углеводородного разбавителя при перекачке неньютоновской вязкопластичной нефти, разжижителей, депрессантов и пластификаторов и т.д.

Пиридиновые основания, является вторичным продуктом процессов коксовании и газификации углей (ПКУ), и состоять из гетероциклических соединений с общей формулой $C_nH_{2n-5}N$. При сопоставлении данных по выходу пиридиновых оснований из Фан - ягнabских углей (Фракция до 300 $^\circ\text{C}$ – 1.38-5.75% к смоле; фракция 300-360 $^\circ\text{C}$ – 4,15-6,56% к смоле) получается значительно больше, чем из углей Кузбасса (фракция до 300 $^\circ\text{C}$ - 1.52% к смол; фракция 300-360 $^\circ\text{C}$ – 0,84% к смол).

Из них синтезируются промышленные ингибиторы: катапины [150], И-1 (И-1-А, И-1-В, И-2-В, И-3-В) [151], КПИ-3, С-5 [152] и другие.

Ингибитор сероводородной коррозии марки «Дигазфен» (Д) содержит тяжелые пиридиновые основания, полученные из отходов коксохимического производства (производных хинолина) и амино-эфиры жирного ряда. «Дигазфен» обладает достаточным ингибирующим действием в минерализованных водно-углеводородных средах насыщенных сероводородом.

Нами разработан ингибитор коррозии на основе ингибитора Дигазфен и ГРМ. Как показали исследования, этот ингибитор эффективен в жидких средах, содержащих сероводород, углекислый газ и кислород.

Кубовый остаток моноэтаноламиновой очистки аммиака (МЭА) имеет коричневого цвета с запахом аммиака, плотность 1,05-1,1 г/см³. Анализом установлено, что состав МЭА имеет следующие компоненты, мас. %:

Смолистые вещества - продукт полимеризации МЭА -55-56

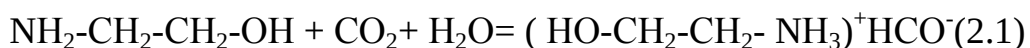
Моноэтаноламин - 5-12

Муравьиная кислота - 1-3

Вода - 25-30

Моноэтаноламин получают взаимодействием аммиака с окисью этилена. Моноэтаноламин используется для поглощения кислых газов и серосодержащих органических соединений. Моноэтаноламин в нефти и углеводородах не растворяется.

Химическая формула моноэтаноламина $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Для очистки природного газа и аммиака от кислых компонентов (например, CO_2 , H_2S) в качестве сорбента применяют раствор моноэтаноламина. При обработке газов моноэтаноламина при относительно низкой температуре и высоком давлении протекают следующие обратимые реакции:



Образующиеся кислые соли не стойки к нагреванию, на чем и основана регенерация поглотительного раствора моноэтаноламина. При повышенных температурах соли начинают разлагаться. Регенерация моноэтаноламина

осуществляется в десорбенте (отпарной колонне) при температуре более 100°C и редуцированном давлении.

Смола МЭА имеет следующий элементный состав, %: С – 55.37; Н – 8.97; N – 26.42; О – 9.24 (по разности).

ИК - спектры смолы МЭА имеют следующие полосы поглощения. 3335 см⁻¹ - валентные колебания NH-группы, 1504 см⁻¹ - деформационные колебания NH-группы, 1117 см⁻¹ - ассиметричные валентные колебания C-O-C - группы, 2940 см⁻¹ - валентные колебания CH₂-группы, 1438 см⁻¹ - деформационные колебания CH₂ - группы.

Смолы моноэтаноламина предоставляют собой не только поверхностно-активными веществами, но и хелато-комплексобразователями с многовалентными металлами (ПАВ не обладает такими свойствами). МЭА является отходом очистки аммиака и сжигается.

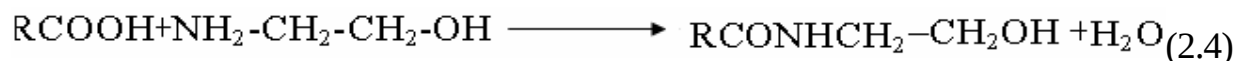
ПАВ (ОП-10) – полимер дистиллят моноалкил-фениловый эфир полиэтилен гликоля имеет следующий формулу: C_nH_{2n+1} C₆H₄O(C₂H₄O)_mH, где n = 8-10, m= 10 - 12 (ОП-10) – ГОСТ 8433-81.

Приготовление аминовые соли гудрона растительных масел. При смешивании МЭА с ГРМ протекает следующая реакция по схеме:



При этом образуются аминовые соли органических карбоновых кислот. При соотношении 0,5-1,2 это соль является однородным продуктом мазеобразной консистенции черного цвета. В питьевой воде при 20°C растворяется около 300 г/л. Полученные органические соли в воде образуют коллоидные растворы. Для получения эмульсии используется 5-10% раствора аминовой соли ГРМ. Состав раствора эмульгатора в мас. %: МЭАГРМ - 5-10; вода - 90-95;

При нагревании ГРМ с МЭА протекает реакция конденсации с получением амидов и H₂O:



Введение свободного МЭА приводит к снижению вязкости, улучшающей пластичность полученного продукта с водорастворимыми свойствами.

Таким образом, продукт нагревания соли $\text{RCOO}^-\text{МЭАН}^+$ содержит высшие карбоновые кислоты (RCOOH), амиды жирных кислот (RCONH-R), амины $[(\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})_n]$, соли аминов ($\text{RCOO}^-\text{МЭАН}^+$), сложные эфиры.

Приготовление рабочего раствора реагента типа ИХАНРТ. Предварительно получают соль ГРМ и МЭА путем прибавления разогретому ГРМ до 90°C в количестве 25- 40 мас. %, добавляют 5-25 мас % МЭА и перемешивают в течение 0,5 часа. Затем добавляют при перемешивании 20 мас. % смесь НТФ с ингибитором коррозии «Дигазфен» или пиридиновые основания (ПКУ) при массовом соотношении 1:19, 15 мас. % ПАВ (ОП-10), 20 мас. % ДШФВН до получения однородной массы, представляющие собой жидкость коричневого цвета.

2.3. Методы исследования процесса коррозии в условиях лаборатории и промысла

Основная задача коррозионных испытаний следует в определении продолжительности службы и надежности нефтепроводов и технологических техники в агрессивной дисперсной гетерогенной системе.

Изучение коррозии можно разделить на лабораторные, стендовые и промышленные. В лабораторных условиях испытания проводят на ячейках с применением модельных сред.

Стендовые испытания проводят с помощью металлических образцов и датчиков в естественных условиях эксплуатации конкретного технологического оборудования и трубопроводов.

Промысловые испытания проводят на действующем технологическом оборудовании и трубопроводах.

Как правило, коррозионные испытания проводят в таком порядке, сперва, лабораторные, а затем стендовые и промысловые. Коррозионные испытания по

продолжительности подразделяются на ускоренные и длительные.

Для исследования процесса протекания коррозии и оценки действенности меры против коррозии при защите нефтегазопромыслового оборудования применяют такие лабораторные методы, как гравиметрии и электрохимии. Широко применяют коррозиметры, работающие по принципу измерения электрического сопротивления.

Гравиметрия. Наиболее распространенным методом, позволяющий измерить общую скорость коррозии непосредственно по потере массы образцов-свидетелей является гравиметрический метод. В основном в нефтяной промышленности гравиметрия применяется для оценки равномерной коррозии.

На основе Отраслевого стандарта ОСТ 39-099-79 «Ингибиторы коррозии. Методы оценка эффективности защитного действия ингибиторов коррозии в нефтепромысловых сточных водах».

Расчёт проводится по уменьшению веса образцов до и после протекание коррозионного процесса по соответствующей формуле: $K = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau} \cdot 1000$

г/м²·час, (2.5) где: m_1 - вес образца металла до испытания, г;

m_2 - вес образца после испытания, г; S - площадь поверхности образца, м²;

τ – длительность испытания, час; K - скорость коррозии, г/м²·час.

Защитное действие ингибиторов коррозии (Z) определялось по формуле:

$Z = \frac{K_o - K}{K_o} \cdot 100 \%$, (2.6.) где: K_o - скорость коррозии образцов в присутствии

ингибиторов, г/м² час; K - скорость коррозии образцов без ингибиторов, г/м² час.

Защитный эффект может быть определен также по коэффициенту γ , который

равен: $\gamma = \frac{K_o}{K}$ (2.7.)

Электрохимические методы снятия поляризационных кривых. Все выполненные работы, с использованием потенциостатической техники, разделяется на две группы - опыты, проводившиеся со статическим и вращающим дисковым электродом. Использование вращающегося электрода оказалось весьма

эффективным для определения времени последствия ингибиторов.

Методика потенциостатических исследований со статическим электродом. При этом используется следующее оборудование: 1 - термостат V-10; 2 - магнитная мешалка ММ-3М; 3 - электрохимическая ячейка ЯСЭ-1; 4 - потенциостат П-5827М; 5 - платиновый вспомогательный электрод; 6 - хлор-серебряный электрод сравнения ЭВЛ-1М; 7 – миллиамперметр; 8 - программатор П-8.

Цилиндр из Ст.3 использовался в качестве рабочего электрода. Площадь торца цилиндра - 1см^2 , высота – 50 мм. Для исключения контакта боковой поверхности с агрессивной средой цилиндр плотно запрессован в тефлон.

Изучение ПК сводится к определению скорости коррозии $i_{\text{корр}}$. Общее

$$\text{уравнение ПК имеет вид: } i = i_{\text{корр}} \cdot \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a n_1 F}{RT} \eta_{\text{корр}}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_k n_2 F}{RT} \eta_{\text{корр}}\right) \right\} \quad (2.8.)$$

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 анодном и

катодном поляризации, $\sigma = \frac{2,3RT}{nF} \left(\frac{\partial \lg i}{\partial \eta} \right)$; n_1, n_2 – валентность реакций окисления

металла и восстановления окислителя; F - число Фарадей (96500 Кл);

R - газовая постоянная (8,31 Дж/°C); T - температура в °К. При

$$\alpha = 0,5 \quad i = 2i_{\text{корр}} \cdot \text{Sh}\left(\frac{nF\eta}{RT}\right) \quad (2.9.), \text{ т.е. катодные и анодные ветви ПК симметричны,}$$

но реальные ПК редко симметричны. При поляризации электрода в большом

диапазоне потенциалов относительно $\eta_{\text{корр}}$. $\eta_{\text{корр}} = (\varphi - \varphi_{\text{корр}}) \gg \frac{RT}{\alpha n F}$ и одним из

слагаемых в (2.10.) можно пренебречь. Таким образом, для анодной и катодной

$$\text{ветвей ПК имеем уравнение: } i = i_{\text{корр}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_a n_1 F}{RT} \eta_{\text{корр}}\right) \quad (2.11.) \quad \text{и}$$

$$i = i_{\text{корр}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{\text{корр}}\right) \quad (2.11.) \text{ после логарифмирования получим}$$

$$\eta_{корр} = 2,3 \frac{RT}{X_a n_1 F} \lg\left(\frac{i}{i_{корр}}\right) \quad (2.12.) \quad \text{и} \quad \eta_{корр} = 2,3 \frac{RT}{X_k n_2 F} \lg\left(\frac{i}{i_{корр}}\right) \quad (2.13.)$$

Итак, видно, что в координатах $\eta_{корр.} = \varphi - \varphi_{корр.}$ и $\lg i$ ПК должны подчиняться линейной зависимости. Таким образом, экстраполируя прямолинейные (тафелевские) участки на реальных ПК до $\eta_{корр.}$, получим при их пересечении значение скорости коррозии $i_{корр.}$

Для определения скорости коррозии металла в единицах массы, применяется закон Фарадей: $\sigma = \frac{M}{\left(\frac{m}{l}\right)} \cdot \frac{Q}{F}$ (2.14.) где: σ - количество

окисленного или восстановленного на электроде вещества;

Q - количества проходящего электричества; F - число Фарадей;

M - молекулярный (атомный) вес; l, m - число молекул (атомов, ионов) и электронов в стехиометрическом уравнении реакции.

Если металл с плотностью ρ (г/см³) растворяется по реакции $Me - \rightarrow Me^{m+} + me$ со скоростью i (А/см²), то K (мм/год) устанавливается так: потеря массы за год из 1 см² поверхности металла равна G . Тогда толщина корродированного слоя в мм равна $10 \sigma / \rho$. Подставляя в G из (2.10.) и учитывая, что $Q = it$, где $t = 1 \text{ год} = 3.15 \cdot 10^7 \text{ с}$, а $l = 1$, получим:

$$K = 10 \frac{G}{\rho} = \frac{10}{\rho} \cdot \frac{Mi}{m} \cdot \frac{3,15 \cdot 10^7}{9,65 \cdot 10^4} = 3,26 \cdot 10^3 \frac{Mi}{m\rho} i \quad (2.15). \quad \text{Для}$$

металлического электрода из Ст.3 имеем:

$$K = 3,26 \cdot 10^3 \cdot \frac{56}{287,6} i = 635,10^3 i_{(мм/год)} \quad (2.16)$$

или $K = 10,43 \cdot 10^3 \cdot i_{(г/м^2 \cdot час)} \quad (2.17)$

Методика потенциостатических исследований с вращающимся электродом. Оборудование: 1 - потенциостат П-5848; 2 - термостат ν - 10 (ГДР); 3 - мешалка LR-40; 4 - цифровой электронный тахометр ТЦ-3М; 5 - электронный

секундомер СЭЦ-100; 6 - автотрансформатор ЛАТР-1М; 7 - вентилятор; 8 - миллиамперметр.

Работа проводилась на потенциостате П-5848, имеющем более широкий диапазон измерений по току ($\pm 1\text{A}$) по сравнению с П-5827М ($\pm 0.5\text{A}$), вращающийся электрод представляет собой цилиндр из стали Ст.3 с площадью торца 1 см^2 и высотой 5мм. Цилиндр запрессован во фторопластовую втулку высотой 10 см. Внутри, которой проведен сигнальный провод от металлического цилиндрика до медного кольца, укрепленного в верхней части втулки. Электрод закреплен вертикально в цанговом зажиме гибкого провода от мешалки LR-40. Питание привода осуществляется через стабилизатор С-0.75, что дало возможность поддерживать заданную скорость вращения электрода с точностью - 1об/мин при $n \leq 2000$ об/мин. Контроль скорости вращения обеспечивает тахометр дистанционно связанный с фотоэлектрическим датчиком ДФ-УХЛ, который размещен в непосредственной близости от электрода.

Метод использовался также для определения времени последействия пленкообразующих ингибиторов, т.е. времени, прошедшего после нанесения ингибитора на поверхность металла, в течение которого он удовлетворительно сохраняет свои защитные свойства.

Подготовленный электрод (см. методику потенциостатических исследований со статическим электродом) помещается в среду с ингибитором (10%-ный раствор в органическом растворителе). При скорости вращения 500 об/мин формируется защитная пленка на поверхности торца электрода в течение 5-15 мин (в зависимости от вида растворителя). Избыток ингибитора удаляется в исследуемой среде при вращении электрода со скоростью 1000 об/мин в течение 1 мин. Далее снимаются анодные и катодные ветви ПК по методике со статическим электродом.

При определении времени последействия, электрод с нанесенной пленкой ингибитора помещается в ячейку и поляризуется (катодной или анодной) в течении 20 сек со скоростью 0.5 мВ/с , т.е. $|\varphi - \varphi_{\text{корр.}}| = 10\text{мВ}$. Метод основан на

допущении линейности ПК вблизи $\varphi_{\text{корр}}$, что позволяет судить о состоянии пленки ингибитора по изменению поляризационного сопротивления

$$R_p = \left(\frac{d\varphi}{di} \right) \varphi - \varphi_{\text{корр}}, \quad \text{или,} \quad \text{переходя к} \quad \text{конечным}$$

интервалам, $R_p = \left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta i} \right) \Delta\varphi = 10 \text{ мВ}$ (2.18). Скорость коррозии определяется

$$\text{по известному выражению метода поляризационного сопротивления: } i = \frac{B}{R_p} \quad (2.19)$$

$$\text{где, } B = \frac{d_a d_c}{2,3 (d_a d_c)} \quad (2.20). \text{ Величины } d_a \text{ и } d_c \text{ (тафелевские наклоны)}$$

определяют наклон ПК (точнее - наклон прямолинейных тафелевских участков) при $\Delta\varphi=0$, или $\varphi-\varphi_{\text{корр}}$. Эти величины d_a и d_c определялись в независимых опытах, при поляризации с $\Delta\varphi>25\text{мВ}$.

Таким образом, изменение R_p во времени дает возможность судить об изменении скорости коррозии i по (2.21.) при известном значении B (величина B меняется со временем незначительно).

Поскольку процесс десорбции ингибитора с металлической поверхности растянут во времени, время последействия оценивается по изменению производной величины фарадеевской проводимости $G=R^{-1}$ по времени, т.е. по функциональной зависимости $\Delta G/\Delta\tau=f(\Delta\tau)$. Кривая в этих координатах имеет максимум (пик или площадку), по положению которого и определяется время последействия. Рисунки (2.1), (2.2) графически иллюстрируют выше изложенное высказывание.

Дифференцирование кривой $G=f(\tau)$ производится графическим методом. Дифференцирование выполняется графическим методом в конечных интервалах ΔG и $\Delta\tau$. Величина $\tau \text{ п.д.}$ (рис.2.1.) условно принимается за время последействия ингибитора в данной среде.

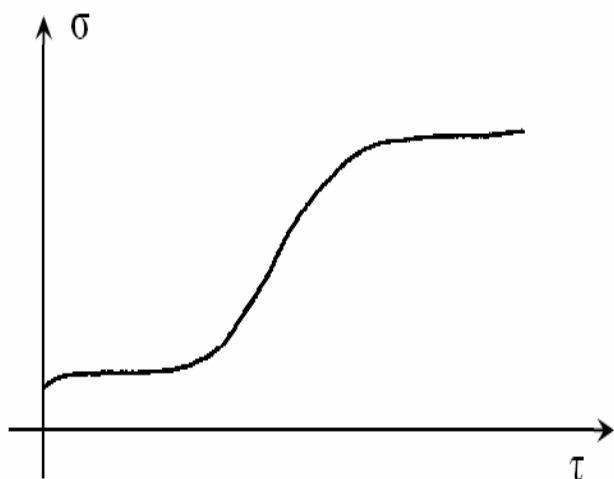


Рисунок 2.1 - Вид функциональной зависимости $G = f(\tau)$

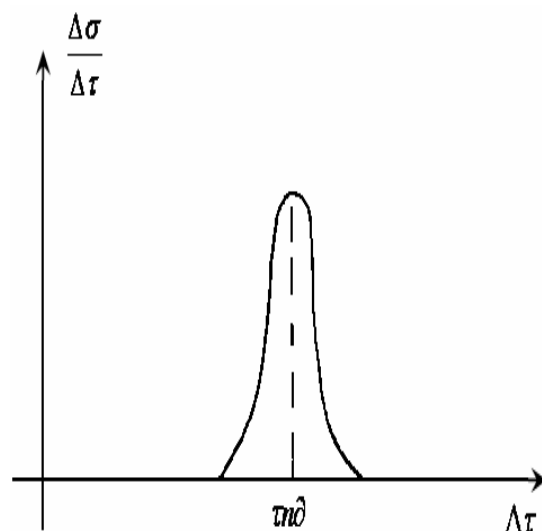


Рисунок 2.2 - Вид производной от зависимости $G = f(\tau)$

В тех случаях, когда десорбция ингибитора происходит длительное время, скорость вращения электрода может быть увеличена до 2000-3000 об/мин и (или) повышена температура в ячейке. Установлено, что время последействия, измеренное при высоких значениях и высокой температуре, может быть пересчитано к "нормальным" условиям, т.е. температуре в 25°C и $n = 500$ об/мин, что необходимо для сравнения результатов, полученных в разных условиях. Для пересчета служат следующие эмпирические формулы:

$$\tau_{n.\delta}^{25} = \tau_m^t - 300^{-t} + 0,22\sqrt{m} + 7,329(\text{час}) \quad (3.22) \text{ и}$$

$$\tau_{n.\delta}^{25} = \tau_{1000}^t - 100^{-t} + 5,3(\text{час}) \quad (3.23)$$

где $\tau_{n.\delta}^{25}$ - время последействия при 25°C и 500 об/мин; τ_m^t - то же при температуре t и скорости вращения m .

Выражение (3.22.) справедливо для кислородсодержащих сред, а (3.23.)-для сероводородсодержащих. Поданной методике можно определить последействие ингибиторов из любой поверхности: чистой и прокорродированной [150-152].

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЯДА ПРОМЫШЛЕННЫХ ИНГИБИТОРОВ И РАЗРАБОТАННЫХ СОСТАВОВ КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ В КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТАДЖИКИСТАНА

3.1. Эффективность промышленных ингибиторов в коррозионно-активных средах месторождений Таджикистана

Выбор ингибиторов и способов ингибирования для конкретных коррозионных условий – весьма сложная задача. Предварительный подбор ингибитора в средах аналогичных промысловым, должен осуществляться в лабораторных условиях. При этом выбирается марка, определяется защитная концентрация, растворитель и физико-химические свойства ингибитора, выявляется время сохранения защитного эффекта ингибитора после прекращения ввода его в агрессивную среду.

В качестве ингибиторов коррозии были испытаны 11 водо- и нефтерастворимых ингибиторов: ИКБ-4 (в), ГРМ, ТАЛ-2, ИКБ-2-2, ИКАР-1, КИ-1, Ифхангаз, Север-1, ИКБ-6, ИКМ-4, АзНИПИ-72, а также их смеси.

В таблице 3.1, приведены результаты испытаний ингибиторов в сточных водах месторождений Бештентяк, Шаамбары, Нефтеабдского НГДУ, Кичик-Бель, Ак-Баш-Адыр.

Таблица 3.1 - Результаты исследования эффективности ингибиторов коррозии в коррозионно-активных средах

Марка ингибитора	Концентрация мг/л	Защитный эффект во времени (час), %			Месторождения
		2 час	4 час	6 час	
1	2	3	4	5	6
ИКБ-2-2 нефтераст.	50	4.5	10	9.8	Шаамбары

<i>Продолжение табл. 3.1</i>					
1	2	3	4	5	6
ИКБ-2-2 нефтераст.	100	29	21	38	Шаамбары
	50	17	отр.эф.	0	Нефтебад. НГДУ
	75	2.0	отр.эф.	0	Бештентяк
	50, 150	-	18.3-25.7	9.7-21.3	Кичик-Бель
ИКАР-1 нефтераст.	50,100	-	3	18	Нефтебад.НГДУ
	50	3	9	-	Шаамбары
КИ-1 водораств.	200	33	30	20	Шаамбары
	400	33	62	29	
	75	0	25.4	24.8	Бештентяк
ИКБ-6 водораств.	50	59	61.4	71	Шаамбары
	75	отр.эф	отр.эф	8.5	Бештентяк
	100	35.5	58.5	30.7	Кичик-Бель
	200	37	4	0	Шаамбары
	200	8	-	36	Нефтебадского НГДУ
	400	3	27	34	
АзНИПИ-72	150	отр.эф	отр.эф	отр.эф	Шаамбары
	100	6	8	26	Нефтебадского НГДУ
	150	6	12	17	
	75	отр.эф	отр.эф	18	Бештентяк
	100	1	25	15	
	150	6	14	16	
	200	17	34	33	
Ифхангаз нефтераст.	75-200	отр.эф	отр.эф	отр.эф	
Север-1 нефтераст.	50.100	отр.эф	отр.эф	отр.эф	Шаамбары
	75	31.8	3.2	13.9	Бештентяк
	100	отр.эф	отр.эф	отр.эф	Кичик-Бель

<i>Продолжение табл. 3.1</i>					
1	2	3	4	5	6
ТАЛ-2 нефтераст,	50-150	отр.эф	отр.эф	отр.эф	Нефтеabad. НГДУ
	75	отр.эф	отр.эф	отр.эф	Бештентяк
	100	90	50	59	Шаамбары
	150	80	75	81	
ИКБ-4 водораств.	50-100	отр.эф	отр.эф	отр.эф	Нефтеabad. НГДУ
	50	24	6.6	4.6	р. Исфара (Рават)
	75	11	4.5	5.0	
	100	16.8	9.6	22.9	
	150	38.4	25.7	43.9	
	75	19.2	29.5	26.3	Бештентяк
	100	21	13	37	
	150	41	26	24	
ИКБ-4 водораств.	50	62	73.4	76.8	Кичик-Бель
	75	63.2	69.5	71.1	
	100	30.7	47.5	43.6	
ГРМ нефтераств.	50-200	отр.эф	отр.эф	отр.эф	Шаамбары
	25	33	-	73	р. Исфара (Рават)
	50	93.2	78	96.6	
	50	отр.эф	отр.эф	отр.эф	Рават (сточн.вода)
	50	69	18	23	Бештентяк
	100	42	-	9	
	150	67	-	3	
	200	58	-	14	
	250	58	-	28	
	300	72	32	43	

Результаты испытаний смесей ингибиторов коррозии. В лабораторных условиях проверялись также защитные свойства ингибиторов ИКБ-4, ГРМ, ТАЛ-2, ИКБ-2-2, ИКБ-6 в различных комбинациях (см. таблицу 3.2).

ИКБ-4 + ГРМ. Смесь ингибиторов, водорастворимого ИКБ-4 и нефтерастворимого ГРМ, была испытана в сероводородсодержащих сточных водах месторождения Шаамбары. При этом наблюдался высокий эффект защиты. Усиление защитного эффекта ИКБ-4 от добавок ГРМ объясняется синергетическим эффектом. Наибольшего эффекта ИКБ-4 достигает при концентрации 100 мг/л 65%. При добавлении к нему ингибитора ГРМ, степень защиты смеси ИКБ-4/ГРМ- 100/50 мг/л увеличивается до 72%. При добавлении ГРМ к ИКБ-4 защитные свойства последнего значительно возрастают. Защитная пленка равномерно покрывает образец. Уже в первые два часа смесь ингибиторов образует стабильную экранирующую пленку с высоким защитным эффектом 92% при концентрации 50/25 мг/л и 90.3% при 75/50 мг/л, через 6 часов защита возрастает до 93 и 97.2% соответственно. В сточной воде месторождения Нефтеабадского НГДУ смесь ингибиторов проявляет отрицательный эффект. Защитное действие ИКБ-4 усиливается также при добавке ГРМ при испытании в сточной воде месторождения Кичик-Бель. При концентрации 75/50 мг/л защитный эффект достигает максимума (87.5%) через 4 часа, далее его действие снижается.

ГРМ+ТАЛ-2. при добавке нефтерастворимому ингибитору ТАЛ-2 нефтерастворимого ГРМ, защитные свойства ТАЛ-2 усиливаются (месторождение Бештентяк). В чистом виде ТАЛ-2 проявляет в этих водах отрицательный эффект. Максимальный защитный эффект смеси ГРМ+ТАЛ-2 наблюдается при соотношении 50/75 мг/л 61.5% через 2 часа, затем действие смеси уменьшается.

ИКБ-2-2+ГРМ. Ингибитор ИКБ-2-2 в чистом виде проявляет низкий защитный эффект, ГРМ – отрицательный. При их совместном действии защитные свойства резко возрастает, при концентрации смеси 100/50 мг/л защитный эффект

равен 75.3% (месторождение Шаамбары).

Таблица 3.2 - Результаты испытаний смесей ингибиторов в коррозионно-активных средах

Марка ингибитора	Концентрация мг/л	Защитный эффект во времени (час), %			Месторождения
		2 час	4 час	6 час	
1	2	3	4	5	6
ИКБ-4+ ГРМ в.р. н.р.	100/50	31	37	22	Бештентяк
	75/50	23	19	23	
	50/25	92	88	93	р. Исфара (Рават)
	75/50	90.3	96	97.2	
	75/50	отр.эф	отр.эф	отр.эф	Рават (сточ.вод)
	50/50	68.8	76.3	81.6	Кичик-Бель
	75/50	74.5	87.2	82.5	
	100/50	72.8	66.1	46.3	
	50/25	24.6	27.5	25.5	
	75/25	33.5	28.1	8.4	
ГРМ + ТАЛ-2 н.р. н.р.	25/25	24	16.9	17.8	Бештентяк
	50/25	37	24.6	29.5	
	50/50	21.2	22.8	18.2	
ИКАР-1 нефтераст.	50/75	61.5	34.9	24.5	
	50/100	27.2	30.5	35.7	
ИКБ-6+ ГРМ в.р. н.р.	50/50	62.6	57.2	67	Кичик-Бель
	75/50	-	36.5	28.5	
ИКБ-4+ИКБ-2-2 в.р. н.р.	100/50	51.4	68	50.3	Шаамбары
	50/100	75.4	41.2	55	
	75/50	53.2	40.1	71.2	
	50/50	-	31.6	28.6	

<i>Продолжение табл. 3.2</i>					
1	2	3	4	5	6
ИКБ-4+ИКБ-2-2	100/50	31	0	27	Рават
в.р. н.р.	50/50	30.3	34.2	29.7	Кичик-Бель
	75/25	29.7	6.7	19.7	Кичик-Бель
	75/50	63.2	63.3	76.7	
	50/100	70.9	72.9	85.9	
	100/25	31.1	26.3	17.2	
ИКБ-4+ТАЛ-2	25/25	28	22	24	Бештентяк
в.р. н.р.	50/25	9	-	2	
	50/50	33	41	35	
	50/75	41	45	56	
	50/100	52	48	60	
ИКБ-6+ ГРМ	50/50	61	54.6	51	Шаамбары
в.р. н.р.					

ИКБ-4+ИКБ-2-2. Защитные свойства ИКБ-2-2 возрастают и при добавлении водорастворимого ИКБ-4 в агрессивных сероводородсодержащих сточных водах месторождения Шаамбары. Максимальная степень защиты 85.9 достигается при применении смеси ингибиторов ИКБ-4/ИКБ-2-2 в соотношении 50/100 мг/л с нарастающим эффектом (Кичик-Бель).

ИКБ-4+ТАЛ-2. Защитный эффект смеси водорастворимого ИКБ-4 и нефтерастворимого ТАЛ-2 имеет максимальное значение (60 %) при соотношении 50/100 мг/л. Чистый ИКБ-4 имеет наибольший защитный эффект 41 % (150 мг/л), ТАЛ-2 – отрицательный. В данном случае наблюдается синергетический эффект (месторождение Бештентяк).

По данным лабораторных исследований (см. табл. 3.3.) защитных свойств ингибиторов выявлены наиболее эффективные из них для защиты от внутренней коррозии трубопроводов и скважинного оборудования месторождений

Бештентяк, Шаамбары, Рават, Кичик-Бель и Ак-Баш-Адыр.

Таблица 3.3 - Наиболее эффективные ингибиторы коррозии для защиты нефтепромыслового оборудования в коррозионно-активных средах

Марка ингибитора	Концентрация мг/л (г/м ³)	Максимальный защитный эффект, %	Месторождения
ГРМ	50	69	Бештентяк
	150	67	
	300	72	
ИКБ-2-2+ИКБ-4	100/50	75.4	Шаамбары
ИКБ-2-2+ ГРМ	100/50	75.3	
ИКБ-4в+ ГРМ	100/50	72	
ТАЛ-2	100	90	
ИКБ-4в+ ГРМ	50/25	93	Рават
	75/50	97.2	
ИКБ-4в	50	76.18	Кичик-Бель и Ак-Баш-Адыр
ИКБ-4в+ ГРМ	50/50	81.6	
ИКБ-4в+ ИКБ-2-2	50/100	85.9	

3.2. Влияние гудрона растительного масла (ГРМ) и композиции на его основе на электрохимические характеристики стали Ст.3 в пластовых водах [1–3, 11-А]

В лабораторных условиях проведены экспериментальные работы по исследованию группы ингибиторных композиций на основе ГРМ [151]. Эффективность композиции ингибиторов исследовалась по отношению ко всем основным типам пластовых вод, встречающихся на промыслах Таджикистана, то есть к водам Нефтебадского НДГУ, месторождений Бештентяк, Шаамбари, Кичикбель, Акбашадыр, характеристика которых приведена в таблице 2.3.

Для выяснения кинетики и характера влияния группы ингибиторных композиций на основе ГРМ на протекание электрохимических процессов опыты

были проведены в диапазоне концентрации 50-500 мг/л, при температуре 20°C, потенциостатическим методом с использованием потенциостата П-5827м. В качестве рабочего электрода использовался цилиндр из Ст.3 с площадью торца 0.24 см², запрессованный в тефлон.

На рисунках 3.1-3.6 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 Бештентяк (сероводородно-солевых) в присутствии ГРМ и его смесей с Дигазфеном (концентрации 50; 100; 250; 500; мг/л), при температуре 20°C.

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 $\phi_{ст.}$. Обобщенные результаты расчетные данные представлены в таблице 3.4.

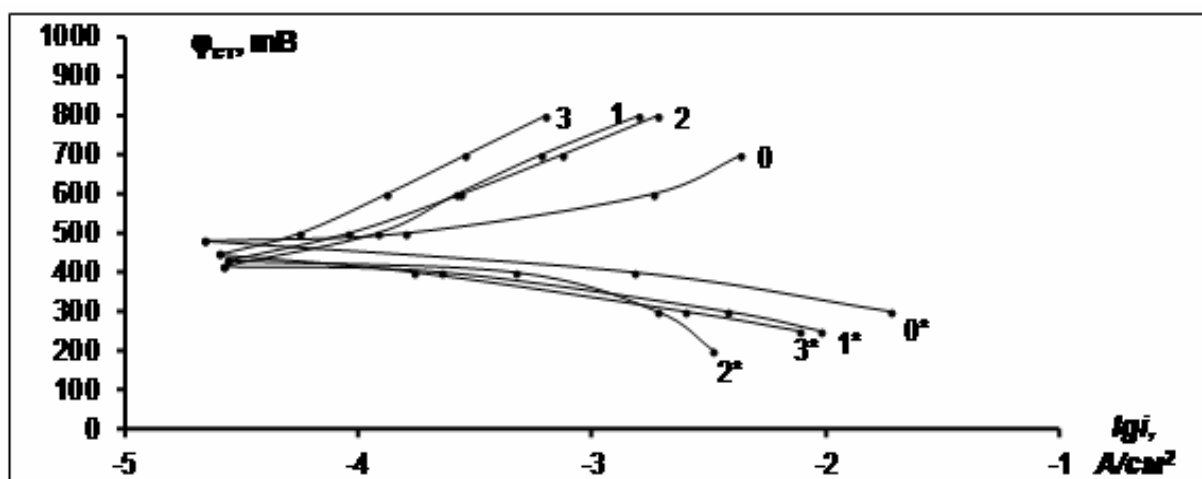


Рисунок 3.1 - Катодные и анодные поляризационные кривые Ст.3, полученные при температуре 20°C в пластовых водах м/р Бештентяк в присутствии ингибитора коррозии Дигазфен разной концентрации:

0-0*-без и с добавлением ингибитора при концентрациях:

1-1* - 100 мг/л; 2-2*- 200 мг/л; 3-3* - 400 мг/л

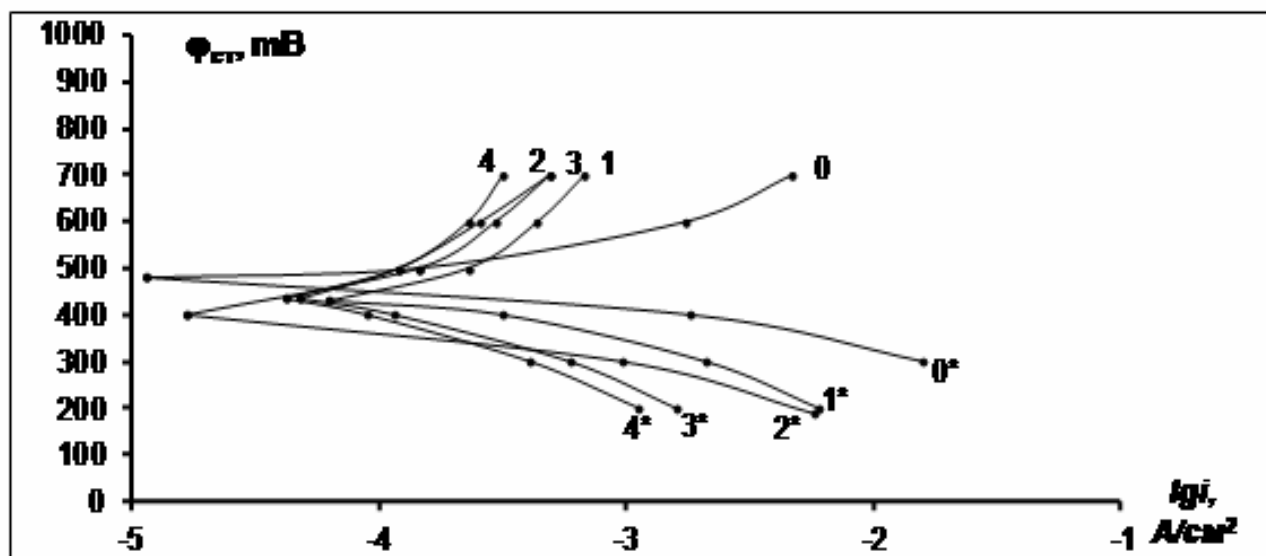


Рисунок 3.2 - Катодные и анодные поляризационные кривые Ст.3, полученные при температуре 20°C в пластовых водах м/р Бештентяк в присутствии ингибиторов ИСБ-1/Дигафен разной концентрации: 0-0* - без и с добавлением ингибитора при концентрациях: 1-1* - 5/100 мг/л; 2-2* - 5/200 мг/л; 3-3* - 10/100 мг/л; 4-4* - 10/300 мг/л

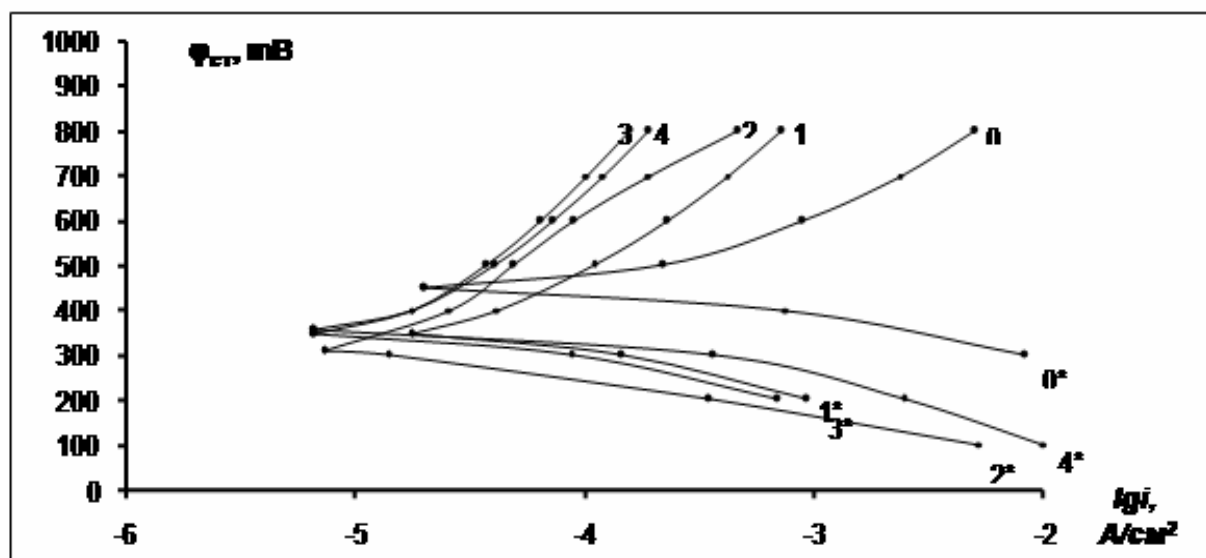


Рисунок 3.3 - Катодные и анодные поляризационные кривые Ст.3, полученные при температуре 20°C в пластовых водах м/р Бештентяк в присутствии ингибитора ГРМ и его смесей с Дигафеном (концентрация С=50мг/л): 0-0* - без и с добавлением ингибитора при концентрациях: 1-1* - ГРМ; 2-2* - ГРМ:Дигафен (1:2); 3-3* - ГРМ:Дигафен (1:1); 4-4* - ГРМ:Дигафен (2:1)

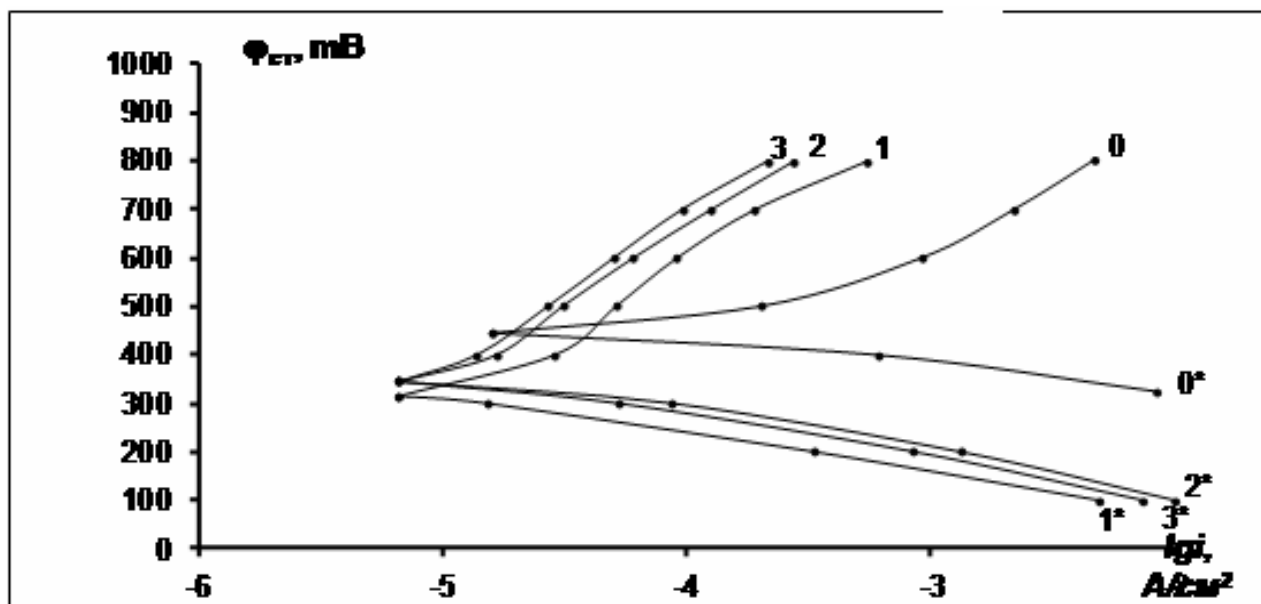


Рисунок 3.4 - Катодные и анодные поляризационные кривые Ст.3, полученные при температуре 20°C в пластовых водах м/р Бештентяк в присутствии смеси ингибиторов ГРМ/Дигафен (1:2) разной концентрации: 0-0* - без и с добавлением ингибитора при концентрациях: 1-1* - 50 мг/л; 2-2* - 100 мг/л; 3-3* - 200 мг/л

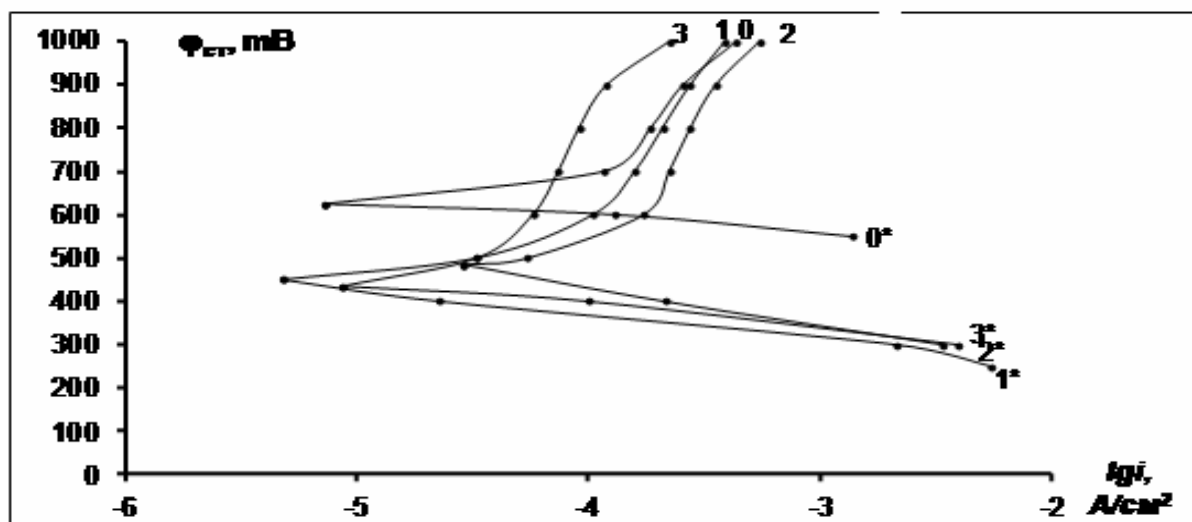


Рисунок 3.5 - Катодные и анодные поляризационные кривые Ст.3, полученные при температуре 20°C в пластовых водах Нефтеаского НГДУ в присутствии смеси ингибиторов ГРМ/Дигафен (1:1) разной концентрации: 0-0* - без и с добавлением ингибитора при концентрациях: 1-1* - 200 мг/л; 2-2* - 250 мг/л; 3-3* - 500 мг/л

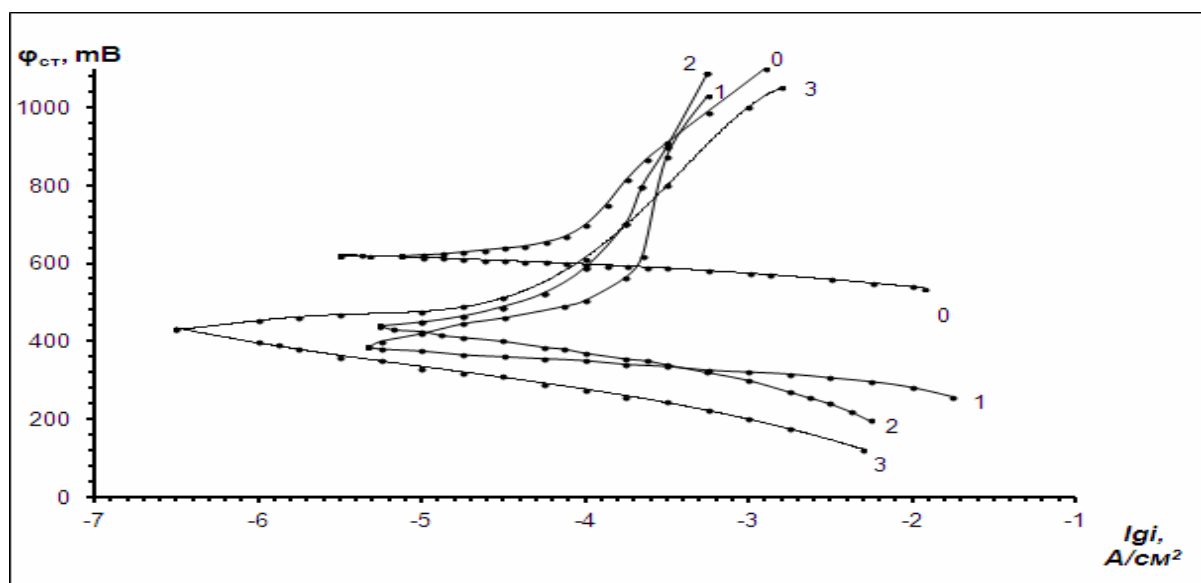


Рисунок 3.6 - Катодные и анодные поляризационные кривые Ст.3, полученные при температуре 20°C в пластовых водах Нефтеаского НГДУ в присутствии смеси ингибиторов ГРМ/Дигазфен/конденсат (1:1:1) разной концентрации: 0-0* - без и с добавлением ингибитора при концентрациях: 1-1* - 200 мг/л; 2- 2* - 250 мг/л; 3-3* - 500 мг/л

Почти все исследованные композиции показали высокие защитные свойства, позволяющие использовать их в промышленных условиях. Реагент ИСБ-1, предназначенный для предотвращения солеотложения в системе сбора и подготовки нефти, не обладает антикоррозионными свойствами. Однако, реагент по своим химическим и технологическим свойствам вполне совместим с эффективным ингибитором коррозии «Дигазфен». Хотя, общая эффективность смеси ИСБ:Дигазфен незначительно ниже чистого «Дигазфена» совместное применение ингибиторов дает возможность получения комплексной защиты оборудования от коррозии и солеотложения. Особенно эффективна данная смесь в сероводородсодержащих и склонных к отложению солей водах месторождений Шаамбары и Кичикбель-Акбашадыр.

Изменение вида поляризационных кривых с увеличением концентрации ингибитора «Дигазфен» и его смеси с ИСБ-1 позволяет отнести его к типу ингибиторов смешенного действия, воздействующего на течение анодных и

катодных электрохимических реакций.

Таблица 3.4 - Результаты исследований ингибиторов коррозии и солеотложения в агрессивной среде месторождений Республики Таджикистан при 20°C

Место- рождение	Ингибитор	Концент -рация инги- битора (С), мг/л	Ток корр. ($J_{\text{корр.}} \times 10^3$), А/см ²	Скорость корр. (К), г/м ² ·час	Ингиби- рующий эффект, γ	Степень защиты Z, %
1	2	3	4	5	6	7
Беш- тентяк	Без ингибитора	-	0.159	1.66	-	-
	ИСБ-1	5	0.139	1.46	1.1	12.0
		10	0.128	1.34	1.2	19.1
	Дигафен	50	0.063	0.66	2.5	60.2
		100	0.048	0.50	3.3	69.2
		200	0.047	0.49	3.4	70.4
		400	0.035	0.37	4.5	77.7
	ГРМ	50	0.055	0.58	2.9	63.3
		100	0.050	0.52	3.2	67.0
		200	0.045	0.47	3.5	70.1
	ИСБ-1/ Дигафен	5/100	0.098	1.02	1.6	38.5
		5/200	0.062	0.65	2.5	60.8
		10/100	0.052	0.54	3.1	67.4
		10/200	0.047	0.49	3.4	70.5
		10/300	0.037	0.39	4.3	76.5
	ГРМ: Дигафен =1:2	50	0.015	0.16	10.4	89.5
		100	0.012	0.13	12.8	91.7
		200	0.010	0.11	15.1	92.8

Продолжение табл. 3.4						
1	2	3	4	5	6	7
	ГРМ: Дигазфен= 1:1	50	0.018	0.19	8.7	87.9
		100	0.016	0.17	9.8	89.0
		200	0.014	0.15	11.0	90.4
	ГРМ: Дигазфен= 2:1	50	0.015	0.16	10.4	89.0
		100	0.014	0.15	11.0	90.4
		200	0.012	0.13	12.8	91.6
Нефтеабад	Без ингибитора	-	0.076	0.79	-	-
		100	0.68	0.70	1.13	11.7
		200	0.035	0.36	2.20	54.4
	Дигазфен	500	0.016	0.17	4.65	78.5
		100	0.028	0.29	2.7	62.7
		250	0.005	0.06	13.5	92.5
	ГРМ/ дигазфен = 2/1	500	0.005	0.05	15.1	93.4
		200	0.016	0.16	4.8	79.0
		250	0.0079	0.083	9.5	89.5
	ГРМ/ дигазфен/ ДШФВН= 1:1:1	500	0.0017	0.010	44.5	98.0

Анализируя полученные данные, можно сказать о возможности применения ингибиторов «Дигазфен» совместно с ингибитором ИСБ-1.

Исследована группа композиционных смесей на основе ингибиторов ГРМ и «Дигазфен». Показано, что при соотношениях этих ингибиторов 1:1, 1:2, 2:1, лучшие результаты наблюдаются соотношениями ГРМ: Дигазфен равном 1:2, так в водах месторождений Бештентяк и Нефтеабадского НДГУ защитный эффект в этом случае равен 93 % (концентрация 200-250 мг/л). При соотношении 1:1 эффективность смеси несколько ниже. Уменьшение также происходит при дальнейшем увеличении доли ГРМ в смеси.

Введение в состав композиции третьего ингредиента – ДШФВН (добитумная широкая фракция высокосернистых нефти) не повышает эффективности при его концентрации ниже 250 мг/л. Существенное повышение защитных свойств этой композиции (ГРМ:Дигафен:ДШФВН=1:1:1) - до 98% происходит при концентрации ДШФВН-500 мг/л, при этом $\gamma = 44.5$.

Результаты изучения влияния «Дигафена» и его композиции с ГРМ на катодную и анодную реакции, протекающих на поверхности стали в среде пластовых вод Бештентяк и Нефтеабадского НДГУ приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 - Влияние «Дигафена» и его композиции с ГРМ на электрохимические характеристики стали Ст.3 в пластовых водах месторождений Бештентяк и Нефтеабадского НДГУ

Ингибиторы	Место-рождение	С, мг/л	$\varphi_{ст}$ мВ	Ток катода ($i_{кпри \varphi=0.75В}$), А/см ²	Ток анода ($i_{а при \varphi=0.28В}$), А/см ²	K_k г/м ² .ч	K_a г/м ² .ч	γ_k	γ_a	
Дигазфен (Д).	Беш-тентак	-	490	$2.51 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	26.2	104.3	-	-	
		100	450	$5.01 \cdot 10^{-4}$	$6.3 \cdot 10^{-3}$	5.23	65.8	5.0	1.6	
		200	435	$5.01 \cdot 10^{-4}$	$4.46 \cdot 10^{-3}$	5.23	46.6	5.0	2.2	
ГРМ	Беш-тентяк	50	350	$3.98 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	4.15	2.08	6.3	50.1	
ГРМ: Д = 2:1		50	360	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$6.3 \cdot 10^{-4}$	2.04	6.58	25.2	15.9	
ГРМ: Д = 1:1		50	355	$1.25 \cdot 10^{-4}$	$1.25 \cdot 10^{-4}$	1.31	1.31	20.0	79.6	
ГРМ: Д= 1:2		50	320	$1.58 \cdot 10^{-4}$	$3.98 \cdot 10^{-5}$	1.65	0.42	15.9	248	
		100	350	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.25 \cdot 10^{-4}$	1.04	1.31	25.2	79.6	
		200	350	$7.9 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	0.83	1.04	31.6	100	
ГРМ: Д.= 1:2	Нефте-абад-ское НДГУ	-	620	$1.25 \cdot 10^{-4}$	$3.98 \cdot 10^{-2}$	1.31	415.3	-	-	
		200	450	$1.41 \cdot 10^{-4}$	$3.98 \cdot 10^{-3}$	1.47	41.5	0.9	10.0	
		500	430	$6.31 \cdot 10^{-5}$	$7.9 \cdot 10^{-3}$	0.66	82.8	2.0	5.0	
ГРМ: Д ДШФВН=1:1:1		250	420	$1.58 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	1.65	10.43	0.8	39.8	
		500	400	$1.58 \cdot 10^{-4}$	$7.9 \cdot 10^{-5}$	1.65	0.83	0.8	500	

Дигафен в среде пластовой воды месторождения Бештентяк сдвигает стационарный потенциал с $\phi_{ст}=0.49$ В до $\phi_{ст}=0.42$ В. При концентрации 100 мг/л

катодное восстановление водорода снижается $\gamma_k=5$ раз при $\phi_k=-0.57$ В для анодного растворения металла $\gamma_a=1.6$ при $\phi_a=-0.28$ В. При этих концентрациях и потенциалах его смесь с ГРМ при соотношении ГРМ: Д=1:2 снижает катодный процесс в $\gamma_k=25.2$ раз, а анодный - $\gamma_a=79.6$ раз.

Смесь этих ингибиторов смещает стационарный потенциал металла $\phi_{ст}$ в положительную сторону в среднем на 150 мВ и эффективно воздействует на обе электрохимические реакции. Влияние «Дигазфена» в большей степени проявляется в повышении перенапряжения процесса деполяризации. Механизм воздействия ГРМ носит, видимо адсорбционный характер, тогда как «Дигазфен» влияет на общий окислительно-восстановительный потенциал системы, изменяя скачок потенциала в двойном электрическом слое на разделе фаз. Совместное действие ингибиторов в значительной степени замедляет анодный и катодный процессы.

3.3. Оценка времени последствия ГРМ и составов на его основе

Одним из наиболее эффективных способов защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии является применение пленкообразующих ингибиторов, способных создавать на металлической поверхности покрытия, обладающие хорошей адгезией к металлу.

Для подбора наиболее эффективных ингибиторов с целью использования их в конкретных эксплуатационных условиях необходим учет такого важного параметра, как время последствия, в течение которого ингибитор удовлетворительно сохраняет защитные свойства. Это позволит повысить качество защиты нефтепромыслового оборудования с одновременным снижением удельного расхода ингибиторов.

На установке с вращающимся электродом моделировались определенные эксплуатационные условия (скорость протекания жидкости, температура, состав агрессивной среды). Электрод выполнен из низкоуглеродистой стали Ст.3 и представляет собой тефлоновый цилиндр со стальным торцом площадью 1 см^2 и медным кольцом для съема сигнала. Подготовленный электрод погружается в

10%-й раствор ингибитора для формирования на его поверхности защитной пленки в течение 15 мин при частоте вращения электрода 500 мин^{-1} . Избыток ингибитора удаляют в исследуемой среде при частоте вращения электрода 1000 мин^{-1} в течение 1 мин. Подготовленный таким образом электрод помещается в ячейку с агрессивной средой. Далее при частоте вращения электрода 1000 мин^{-1} периодически определяется величина $R_p = (d\phi/di) \cdot i \rightarrow i_k$, называемая поляризационным сопротивлением. Поляризация электрода осуществлялась со скоростью $0,5 \text{ мВ/с}$ в течение 20 с, т. е. $\Delta\phi = 10 \text{ мВ}$. Допуская линейность поляризационных кривых (ПК) в интервале потенциалов $\phi_k \pm 10 \text{ мВ}$, имеем: $R_p = (\Delta\phi/\Delta t) \cdot \Delta\phi = 10$ (1).

Скорость коррозии определяется по известному выражению метода поляризационного сопротивления: $i = V/R_p$, где $V = b_a b_c / 2,3 \cdot (b_a + b_c)$. Величины b_a и b_c , обуславливающие наклон ПК при $\Delta\phi = 0$ или $\phi = \phi_k$, определялись в независимых опытах.

Таким образом, изменение R_p во времени дает возможность установить изменение скорости коррозии за тот же промежуток времени и оценить последствие ингибиторов.

Поскольку десорбция ингибитора с металлической поверхности длительный процесс, время последствия оценивается по изменению производной величины $\sigma = R_p^{-1}$ во времени или в конечных интервалах по функциональной зависимости $\Delta\sigma/\Delta\tau - \tau$. Кривая в этих координатах имеет максимум (пик или площадку), по положению которого и определяется время последствия.

В.М. Новаковским было предложено выражение для моделирования скоростного потока жидкости в трубопроводе в лабораторных условиях:

$V = 0,26(v/D)^{1/12}(v/n)^{1/2}$ где V - скорость движения жидкости в трубе, м/с;
 v - кинематическая вязкость, $\text{см}^2/\text{с}$; D - коэффициент диффузии кислорода, $\text{см}^2/\text{с}$;
 n - частота вращения электрода, с^{-1} .

Согласно этому выражению скорость движения потока жидкости в трубе 1

м/с примерно соответствует частоте вращения электрода 500 мин^{-1} . Поэтому полученные в ходе исследований данные для сравнения пересчитывались на «нормальные» условия, т. е, температуру 25°C и частоту вращения электрода 500 мин^{-1} . Для пересчета использовались эмпирические формулы:

$$\tau_{\text{пд}}^{25} = \tau_{\text{м}}^t - 300t + 0,22\sqrt{m} + 7,32 \text{ (час)} \quad (2) \quad \text{и} \quad \tau_{\text{пд}}^{25} = \tau_{1000}^t - 100t^{-1} + 5,3 \text{ (час)} \quad (3)$$

где $\tau_{\text{пд}}^{25}$ - время последствия при 25°C и частоте вращения 500 мин^{-1} ;

$\tau_{\text{м}}^t$ - время последствия при температурет и частоте вращения m .

Формула (2) справедлива для сред, содержащих O_2 , (3) - сероводород.

По этой методике были изучены ГРМ и ряд его производных (в дальнейшем ГРМ-3 - ГРМ:МЭА=1:2; ГРМ-4 - ГРМ:МЭА=2:1; ГРМ-6 - ГРМ:Д=1:2; ГРМ-7 - ГРМ:Д=2:1 и ГРМ-8 - ГРМ:ПКУ=2:1, ПКУ - пиридиновые основания, образующиеся при коксовании каменных углей). В качестве коррозионной среды исследовались 3%-й раствор NaCl и пластовые воды месторождений Бештентяк и Шаамбары.

Шаамбары.

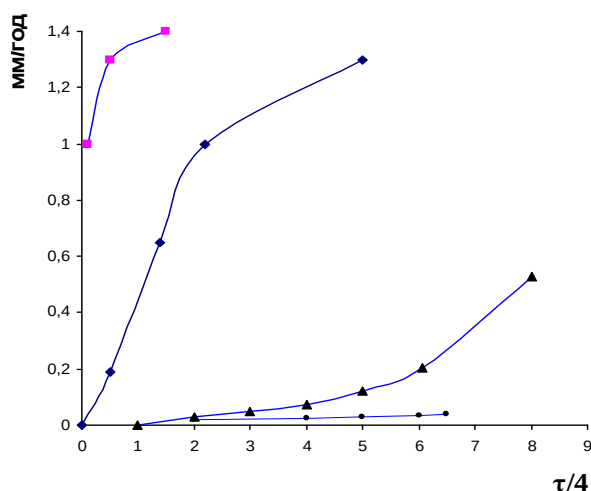


Рисунок 3.7 - Изменение скорости коррозии (ρ) в зависимости от времени (τ) в 3%-м растворе NaCl при $n=1000 \text{ мин}^{-1}$ и $t, ^\circ\text{C}$: 1-40; 2-50; 3-60; 4-70; (10%-й раствор ГРМ в ДШФВН)

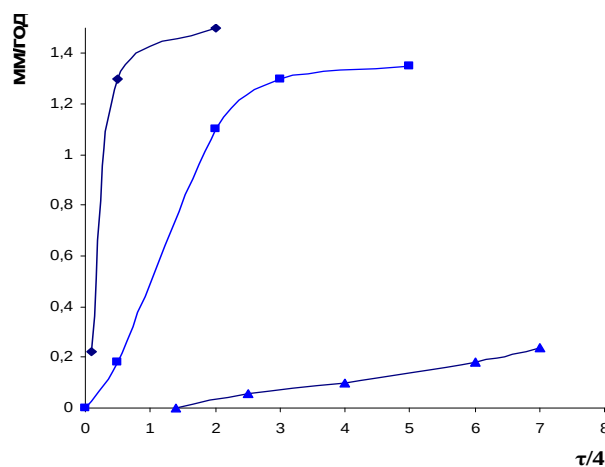


Рисунок 3.8 - Изменение скорости коррозии во времени для Ст.3 в 3%-м растворе NaCl (10% ГРМ в ДШФВН) при $t=60^\circ\text{C}$ и $n=1000 \text{ мин}^{-1}$; 1-500; 2-1000; 3-2000

На рис. 3.7 и 3.8 приведены динамика изменения скорости коррозии с изменением температуры (см. рис. 3.7) и частоте вращения электрода (см. рис. 3.8) в 3%-м NaCl .

Как видно из рисунки 3.7, в интервале температур 40-60 °С время последействия ингибиторов уменьшается более чем на порядок. С повышением температуры характер изменения времени последействия ингибиторов плавные и при 80°С практически равен нулю для всех исследованных ингибиторов. Аналогичная зависимость наблюдается и при изменении частоты вращения электрода (см. рисунку 3.8). Так, с увеличением n от 500 до 2000 мин⁻¹ (что примерно соответствует повышению скорости жидкостного потока в трубе от 1 до 4 м/с) время последействия при 60°С уменьшается с 12,0 до 0,5ч.

В реальных эксплуатационных условиях (неравномерное и неоднородное покрытие ингибитором металлических поверхностей, кавитационное и абразивное воздействие среды) время последействия уменьшается еще больше. На рисунке 3.9 показано изменение скорости коррозии в пластовой воде месторождения Бештентяк.

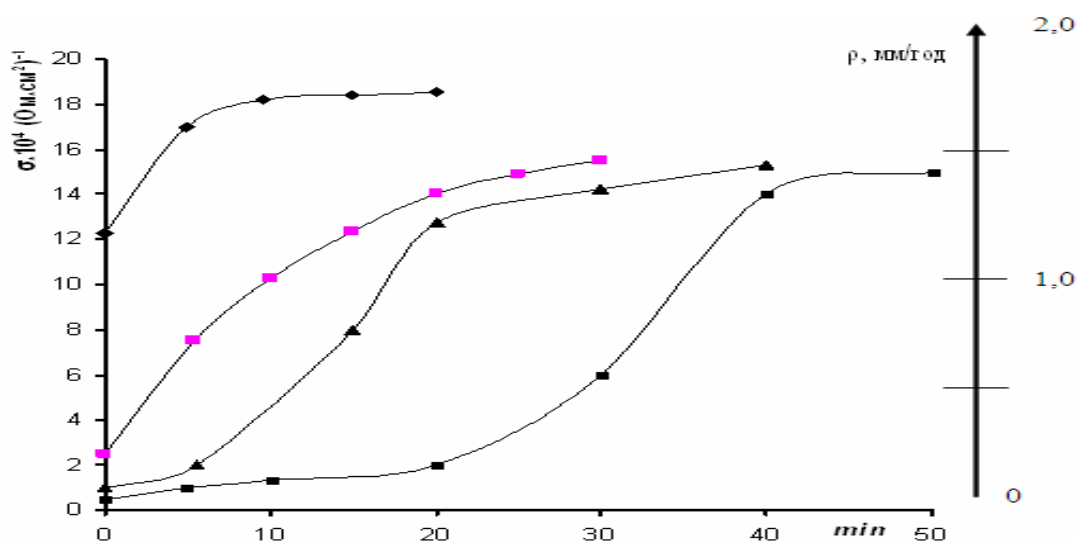


Рисунок 3.9 - Изменение скорости коррозии (ρ) и проводимости защитной ингибиторной пленки (σ) для Ст.3 с покрытием 10%-ного раствор ГРМ в ДШФВН (1, 2, 3) и 50%-ного раствора ГРМ в ДШФВН (4) при 40 (3), 60 (2 и 4) и 80 °С (1)

Как видно из рисунке 3.9 время последействия ингибиторов существенно уменьшилось по сравнению с 3%-м раствором NaCl. Повышение концентрации

ингибитора с 10 до 50% лишь незначительно увеличивает время его последствия (с 0.25 до 0.7 ч) при 60°C, т. е. оптимальная концентрация данного ингибитора для «ударной» дозы обработки нефтепромыслового оборудования не превышает 10%.

Таблица 3.9 - Времени последствия ГРМ и ряд его производных

Среда	Ингибитор	Последствие, ч, при V= 1м/с	
		$t = 25^{\circ}\text{C}$	$t=60^{\circ}\text{C}$
Пластовая вода (Бештентяк)	ГРМ	9.5	0.25
	ГРМ-3	10.0	0.7
	ГРМ-4	9.5	0.25
	ГРМ -6	10.0	0.7
	ГРМ-7	9.5	0.25
	ГРМ-8	10.1	0.8
Пластовая вода (Шаамбары) $\text{C}_{\text{H}_2\text{S}} = 100 \text{ мг/л}$	ГРМ	3.3	0
	ГРМ-3	3.3	0
	ГРМ-4	3.8	0.5
	ГРМ-6	3.5	0.2
	ГРМ-7	3.3	0
	ГРМ-8	3.3	0
3%-й NaCl	ГРМ	11.8	2.5
	ГРМ-3	12.1	2.8
	ГРМ-4	10.2	0.8
	ГРМ-6	10.5	1.25
	ГРМ-7	11.5	2.25
	ГРМ-8	9.4	0.1

По второй оси ординат отложена величина $\sigma = R^{-1}_p$, называемая обычно фарадеевской проводимостью. Полученные после графического дифференцирования величины времени последствия для различных

ингибиторов пересчитывались затем по (2) и (3) для $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $n = 500\text{ об/мин}$.

Как видно из этих данных, последствие ингибиторов снижается в пластовой воде месторождения Бештентяк по сравнению с раствором 3 %-го NaCl в среднем на 1,5 ч. Исключение составляет ГРМ-8, где $\tau_{\text{нд}}$ увеличилось на 0,7 ч. Среднее время последствия для данных ингибиторов - 10 ч при $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорости потока 1 м/с.

Как видно из таблицы 3.9, эти ингибиторы непригодны для сероводородсодержащих сред (Шаамбары) с концентрацией H_2S более 50 мг/л, так как даже при невысоких температурах последствие их незначительно и резко уменьшается до нуля с увеличением температуры до 50-60 $^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, ГРМ и ряд его производных в кислородсодержащих средах обладают значительным эффектом последствия и могут быть рекомендованы для защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов по технологии однократной обработки при температуре среды до 40 $^{\circ}\text{C}$.

3.4. Коагулирующее и ингибирующее действие соли гудрона растительного масла при подготовке сточных вод для закачки в нефтяные месторождения [2, 4, 12-А]

В последние годы наблюдается быстрый рост количество закачки жидкости для вторичных методов добычи нефти. Существует ориентировочная зависимость, из которой следует, что для добычи 1 м^3 нефти необходимо закачать в пласт 10 м^3 воды. Используя это правило, можно представить себе, какой большой количество жидкости требуется для закачки в пласты.

Нефтяные промысла разрабатываются в основном с поддержанием стабильности залежного давления путем закачки воды в нефтеносные горизонты. Применение пластовых вод в системе заводнения позволяет сократить расход пресной воды.

Эффективность системы заводнения зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются следующие: стабильность, совместимость с пластовой водой и с породой пласта, содержание в воде твердых взвешенных

частиц и нефти.

Быстрое увеличение объемов нагнетаемой воды заставляет обращать внимание на ее качество. Рост давления нагнетания может быть вызван несколькими причинами:

- 1) разбуханием глин, содержащихся в пласте, что приводит к снижению его проницаемости;
- 2) образованием и отложением в пласте нерастворимого вещества;
- 3) наличием взвешенных частиц в воде, которые или закупоривают поровые каналы, или отфильтровываются в пласте, уменьшая его пористость.

В сложившихся условиях на месторождениях Таджикистана основная их часть находится на поздней стадии разработки и для очистки сточных вод применяют самый простой способ - механический отстой.

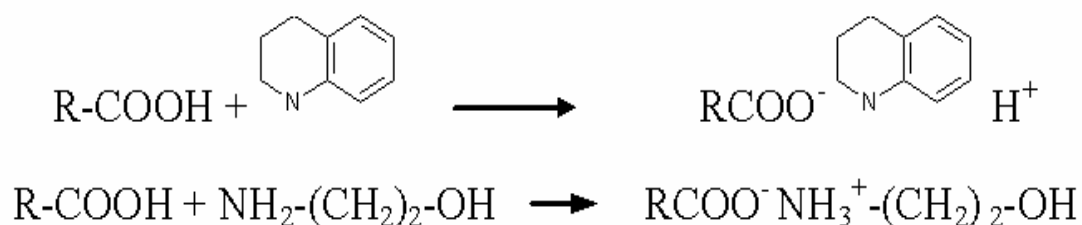
Физико-химический анализ вод показал, что рН на всех месторождениях находится в пределах 6.5-7.5; тип воды в основном хлоркальциевый. Проведенные лабораторные анализы проб воды показали остаточное содержание взвешенных частиц 231-543 мг/л, нефтепродуктов -80-384 мг/л, а скорость коррозии составляет 0.7-1.5 мм/год.

Закачка таких вод приводит к снижению проницаемости призабойной зоны пласта и даже его закупорке. В результате совместно с коррозией и солеотложением снижается приёмистость нагнетательных скважин, повышаются давление в сети водоводов и частота их порывов.

Очевидно, что существующим способом не обеспечиваются достаточная степень очистки нефтепромысловых сточных вод и защита оборудования от коррозии и солеотложения. Необходима глубокая очистка, повышающая качество закачиваемых вод, и защита от коррозии солеотложения.

В связи с этим рассмотрена возможность применения физико-химического способа очистки с применением коагулянтов, обладающих ингибирующими свойствами от коррозии. Для этого не требуется специальное оборудование, необходимо только подобрать реагент, способствующий интенсификации

осаждения, уплотнению осадка и уменьшению его остаточного содержания, а также снижению коррозионной агрессивности очищенной среды. Поэтому для решения этого вопроса требуется разработка комплексного состава на основе реагента аминного типа (тяжелые пиридиновые основания из отходов коксохимического производства и аминоэфиры жирного ряда, кубовый остаток моноэтаноламиновой очистки аммиака) с использованием местного сырья – гудрона растительных масел (ГРМ - производственных отходов масложирового комбината). Раствор комплексного состава на основе гудрона растительного масла (ГРМ) и ингибитора коррозии аминного типа (производных хинолина) получают при их смешивании. Реакции между ними протекают по схеме:



В результате этих реакций образуются аминовые соли высокомолекулярных органических кислот.

Смесь ингибитора коррозии аминного типа с ГРМ при соотношении 1:2 является однородным продуктом жидкой до мазеобразной консистенции, от коричневого до черного цвета. Растворимость при 20 °С в питьевой воде около 300 г/л. Полученные органические соли в воде образуют коллоидные дисперсные системы.

Органические соли, попадая в минерализованную воду, взаимодействуют с поливалентными солями, в результате чего образуются, например, следующие соединения:

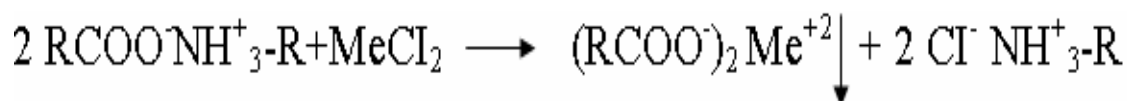


Таблица 3.10 - Эффективность действия натриевой и аминовых солей ГРМ на степень очистки сточной воды нефтяных месторождений Таджикистана

Месторождение	Реагент	Добавка реагентов, г/т	Время отстоя, ч	Содержание, мг/л (эффективность в %)	
				мехпримесей	нефтепродуктов
Кичик-Бель	-	-	0	360 (-)	140 (-)
	-	-	3	103 (71.4)	90 (35.7)
	Натриевая соль ГРМ	10	1	80 (77.7)	35 (75.0)
		-«-	3	40 (88.8)	10 (92.8)
		-«-	6	10 (97.2)	Следы (99.9)
		-«-	1	75 (79.2)	30 (78.6)
	Аминовые соли ГРМ	-«-	3	35 (90.3)	следы(99.9)
		-«-	6	5 (98.6)	- (100)
Акбаш-Адыр	-	-	0	500 (-)	80 (-)
	-	-	3	250 (50)	40 (50)
	Натриевая соль ГРМ	10	1	120 (76)	20 (75)
		-«-	3	80 (84)	15 (81.1)
		-«-	6	20 (96)	следы (99.9)
		-«-	1	120 (76)	20 (-)
	Аминовые соли ГРМ	-«-	3	74 (85.2)	14 (42.8)
		-«-	6	15 (97)	- (100)
Шаамбары	-	-	0	350 (-)	15 (-)
	-	-	3	100 (71.4)	- (100)
	Натриевая соль ГРМ	10	1	60 (82.8)	-
		-«-	3	30 (91.4)	-
		-«-	6	15 (95.7)	-
		-«-	1	60 (82.8)	-
	Аминовые соли ГРМ	-«-	3	30 (91.4)	-
		-«-	6	13 (96.3)	-
УПН Канибадам	-	-	0	150 (-)	-
	-	-	3	90 (40)	-
	Натриевая соль ГРМ	10	1	100 (33.3)	-
		-«-	3	60 (60)	-
		-«-	6	20 (86.6)	-
		-«-	1	100 (33.3)	-
	Аминовые соли ГРМ	-«-	3	60 (60)	-
		-«-	6	20 (86.6)	-
Бештентяк	-	-	0	1246 (-)	-
	AlCl ₃ +Натриевая соль ГРМ	40+1,0	1	123 (90.1)	-
			3	65 (94.8)	-
			6	29 (97.7)	-
	AlCl ₃ +Аминовые соли ГРМ	40+1,0	1	150 (88)	-
			3	92 (92.6)	-
			6	31 (97.5)	-

Соли высокомолекулярных органических кислот $(RCOO^-)_2Me^{+2}$ оказывают влияние на изменение структуры твердых взвешенных частиц и нефти, содержащихся в воде, что способствует интенсификации осаждения, уплотнению осадка и уменьшению его остаточного содержания, а также всплыванию нефтепродуктов. Другой продукт - ингибитор коррозии аминного типа $(C_1NH_3^+-R)$, содержащийся в воде, проявляет защитные свойства от коррозии. С этой целью в лабораторных условиях были проведены испытания натриевой и аминовой соли ГРМ.

Используемые пробы сточных вод отобраны на выходе из насосов системы ППД, то есть перед закачкой в продуктивные пласты. Для сравнения с испытываемым методом очистки использовали гидростатический отстой.

Результаты опытов представлены в таблицы 3.10, из которой видно, что эффект очистки с применением в качестве реагента аминовых солей ГРМ в сточных водах нефтяных месторождений Таджикистана в количестве 10 г/м^3 в течение 3 ч по нефтепродуктам составляет 99.9% и механические примеси - 90.3%, что конкурентоспособно натриевой соли ГРМ.

Лабораторные исследования эффективности защиты нефтепромыслового оборудования от внутренней коррозии осуществлялись потенциостатическим методом. Коррозионно-агрессивной средой служила очищенная сточная вода месторождения Кичик-Бель, насыщенная сероводородом до 1500 мг/л, с минерализацией 66 г/л.

В таблице 3.11 приведены результаты защитных эффектов испытанных ингибиторов. Расчетные данные показывают, что защитный эффект ингибитора аминного типа при концентрации 50 мг/л достигает 56%. Повышение концентрации до 200 мг/л увеличивает защитный эффект до 91%. Натриевые соли ГРМ защищают металл от коррозии на 11-18%. Защитный эффект аминовых солей ГРМ в зависимости от концентрации находится в пределах 68-91 %.

Механизм воздействия ГРМ носит адсорбционный характер, тогда как ингибитор аминного типа влияет на общий окислительно-восстановительный

потенциал системы, изменяя скачок потенциала в двойном электрическом слое на разделе фаз. Совместное действие ингибиторов в значительной степени замедляет анодный и катодный процессы.

Таблица 3.11 - Защитный эффект от коррозии натриевых и аминовых солей ГРМ в зависимости от их концентрации

Ингибитор	Концентрация, мг/л	Скорость коррозии, г/(м ² ч)	Защитный эффект, %
Натриевая соль ГРМ	-	1.80	-
	5	1.60	11
	10	1.45	18
	50	1.45	18
МЭА соль ГРМ	50	1.41	20
Ингибитор коррозии аминного типа «Дигазфен»	50	0.8	56
	100	0.49	74
	200	0.15	91
	400	0.12	94
Аминовые соли ГРМ	10	0.58	68
	50	0.52	71
	100	0.40	78
	150	0.33	82
	200	0.15	91

Полученные результаты свидетельствуют о том, что новый реагент «аминовые соли ГРМ», в отличие от натриевой соли ГРМ, является одновременно ингибитором коррозии и коагулянтом.

Таким образом, аминовые соли ГРМ могут найти применение в системе подготовки и закачки сточных вод в пласт в качестве коагулянта, имеющего ингибирующие свойства от коррозии.

3.5. Влияние моноэтаноламиновой соли гудрона растительных масел на нефтеотдачу пласта [2, 3-А]

Увеличения нефтеотдачи пластов при заводнении можно достичь использованием средства, которые изменяют в нужном направлении вытесняющие свойства воды и тем самым повышают пластовые давления.

Для одновременного исключения выпадения солей и коррозии в системе подготовки и закачки воды и повышения нефтевытесняющих свойств закачиваемой в пласт минерализованной воды с повышенным содержанием ионов Ca^{+2} и Mg^{+2} было изучено влияние на эти процессы добавки на основе кубового остатка моноэтаноламиновой очистки аммиака при производстве аммиака (МЭА) или в виде смеси с гудроном растительных масел (ГРМ) производственных отходов масложировых комбинатов. Полученные органические соли в воде образуют коллоидные растворы.

При смешивании МЭА с ГРМ протекает реакция по схеме 2.3 и 2.4.

В результате этой реакции образуются аминовые соли высокомолекулярных органических кислот. Продукт нагревания соли содержит высшие карбоновые кислоты (RCOOH), амиды жирных кислот (RCONH-R), амины $[(\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2)_n]$, соли аминов ($\text{RCOO}^-\text{МЭАН}^+$), сложные эфиры.

Лабораторные исследования по определению эффективности снижения отложенных солей МЭА и ГРМ производят по методике [150-153].

Опыты проводили с использованием пластовой воды м/р Шаамбары данного состава, мг/л: ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) - 6686.79; NH_4^+ - 213; Ca^{+2} - 1628.2; Mg^{+2} - 1064.0; ($\text{Fe}^{+2} + \text{Fe}^{+3}$) - 384; Cl^- - 1394; Br^- - 42.0; SO_4^{-2} - 3292; HCO_3^- - 1738.5; HS^- - 53.3; тип воды по Сулину – хлоркальциевый.

Эффективность торможения от солеобразования приведены в таблице 3.12. Как видно из таблицы 3.12, при добавке либо чистого МЭА, либо смеси МЭА и ГРМ при их массовом отношении 1:(1:2) при его концентрации 0.5-0.6% достигается положительный эффект снижения солеотложения. Повышение долевого участия ГРМ в составе и концентрации состава более 0.6%

предотвращения отложения солей ухудшаются.

Таблица 3.12 - Эффективность торможения от накипиобразования в зависимости от концентрации добавок

Состав	Концентрация, %	Скорость накип- образования, г\м ² -ч	Эффективность торможения, %
Пластовая вода	-	1.72	-
МЭА	0.054	1.54	10.5
	0.1	1.17	31.9
	0.5	0.95	44.7
	0.6	0.96	44.2
	1.0	0.76	55.8
МЭА:ГРМ(1:0,5)	0.054	0.27	82.8
	0.1	0.07	95.9
	0.5	0.26	83.0
	0.6	0.38	77.9
	1.0	0.87	49.4
МЭА:ГРМ(1:1)	0.054	0.07	95.9
	0.1	0.08	95.3
	0.5	0.09	94.5
	0.6	0.27	82.8
	1.0	0.82	52.3
МЭА:ГРМ(1:2)	0.054	0.04	97.6
	0.1	0.04	97.6
	0.5	0.09	94.5
	0.6	0.25	85.5
	1.0	0.80	53.5

Органические соли, попадая в обводненную часть пласта, реагируют с многовалентными ионами, в результате чего образуются следующие соединения:



а также комплексы $(\text{R-COO})_{\text{п}}\text{Me}_{\text{п}/2}(\text{MЭА})_{\text{п}/2}(\text{OH})_{\text{п}/2}(\text{Cl})_{\text{п}/2}$.

Соли $(\text{RCOO})_2\text{Me}$ и комплексы $(\text{R-COO})_{\text{п}}\text{Me}_{\text{п}/2}(\text{MЭА})_{\text{п}/2}(\text{OH})_{\text{п}/2}(\text{Cl})_{\text{п}/2}$ изменяют строению трещиноватого и порового пространства обводненной части пласта, которые приводят к снижению пористости и трещиноватости пласта. Сокращение пористости приводит, во-первых, к выжиманию части флюидов из пласта, а во-вторых, к изменению фазовой проницаемости. Рост фильтрационного сопротивления в обводненной зоне из-за адсорбции $(\text{RCOO})_2\text{Me}$ и комплексов должен значительно влиять на кинетику охвата нефтяного пласта заводнением. Другой продукт, MЭАНCl , способствует улучшению подвижности нефти в результате снижения межфазного натяжения.

Как видно из таблицы 3.13, при использовании добавок в количестве 0,1-0,5% либо МЭА, либо смеси МЭА и ГРМ при их массовом отношении 1:(1-2) отложение солей снижается на 44,7-97,6%, а коэффициент вытеснения нефти из пород увеличивается на 0,05-0,16 относительно вытесненных водой без добавок.

Моноэтаноламиновые соли ГРМ взаимодействуют с водой пласта, имеющие ионы Ca^{+2} с образованием комплексов удерживающие их в растворе, а затем адсорбируют их в поровом пространстве обводненной зоны, и приводят к росту его фильтрационного сопротивления и таким образом влияют на кинетику охвата нефтяного пласта заводнением.

Таблица 3.13 - Коэффициент вытеснения нефти в зависимости от концентрации добавок

Вытеснитель	Концентрация, %	Коэффициент вытеснения	Увеличение коэффициента вытеснения
Пластовая вода	-	0.48	-
МЭА	0.054	0.51	0.03
	0.1	0.53	0.05
	0.2	0.56	0.08
	0.5	0.61	0.13
	0.6	0.61	0.13
	1.0	0.60	0.12
МЭА:ГРМ(1:0.5)	0.054	0.53	0.05
	0.1	0.55	0.07
	0.2	0.58	0.10
	0.5	0.62	0.14
	0.6	0.62	0.14
	1.0	0.61	0.13
МЭА:ГРМ(1:1)	0.054	0.54	0.06
	0.1	0.58	0.07
	0.2	0.60	0.10
	0.5	0.63	0.15
	0.6	0.62	0.14
	1.0	0.62	0.14
МЭА:ГРМ(1:2)	0.054	0.55	0.07
	0.1	0.56	0.08
	0.2	0.60	0.12
	0.5	0.64	0.16
	0.6	0.63	0.15
	1.0	0.61	0.13
МЭА:ГРМ(1:2.5)	0.054	0.50	0.02
	0.1	0.53	0.05
	0.2	0.56	0.08
	0.5	0.58	0.10
	0.6	0.58	0.10
	1.0	0.58	0.10

3.6. Эффективность состава комплексного действия для снижения отложений парафина из нефти и влияние их на реологические параметры нефти

Перспективным направлением по предотвращению отложения парафина в скважинах и трубопроводах является применение реагентов-ингибиторов.

Процесс выпадения парафина является необратимым и на появления отложений влияют кристаллы парафина, выделяющиеся из нефтяной дисперсной системы, и кристаллы, образующиеся на контактирующей поверхности. Поэтому действие ингибиторов парафиноотложений основано на адсорбционных процессах.

Химические способы предотвращения отложения парафина нашли широкое применение за рубежом. В настоящее время, используется большое число химических продуктов разнообразного назначения и механизма действия на процесс парафинизации.

Исследования по испытанию ингибиторов парафиноотложений выполнены для нефти месторождений Бештентяг (6.0-11.0% парафина) и Кичик-Бель (5-9.0% парафина и 38.0-45.0 % смолы, 6.0–9.0% асфальтен). Были испытаны ингибиторы комплексного действия, синтезированные в Институте химии им. В.И. Никитина Академии наук модификации ИХАН. Данные ингибиторы имеют комплексные и многофазные действия. Испытания эффективности ингибиторов проводились методом «холодного стержня».

Для проведения лабораторных испытаний использована нефть месторождений Бештентяк и Кичик-Бель и ингибиторы парафинотложения ХТ-48 (США), СНПХ -7204, 7214 (Россия), ИХАН-1 - {40-50 % ГРМ:МЭА (5:1) +10-20 % ОП-10 + 30-50% ДШФВН} и ИХАН-2 - {50 %ГРМ:МЭА (5:1) +15-20 %Д:ИСБ (19:1) + 10-15 % ОП-10 + 20-30 %ДШФВН}.

Реологические исследования водонефтяных эмульсий проводились на капиллярном вискозиметре. Содержание воды в эмульсии составляло 28 %.

Экспериментальные исследования проводились в области температур 10-40°C. Доза реагента 100-200 г/т. Результаты лабораторных исследований по

определению эффективности ингибитора парафиноотложения представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 - Эффективность композиции и ингибиторов парафиноотложений по сокращению отложения парафина из нефти

Месторождение	Ингибитор	Дозировка, %	Эффективность, %
Бештентяк	ХТ-48	0.01 (100 г/т)	68.0
		0.02 (200 г/т)	68.9
	СНПХ-7202	0.01	44.8
		0.02	62.7
	СНПХ-7204	0.01	55.8
		0.02	66.5
	ИХАН-1	0.01	56.0
		0.02	67.2
	ИХАН-2	0.01	58.2
		0.02	74.4
Кичик-Бель	СНПХ-7202	0.01	38.8
		0.02	52.7
	СНПХ-7204	0.01	44.3
		0.02	55.5
	ИХАН-1	0.01	45.0
		0.02	67.3
	ИХАН-2	0.01	68.5
		0.02	74.5

Исходя из табл. 3.14, можно сказать, что ингибитор ИХАН-2 по предупреждению смоло-парафиноотложения в нефти месторождений Бештентяк и Кичик-Бель не уступают ингибитору ХТ-48.

Таблица 3.15 - Влияние реагента на реологические параметры нефти месторождений Бештентяк

Наименование реагента	T°С	Предельное динамическое напряжение сдвига (ϕ_0), н/мІ	Динамическая вязкость τ , н сек/ м ²
28%-ная эмульсия нефти	10	6.4	0.943
	20	1.0	0.034
	30	0.8	0.024
	40	0.0	0.019
ХТ-48. 50 г/т	10	5.0	0.908
	20	0.7	0.026
	30	0	0.014
	40	0	0.012
СНПХ-7202 100 г/т	10	6.0	0.660
	20	0.8	0.030
	30	0	0.015
	40	0	0.012
СНПХ-7202 100 г/т	10	4.3	0.893
	20	0.8	0.027
	30	0.5	0.013
	40	0	0.012
ИХАН-1 100 г/т	10	5.05	0.888
	20	0.8	0.032
	30	0.3	0.014
	40	0	0.012
ИХАН-2 100 г/т	10	5.5	0.784
	20	0.8	0.032
	30	0.3	0.014
	40	0	0.012

Из таблицы 3.15 видно, что исходная эмульсия имеет предельное динамическое напряжение сдвига при 10°С $\phi_0 = 6.5$ н/ м² и вязкость $\tau = 0.943$ н сек/ м², после добавки реагентов предельное динамическое напряжение сдвига при 10°С стало $\phi_0 = 4.3-5.5$ н/ м² и вязкость $\tau = 0.660- 0.908$ н сек/ м².

Реагент типа ИХАН снижает предельное динамическое напряжение сдвига (ϕ_0) в 1.3-1.6 раза, а вязкость (τ) в 1.2 раза, когда $T_{ост.} = 0$.

Таким образом, ввод реагентов в нефтесборную систему позволит снизить гидравлическое сопротивление и облегчает процесс подготовки и улучшает транспортабельные свойства нефти.

3.7. Исследования защитных свойств (от коррозии, отложения парафин и соли одновременно) составов комплексного действия [7, 9, 10-А]

В настоящее время в странах СНГ, а также за рубежом выпускается большое количество специальных ингибиторов, предотвращающих либо коррозию, либо соле- или парафиноотложения. Эти ингибиторы, в зависимости свойства среды, проявляют различные защитные свойства (в некоторых случаях они проявляют отрицательный защитный эффект).

Ингибитор солеотложения ИСБ-1 (ИТФ) Российского производства является одним из эффективных ингибиторов отложения гипса, эффективность которого не снижается при высоком содержании ионов Ca^{+2} (до 16 г/л).

Почти все ингибиторы солеотложения способствуют увеличению коррозионной агрессивности среды. Пластовые воды некоторых нефтяных залежи Таджикистана (Кичик-Бель, Акбаш-Адыр, Шаамбары) имеют высокие минерализации (120-140 г/л) и отличаются высоким содержанием ионов кальция и SO_4^{-2} , что позволяет солеотложение на оборудовании. Кроме того, в воде содержится сероводород до 170 мг/л.

В нефти Таджикистана содержание парафина достигает до 25 %, а на месторождениях Кичик–Бель – Ак-Баш-Адыр, Южный Кум смолы - 38-65.0%, асфальтен – 6.0–9.0%, парафин - 9.0-15.0%.

В результате коррозии металла и отложения солей и парафина происходит частный выход оборудования из рабочего состояния. Испытания показали, что использование ингибиторов сероводородной коррозии не дали ожидаемых результатов. Количество ремонтов и порывов нефтепромыслового оборудования снизилось незначительно, это связано с тем, что образовавшиеся солевые, парафино-смолисто-асфальтеновые и грязевые осадки на внутренней поверхности оборудования и трубопровод не допускают необходимого контакта ингибитора с

защищаемой поверхностью. В результате чего ингибитор коррозии не имеет возможности предотвратить коррозионные процессы, протекающие в подсолевом слое. Поэтому для обеспечения необходимого контакта ингибитора коррозии с защищаемой поверхностью рекомендуется предотвратить отложение солей и парафина.

В связи с этим перед данной работой поставлены задачи - исследовать процессы солепарафиноотложения и коррозии, протекающие одновременно на нефтепромысловом оборудовании.

Для проведения исследований был взят состав комплексного действия (СКД) при следующем соотношении компонентов, масс. %:

Продукт взаимодействия гудрона растительного масла и кубового остатка моноэтаноламиновой очистки аммиака при производстве аммиака (МЭА соль ГРМ) - 40-50;

Смесь нитрилотриметилфосфоновой кислоты (НТФ) с ингибитором коррозии «Дигазфен» при массовом соотношении 1:19 - 15-20;

Моноалкилфениловый эфир полиэтилен гликоля (ОП-10) - 10-20;

Добитумная широкая фракция высокосернистой нефти (ДШФВН) - 15-20;

Для подтверждения данных проведен ряд лабораторных исследований. Сначала изучено влияние этого состава на коррозионное воздействие пластовых вод на металлической части нефтепромыслового оборудования. Определение скорости коррозии проводилось гравиметрическим методом. Коррозионной активной средой служила сероводородсодержащая пластовая вода месторождения Кичик-Бель. В качестве образца исследовали ст.3. Исследования проводили при температуре от 20 до 60 °С.

Как видно из таблицы 3.20 ингибитор солеотложения ИСБ-1 и ПАВ ОП-10 в индивидуальном виде не снижает скорость коррозии. При смешивании ингибиторов коррозии и солеотложения при массовом соотношении 19:1, имеющих различное назначение, в сероводородсодержащих пластовых водах снижают скорость коррозии от 1.3 до 0.26 г/м²·ч, защитный эффект при этом

составляет 80.0%, а МЭА соль ГРМ до 0.32г/м²·ч (75.4%). Защитный эффект растворителя - ДШФВН еще ниже – 67.7%.

Таблица 3.16 - Защитный эффект известных промышленных ингибиторов и предлагаемый оптимальный СКД в сероводородсодержащих пластовых водах месторождения Кичик-Бель от коррозии

Ингибитор	Концентрация ингибитора, мг/л	Защитный эффект, %, при температуре, °С	
		20°С	60°С
Предлагаемый оптимальный СКД	50	95.5	95.8
	200	97.5	98.5
Известный Л-1	50	72.0	-
	200	90.0	-
ТАЛ-2	50	59.0	-
	200	90.0	-
КИ-1	50	33.0	-
	200	62.0	-
ИКБ-6	50	59.0	-
	200	71.0	-
ИКБ-2-2	50	16.0	-
	200	38.0	-
ИКБ-4В	50	52.0	-
	100	65.0	-
	200	54.0	-

Из таблицы 3.16 видно, что известные промышленные ингибиторы в сероводородсодержащих пластовых водах месторождения Кичик-Бель не достигли больших значений защитного эффекта, или показали отрицательные результаты.

Предлагаемый оптимальный СКД ИХАН-2 {50 %ГРМ:МЭА (5:1) + 15-20

%Д:ИСБ (19:1) + 10-15 % ОП-10 + 20-30 % ДШФВН} в этой среде при дозе 200 мг/л в течение 2 часов при температуре 20°C имеет защитный эффект 97.5, а при 80.0°C – 98.5%. При этом промышленные ингибиторы проявили низкие защитные свойства.

Защитный эффект промышленных ингибиторов и предлагаемый СКД оптимального состава в высокоминерализованной без сероводородной сточной воде Нефтебадского НГДУ от коррозии приведен в таблице 3.17.

Таблица 3.17 - Защитный эффект промышленных ингибиторов и предлагаемый оптимальный СКД в высокоминерализованной без сероводородной сточной воде Нефтебадского НГДУ от коррозии

Ингибитор	Концентрация ингибитора, мг/л	Защитный эффект, %, при температуре, °C	
		20°C	60°C
Предлагаемый СКД	50	92.7	93.30
	200	95.3	97.77
Известные Д-1	50	34.7	16.4
	250	45.2	37.8
ИКБ-4	50	40.0	-
	250	45.0	-
ГРМ	50	22.0	-
	200	52.0	-
ИКБ-4/ГРМ	100/200	84.0	-
	200/200	67.0	-
ИКАР-1	300	57.0	-

Предлагаемый СКД в высокоминерализованной без сероводородной сточной воде Нефтебадского нефтегазодобывающего управления состава, мг/л: ($K^+ + Na^+$) – 44589.7; NH_4^+ - 36.0; Ca^{+2} – 4308.6; Mg^{+2} - 1216.0; $Fe^{+2} + Fe^{+3}$ -1.6; Cl^- - 79410.54; ($I^- + Br^-$) – 42.0; SO_4^{-2} - 488.3; HCO_3^- – 219.6, общей минерализацией

130202 мг/л при дозе 200 мг/л в течение 2 часов при температуре 20°C защитный эффект составляет 95.3, а при 80.0 °C - 97.77%.

Для исследования эффективности защиты от отложения солей реагентами и композициями на их основе взята пластовая вода месторождений Кичик-Бель следующего состава: (Na + K) - 7692.81 мг/л; NH_4^+ - 100.0 мг/л; Ca^{+2} - 2254.5 мг/л; Mg^{+2} - 304.0 мг/л; Cl^- - 11297.47 мг/л; SO_4^{-2} - 4205.5 мг/л; HCO_3^- - 805.2 мг/л; HS^- - 85.7 мг/л; $\text{H}_2\text{S}_{\text{общ}}$ – 238.0 мг/л. Тип воды по Сулину сульфато - натриевый.

Таблица 3.18 - Эффективность защиты от отложения солей ингибиторов коррозии, солеотложения и композиций на их основе на пластовых водах месторождения Кичик – Бель

Наименование реагента	Концентрация, г/т	Содержание Ca^{+2} , мг/л		Эффективность, %
		без	с ингибитором	
ГРМ:МЭА 5:1	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
Дигазфен+ ИСБ-1	50	1227.4	2100.0	85.0
	100	-	2158.0	90.6
	200	-	2210.3	95.7
Предлагаемый СКД	50	1227.4	2220.3	96.7
	100	1227.4	2226.0	97.2
	200	1227.4	2254.5	100

Из таблицы 3.18 следует, что содержание ионов кальция составляет в исходной пластовой воде 2254.5 мг/л. Опыты проводились при температуре 80°C. Содержание Ca^{+2} определяли до опыта и через 24 часа после добавления

ингибитора или композиции на их основе.

Как видно из таблицы 3.18, промышленный ингибитор солеотложения ИСБ-1, составы ГРМ:МЭА (5:1) и Дигазфен: ИСБ-1 (19:1) в отдельном виде не достигли больших значений защитного эффекта по предотвращению отложения солей. Предлагаемый СКД при дозировке 200 мг/л на 100 % защищает от отложения солей.

Результаты лабораторных исследований по определению эффективности СКД по снижению парафиноотложения представлены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 - Эффективность ингибиторов парафиноотложений по сокращению отложения парафина из нефти

Месторождение	Ингибитор	Дозировка, %	Эффективность, %
Бештентяк	ХТ-48	0.01 (100 г/т)	58.0
		0.02 (200 г/т)	68.9
	СНПХ-7202	0.01	44.8
		0.02	62.7
	СКД оптимального состава	0.01	68.2
		0.02	74.4
Кичик-Бель	СНПХ-7202	0.01	38.8
		0.02	52.7
	СНПХ-7214	0.01	44.3
		0.02	55.5
	ХТ-48	0.01	45.0
		0.02	57.3
	Предлагаемый СКД	0.01	68.0
		0.02	74.5

Исходя из таблицы 3.19, можно сказать, что предлагаемый комплексный состав по предупреждению смолопарафиноотложения в нефти месторождений

Бештентяк и Кичик-Бель не уступают известным ингибиторам парафиноотложения типа ХТ-48 и СНПХ.

Таблица 3.20 - Результаты испытаний различных составов

При мер ы	Составы комплексного действия , масс. %				Коррозия			Соле- отложение	Парафино- отложение
	Дозировка, мг/л				Без ин- гиби- тора, г/м ² ч	С инги- битор- ом, г/м ² ч	Защитный эффект от корро- зии, %	Защитный эффект от солеотло- жения, %	Защитный эффект от парафино- отложения, %
	МЭА соль ГРМ	Смесь НТФ - "Ди- газфен"	ПАВ ОП-10	ДШФВН					
1.	0	-	-	-	1,3	-	-	-	-
1.1	30	-	-	-		1.16	11.0	-	-
1.2	50	-	-	-		1.06	18.0	16.6	20.7
1..3	100	-	-	-		0.63	51.5	30.6	22.3
1.4	150	-	-	-		0.45	65.4	-	-
1.5	200	-	-	-		0.32	75.4	31.5	24.4
2.	-	0	-	-	1,3	-	-	-	-
2.1	-	50	-	-		0.60	53.8	57.3	10.0
2.2	-	100	-	-		0.42	67.0	84.0	17.0
2.3	-	150	-	-		0.32	75.4	95.4	18.0
2..4	-	200	-	-		0.26	80.0	97.2	16.0
3.	-	-	0	-	1,3	-	-	-	-
3.1	-	-	50	-		1.29	-	-	25.0
3.2	-	-	100	-		1.32	-	-	35.0
3.3	-	-	150	-		1.34	-	-	37.0
3.4	-	-	200	-		1.38	-	-	38.0
4.	-	-	-	0	1,3	-	-	-	-
4.1	-	-	-	50		0.62	51.0	-	15.0
4.2	-	-	-	100		0.48	63.5	-	18.0
4.3	-	-	-	150		0.46	65.0	-	22.0
4.4	-	-	-	200		0.43	67.7	-	23.0
5.	Дозировка составов № 5.1-5.7 200 мг/л								
5.1	50%	20 %	10 %	20 %	1,30	0.035	97.3	100	74.5
5.2	50%	15%	15%	20%	1,30	0.033	97.4	- " -	74.4
5.3	48%	12%	12%	28%		0.040	96.9	- " -	74.0
5.4	40%	20%	5%	35%		0.038	97.0	- " -	68.5
5.5	60%	20%	5%	15%		0.032	97.5	97.25	66.5
5.6	40%	5%	23%	32%		0.076	94.2	95.7	68.0
5.7	55%	5%	17%	23%		0.043	96.7	99.7	68.9

Как видно из таблицы 3.20 предлагаемый оптимальный состав комплексного

действия (примеры 1-7) по эффективности действия превосходит известных промышленных реагентов. Они хорошо снижают одновременно коррозию и смолистые соле-парафиновые отложений на 74.5-100.0%.

Из таблицы 3.20 данных 1-6 следует, что оптимальная подаваемая рабочая доза состава составляет 100-200 г на тонну эмульсии. При дозировке состава более 200г/т защита от коррозии солепарафино-смолистых отложений остается на том же уровне, а при дозе менее 100 г/т эти показатели значительно ухудшаются.

3.8. Опытные испытания состава ГРМ : Дигафен : ДШФВН на трассе нефтепровода Ниязбек – Канибадам [13-А]

Принципиальная схема узла ингибирования составом комплексного действия на трассе нефтепровода Ниязбек – Канибадам приведена на рисунке 3.10.

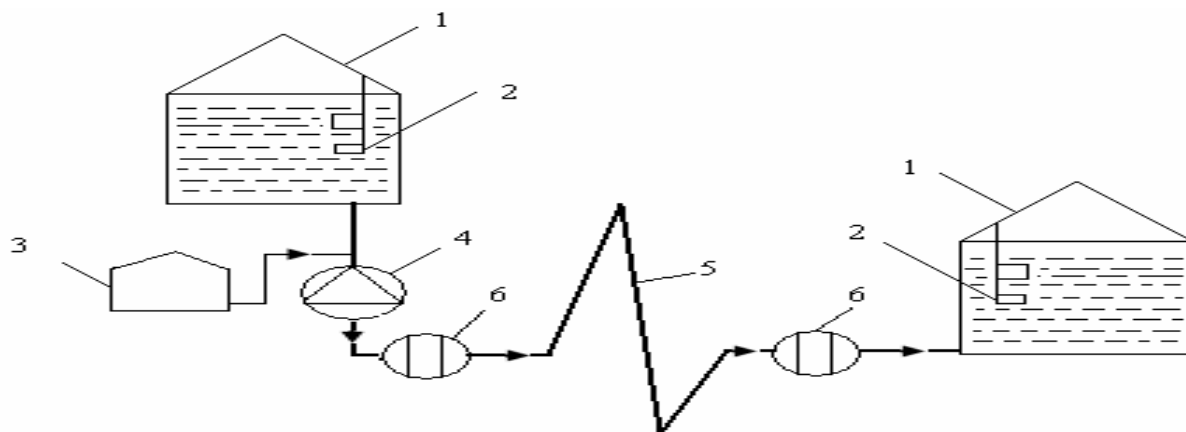


Рисунок 3.10 - Принципиальная схема узла ингибирования составом комплексного действия на трассе нефтепровода Ниязбек – Канибадам; 1- сырьевые резервуары; 2 - образцы свидетелей; 3 - блок-дозатор БР-2,5; 4 - насос 9МГР; 5 - нефтепровод; 6 – лубрикатор (места установки образцов свидетелей)

В промысловых условиях в целях продления срока службы реконструированного нефтепровода проведена предварительная его промывка и опрессовка ингибированной водой для создания защитной плёнки на его внутренней поверхности с ударной дозой композиционного состава ГРМ:Дигафен:ДШФВН (КС) 400 г/т в течение 3 суток с последующим снижением расхода реагента до постоянной рабочей дозы 200-300 г/т .

Для контроля за скоростью коррозии в начале (в распорядительной колодце), на расстояние двух третей длины установлены металлические образцы-свидетели. Температура 35-50 °С. Обводненность сырой нефти, поступающей на нефтепровод составляет 30-46 %.

В таблице 3.21 показаны величины скорости коррозии Ст.3 в нефтепроводе Ниязбек - Канибадам без ингибитора и в присутствии КС. Определение скорости коррозии до и после ингибирования производится по «Унифицированной методике определения и оценке защитного действия ингибитора коррозии» с использованием образцов свидетелей из Ст.3, размером 5x20x40 мм. Они закреплялись на начальной и расстоянии двух третей длины участке перекачки эмульсии на 28, 42 и 75 суток. Величина скорости коррозии и эффективность действия ингибитора оценивалась по изменению массы образцов. Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что скорость коррозии Ст.3 в воде без ингибитора в начальный период и достигает через 672 часов 0.4178–0.4829 г/м² час, а затем через 1018 часов, растет до 0.5063- 0.5697 г/м²·час и не изменяется в течение 1800 часов. Образцы имеют глубокие язвы и питтинги. По образцам, было видно, что совместное присутствие в среде CO₂ и кислорода резко ускоряет разрушение углеродистой стали из-за возникновения на ее поверхности активно действующих микропор. Наличие CO₂ в пробах достигает 132-349 мг/л. Определение кислорода в различных точках перекачки эмульсии нефти показало, что его концентрация колеблется в пределах 1-10 мг/л.

Закачку КС начинали с дозы, обеспечивающей концентрацию равную 400 г/м³, и эту дозу поддерживали в течение 1018 часов.

В этом промежутке времени защитное действие ингибитора в начале нефтепровода достигало 98.6 %, а в расстоянии двух третей длины участке нефтепровода - 96.5%. В последующие 792 часа доза ингибитора составляла 200-300 г/м³, а защитный эффект – 95.5 % (через 1800 часа). При этом, скорость коррозии после 336 часов составляет 0.019-0.038, а через 1008 часа - 0,008-0,05 г/м²·час.

Таблица 3.21 - Результаты опытно-промышленных испытаний состава ГРМ :
Дигазфен : ДШФВН в нефтепроводе Ниязбек – Канибадам

№ п/п	Место установки	Время τ, час	Масса образца до испытаний, m ₁ , г	Масса образца после испы- тания, m ₂ , г	Потеря массы образца Δm, г	Скорость коррозии, K, г/м ² ·час	Защитный эффект, (Z) в %
1	Начало трассы (до ингибиро-вания)	672	32.5848 32.5239	31.7338 31.7878	0.8510 0.7361	0.4829 0.4178	-
2	---//---	1018	32.7563 32.1120	31.3524 30.7200	1.3969 1.3920	0.5063 0.5697	-
3	Начало трассы (после ингиби- рования)	672	34.1663 33.7914	34.1592 33.7831	0.0071 0.0083	0.0190 0.0230	95.3
4	---//---	1008	37.6263 31.9730	37.6143 31.9600	0.0120 0.0130	0.0070 0.0080	98.6

5.	Две трети длине трассы (до инги- бирования)	672	34.6048 32.6240	33.6740 31.7849	0.9308 0.8391	0.5283 0.4762	-
6.	---//---	1018	36.9567 35.3516	35.7607 34.1410	1.2960 1.2106	0.4698 0.4388	-
7.	---//---	1800	35.8510 32.8485	33.2510 30.5140	2.6000 2.3345	0.5340 0.4796	-
8.	Две трети длине трассы (после ингибирования)	672	34.2633 33.5747	34.2566 33.5692	0.0067 0.0055	0.0380 0.0310	93.1
9.	---//---	1008	39.5246 39.0425	39.5095 39.0315	0.0151 0.0110	0.0540 0.0400	96.5
10.	---//---	1800	37. 2663 31.9730	37.2443 31.9500	0.0120 0.0130	0.0246 0.0267	95.5

Осмотр образцов-свидетелей после ингибирования показал, что на поверхности их создается устойчивая защитная пленка, отсутствуют язвы и питтинги. Кроме того последующие исследование показали что, добавка КС к

сборной эмульсии нефти скважин Ниязбек – северный Каракчикум перекачиваемая по нефтепроводу Ниязбек – Канибадам снижает пусковое и рабочее давление, повышает надежность работы, исключает тепловые обработки и порывы нефтепровода.

Таким образом, результаты опытно-промышленных испытаний подтверждают данные стендовых испытаний и возможность применения композиционного состава ГРМ:Дигазфен:ДШФВН как ингибитора коррозии, обеспечивающего высокую степень защиты (не менее 98 %) в средах, содержащих O_2 и CO_2 . Годовой экономический эффект составляет 76048 у.е.

3.9. Выпуск опытной партии керамоперлитовых теплоизоляционных материалов с использованием моноэтаноламиновой соли гудрона растительных масел [5, 7, 8, 15-А]

При производстве керамоперлитовых теплоизоляционных материалов в действующих предприятиях по производству таких изделий в Таджикистане использовали Арагацкий лёгкий перлитовый песок. Отсутствие такого сырья в Таджикистане вынуждает нас исследовать возможности производства керамоперлитового изделия с использованием местных перлитовых сырья и глин путем добавления в шликер $RCOO^-M^+ЭАН^+$ (моноэтаноламиновые соли высокомолекулярных органических кислот), полученных при смешивании кубового остатка МЭА с ГРМ.

Шликер готовился из глин Тишик-Таша и воды способом водного помола на мельнице. Он содержал в своем составе 40-45% сухого вещества и 55-60% воды, которые полностью проходил через сито 10 тыс. отв. на $см^2$. На лабораторной растворомешалке перемешивали отмеренное количество песка и шликера. Полученный раствор формовали на фрикционном прессе при давлении 1,0-2,0 МПа. Результаты выбранного состава приведены в таблице 3.22.

Как показано на таблице 3.22, что присутствие $RCOO^-M^+ЭАН^+$ способствует к возрастанию прочности высушенного перлитокерамического изделия от 13.1 до 15.0 $кгс/см^2$. Присутствие в керамоперлите 0,5-1,0% $RCOO^-$

МЭАН⁺ увеличивает прочность изделий на 16%, что связано с пластифицирующими свойствами. Так же присутствие RCOO⁻МЭАН⁺ в составе керамоперлита снижает время сушки изделия на 30-40 мин.

Таблица 3.22 - Состав и результаты физико-механических испытаний высушенных керамоперлитов на основе перлитового песка из месторождения Ташкескан и глин из Тешик-Таша

Содержание RCOO ⁻ МЭАН ⁺ , %	Насыпная плотность, кг/м ³	Расход материалов на 1м ³			Показатель образцов	
		глина, кг	песок, кг	вода, л	прочность при сжатии, кгс/см ²	плотность, кг/ м ³
0	410.0	106.0	534.0	114.0	12.5	640.0
0.5	410.0	105.5	534.0	114.0	14.0	637.0
1.0	410.0	105.0	534.0	114.0	14.5	634.0
2.0	410.0	104.0	534.0	114.0	14.0	630.0

Отформованные изделия загружали в лабораторную камерную печь. Обжиг проходил в следующих температурных условиях: подъем температуры от 0 до 400°C – по 100°C в час; то же от 400°C до 850°C – по 150°C в час; выдержка при 850°C - 1 час.

Сравнительная термограмма показала (рисунок 3.11), что в исходной массе, не содержащей RCOO⁻МЭАН⁺, дегидратация идет медленно, с эндоэффектом при 180°C. В массе, содержащей 1% RCOO⁻МЭАН⁺, с экзоэффектом при 380°C, которые происходили с началом выгорания RCOO⁻МЭАН⁺, что сопровождается в приделе 380-600°C значительными потерями.

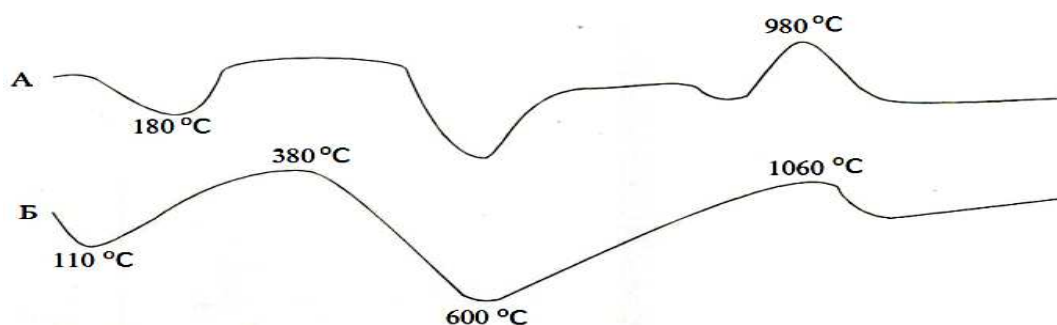


Рисунок 3.11 - Термограмма керамоперлита: а) без добавки $\text{RCOO}^-\text{MЭАН}^+$; б) с добавкой 1% $\text{RCOO}^-\text{MЭАН}^+$

Прочностные характеристики образцов показаны в таблице 3.23.

Таблица 3.23 - Результаты физико-механических испытаний обожжённых керамоперлитов на основе перлитового песка из месторождения Ташкескан и глин из Тешик-Таша (соотношение песок:шликер = 1:0.2)

Содержание $\text{RCOO}^-\text{MЭАН}^+$, %	Насыпная плотность, кг/м^3	Показатель керамоперлита		
		Предел прочности, кгс/см^2		объёмная плотность, кг/м^3
		при сжатии	при изгибе	
0	410.0	23.0	10.0	800.0
0.5	410.0	25.0	11.0	780.0
1	410.0	27.0	12.0	760.0
2	410.0	28.0	12.5	750.0

В таблице 3.23 показано, что присутствие $\text{RCOO}^-\text{MЭАН}^+$ приводит к возрастанию прочности керамоперлитовых обожженных изделий при сжатии от 23 без добавки до 28 кг/см^2 с добавкой, а при изгибе от 10.0 до 12.5 кг/см^2 .

Термическая стойкость изделий обработанных при температуре 850 °C выдерживали 10 циклов. Испытанные образцы не имели нарушений.

Было изучено влияние t в пределе от 75 до 790 °C нагреваемой стороны керамоперлита на коэффициент теплопроводности (см. таблицу 3.24).

Полученные перлитокерамические изделия без $\text{RCOO}^-\text{MЭАН}^+$, не отвечают

ГОСТу по теплопроводности и плотности. Перлитокерамические изделия содержащие, 1 % $\text{RCOO}^-\text{MЭАН}^+$ при температуре не выше 850 °С отвечают требованиям, предъявляемым к огнеупорным изделиям по всем показателям.

Таблица 3.24 - Влияние температуры на коэффициент теплопроводности образцов

Содержание $\text{RCOO}^-\text{MЭАН}^+$, %	Характеристика образцов		Коэффициент теплопроводности образцов		
	объёмная плотность, кг/м^3	предел прочности при сжатии, $\text{кг}\cdot\text{с/см}^2$	t горячей поверхности, °С	средняя t образца, °С	коэффициент теплопроводности, $\text{Вт/м}\cdot\text{К}$
0	750-800	23.0	75.0	55.0	0.22
			100.0	80.0	0.32
			200.0	136.0	0.33
			300.0	145.0	0.33
			400.0	265.0	0.34
			460.0	285.0	0.34
			600.0	350.0	0.35
			760.0	460.0	0.36
1	650-725	27.0	75.0	55.0	0.20
			150.0	112.0	0.23
			200.0	140.0	0.23
			300.0	205.0	0.24
			400.0	263.0	0.245
			450.0	280.0	0.25
			600.0	350.0	0.26
			790.0	480.0	0.28

Экономическая эффективность получения керамоперлитовых обожженных изделий на основе перлитовый песка из месторождения Ташкескан и глин из

Тешик-Таша см^2 с добавкой $\text{RCOO}^-\text{MЭАН}^+$, взамен без добавки, равняется 27.33 у.е./ м^3 (См. приложения).

Заклучение. В результате проведённых испытаний опытной партии керамоперлитовых изделий можно сделать следующие заключения:

- на основе вспученного перлитового песка из перлито-обсидиановых пород Ташкентского месторождения с добавкой моноэтаноламиновой соли гудрона растительных масел ($\text{RCOO}^-\text{MЭАН}^+$) и глины Тешик-Ташского месторождения возможно изготовление керамоперлитовых изделий;

- физико-механические свойства изделий следующие:

объёмная масса, кг/м^3 – 700-800

прочности при сжатии, МПа – 2-3

-теплофизические характеристики следующие:

а) термическая стойкость соответствует требованиям ГОСТ21521-76 «Кирпич перлито-керамический»;

б) коэффициент теплопроводности при t °С на горячей поверхности образцов 75 °С составляет 0.20-0.22 Вт/м·К;

в) повышение температуры от 75 до 790 °С на горячей поверхности образца при эксплуатации приводит к увеличению коэффициент теплопроводности от 0.2 до 0.34 Вт/м·К;

Руководствуясь полученными данными, было принято решение проведения заводских испытаний в действующем цехе на территории предприятий Свободной экономической зоны «Сугд» (Акт испытания прилагается в приложение).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации:

1. На основании экспериментальных исследований гудрона растительного масла и ряда его производных в качестве ингибиторов коррозии и парафиносолеотложения в агрессивных средах, коагулянтов для очистки сточных вод от механических примесей и нефти, нефтевытесняющий агент, а также регуляторов реологических свойств нефти разработаны ингибирующие составы комплексного действия [7, 9, 10-А].

2. Показано, что составы на основе аминовых солей гудрона растительных масел взаимодействуют с поливалентными солями и влияют на изменение структуры твердых взвешенных частиц и нефти, содержащихся в воде, что способствует интенсификации осаждения, уплотнению осадка и всплыванию нефти, а также оказывают тормозящие действия на коррозию в нейтрально-солевых, сероводородно-солевых агрессивных средах [2, 3-А].

3. Изучением катодных и анодных поляризационных кривых установлено, что составы на основе аминовых солей гудрона растительных масел эффективно замедляют как катодные, так и анодные электрохимические реакции, механизм действия заключается в их адсорбции на коррозионной поверхности, приводящих к образованию плотных адсорбционных слоев экранирующих поверхность материала. Влияние «аминного» катиона в большей степени проявляется в повышении перенапряжения процесса деполяризации, а воздействия гудрона растительного масла носит адсорбционный характер [1–3, 11-А].

4. Показан, что гудрон растительного масла и ряд его производных в кислородсодержащих минерализованных средах обладают значительным эффектом последействия и могут быть рекомендованы для защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов по технологии однократной обработки при температуре среды до 40°C, а эти ингибиторы непригодны для сероводородсодержащих сред с концентрацией H_2S более 50 мг/л [2, 4, 12-А].

5. Исследованием влияния составов на основе аминовых солей гудрона растительного масла на процесс солеотложения и при их смешении с солями известных ингибиторов коррозии аминного типа и солеотложения нитрилотриметилфосфоновой кислоты обнаружено, что защитные свойства от коррозии и отложения солей усиливаются и приводят к получению высокоэффективных комплексно-действующих составов [7, 9, 10, 14-А].

6. Установлено, что добавление неионогенного ПАВ типа ОП-10 в комплексные составы на основе аминовых солей гудрона растительных масел и нитрилотриметилфосфоновой кислоты замедляет процесс отложения парафина наряду с коррозией и солеотложения, что важно для обеспечения одновременного предотвращения процессов коррозии и солепарафино-смолистого отложения [5, 7, 8, 15-А].

7. Разработаны новые ингибирующие составы комплексного действия на основе растительного масла и отходов промышленности в парафинистых и кислородсодержащих минерализованных средах [13-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов:

- полученные данные позволяют решать вопрос рационального использования отходов промышленности и способствуют расширению сырьевой базы для производства композиционных составов комплексного действия;
- созданная аппаратура, для измерения коррозионных и коагулирующих параметров в агрессивных средах, рекомендуется для использования в научных и учебных лабораториях преподавателями и студентами при выполнении диссертационных, дипломных, курсовых и лабораторных работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Список использованных источников:

[1]. Newton, L.E. Коррозия и защита сооружений и оборудования на месторождении Сакрок. Sacroc CO₂ project-corrosion problems and solutions / Newton L.E. // Mater. Perform.-1984. - № 5. -С. 17-23.

[2]. Bradburn, J. B. A Critical Facet of Well Completion Design. Corrosion Mitigation / Joe. B.Bradburn, K. Kalra Satish //J. Petrol. Technol. -1983. -35. - №10, 1617-1623.

[3]. Houghton, Christopher John. North Sea Downhole Corrosion: Identifying the Problem: Implementing the Solutions / Christopher John Houghton, Robert Victor Westermarck // J. Petrol. Technol. -1983, -35. -№ 1, 239-246.

[4]. Newton, L.E. Sacroc CO₂ project-corrosion problems and solutions / Newton L.E. // Mater. Perform.-1984. - № 6. -С. 18-25.

[5]. Houghton, Ch. J. North Sea downhole corrosion: identifying the problem; implementing the solutions / Ch. J. Houghton, R. V. Westermarck. //Proc.: 14th Annu. Offshore Technol. Conf., Houston, Tex., May 3-6, 1982. -Vol. 3. Dallas, Tex. - 1982.

[6]. Braburn, J.B. Применение метода непрерывной закачки ингибитора для защиты подземного оборудования скважин от коррозии. Continuous injection method controls do whole corrosions part /J.B. Braburn, R.B. Todd // Petrol. Eng. Int. -1983. – 53. - № 8. -С. 44-48.

[7]. Sto11, R.D. Korrosion serscheiningen und- ursachen an Untertsgesusriistungen von Sauergassonden /R.D.Sto11, P.Behmer // Bergbau. – 1984. – 35. - № 3. -С. 114-119.

[8]. Голубев, В.К. Защита от коррозии НКТ /Эксплуатация месторождения сероводородсодержащих газов. М., 1980, -с. 88-94.

[9]. Переима, А.А. Пути предотвращения сероводородной коррозии в целях повышения надежности и долговечности скважин / А.А. Переима, Ю.И. Петраков //Обз. инф. ВНИИ экон., орг. пр-ва и техн. - экон. инф. в газ. пром-сти. Коррозия и

защита сооруж. в газ. промышленности - 1988. - № 3. –С. 1-17.

[10]. Сафиуллин, А.М. Защита глубиннонасосного оборудования и нефтевыкидных линий скважин ингибиторами коррозии / А.М. Сафиуллин, В.А. Фролов, Ю.Г. Рождественский //Защита от коррозии нефтегаз. оборуд. в процессе стр-ва предприятия нефт. и газ. пром-сти. Тез. докл. Всес. совещ., пос. Красный Курган, 6-8 окт., 1987. -М. – 1987. -С. 117-119.

[11]. Samuels, Alvin Питтинговая коррозия и борьба с ней. Localized corrosion in the pits/ Alvin Samuels //Drilling. – 1984. - Т.45. - № 12. - С. 53-60.

[12]. Garber, J.D. Воздействие кислой среды на трубы из сплавов How High-alloy tubulars react in acidiring environments/ J.D. Garber, M. Kantour //Petrol. Eng.- 1984. - Т. 56. - № 8. - С. 60-68.

[13]. Вловин, В.Б. Оценка стойкости к сульфидному растрескиванию образцов опытных труб /В.Б. Вловин, А. Г. Дорофеев, В. А. Ноздрачев //ЭИ сер. Коррозия и защита окружающей среды, Москва: ВНИИОЭНГ. -1985. -№ 2. -34с.

[14]. Кутовая, А.А. Коррозия и защита оборудования скважин, выходящих из бурения / А.А.Кутовая, З.П.Обухова, А.Ф.Романенко // НТИ сер.нефтегазовая геология, геофизика и бурение, Москва: ВНИИОЭНГ. -1985. - № 12. -36 с.

[15]. Staszewski, Roman. Szkodliwe oddziaływanie kwasnych zanieczyszczen gazu ziemnego w procesie wiercenia i eksploatacji odwiertu / Roman Staszewski, Tereza Wagner-Stazewska, Antoni Kulczycki //Nafta (PRL). -1987. - 43, -№ 12. -С. 325-331.

[16]. Глазов, Г.П. Прогнозирование коррозии подземных газо-нефтепроводов. / Г.П. Глазов, В.И.Рыжков //Защита от коррозии нефтегаз. оборуд. в процессе стр-ва предприятий нефт. и газ.пром-сти. Тез.докл. Всес. совещ., пос. Красный Курган, 6-8 окт., 1987. -М. -1987. -С. 23-25.

[17]. 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. –С. 95-103.

[18]. Магда, С.П. Коррозия и защита оборудования системы сбора нефти. // С.П. Магда //Защита от коррозии нефтегаз. оборуд. в процессе стр-ва предприятий нефт. и газ.пром-сти. Тез.докл. Всес. совещ., пос. Красный Курган, 6-8 окт., 1987. -М. – 1987. -С. 125-126.

[19]. Долинкин, В.Н. Ингибитор сероводородной коррозии марки И-25-ДМ / В.Н. Долинкин, А.Н. Каленкова //Защита от коррозии нефтегаз. оборуд. в процессе стр-ва предприятий нефт. и газ.пром-сти. Тез.докл. Всес. совещ., пос. Красный Курган, 6-8 окт., 1987. - М. – 1987. -С. 99-100.

[20]. Долинкин, В.Н. Ингибиторы коррозии для сред с повышенным содержанием сероводорода / В.Н. Долинкин, Н.А. Громова, А.Н. Каленкова //Защита от коррозии нефтегаз. оборуд. в процессе стр-ва предприятий нефт. и газ.пром-сти. Тез.докл. Всес. совещ., пос. Красный Курган, 6-8 окт., 1987. -М. - 1987, -С.10-102.

[21]. Брянский, Б.Я. Повышение эффективности применения ингибитора Север-1 путем «пробковой» технологии его закачки / Б.Я.Брянский, Ш.Г. Гатауллин, Э.П.Мингалиев, Н.Е. Мининков //Коррозия и защита в нефтегаз. пром-сти. М. -1983. -№ 11. -С. 6-7.

[22]. Жавнирчук, В.М. Химическая структура и защитное действие ингибиторов сероводородной коррозии / В.М. Жавнирчук, Ю.И. Бабей //Защита от коррозии нефтегаз. оборуд. в процессе стр-ва предприятий нефт. и газ.пром-сти. Тез.докл. Всес. совещ., пос. Красный Курган, 6-8 окт., 1987. -М. -1987. -С. 104-105.

[23]. Сорокин, В.И. Влияние ингибитора ИКБ-2-2 на скорость коррозии стали / В.И.Сорокин, Ю.С.Герасименко, С.А.Нестеренко //Нефтепромысл. дело и трансп. нефти. -М. -1984. № 5. -С. 43-45.

[24]. Wu, Yulin Composition and method for corrosion inhibition. Phillips petroleum Company Пат. 4664193, США. Заявл. 12.11.85. - № 797071, опубл. 12.05.87.

[25]. Марин, А.Р. Исследование эффективности ингибиторов углекислотной

коррозии и оценка их защитного действия / А.Р.Марин, А.В.Гильмутдинов, С.Н.Давыдов, А.Ф. Низамова //Защита от коррозии нефтегаз. оборуд. в процессе стр-ва предприятий нефт. и газ.пром-сти. Тез.докл. Всес. совещ., пос. Красный Курган, 6-8 окт., 1987. -М. 1987. -С. 115-117.

[26]. Воробьев, А.Г. Исследование смеси алифатических аминов как ингибитора углекислотной коррозии / А.Г.Воробьев, Ю.В.Федоров, И.Г.Зезекало, В. И. Артемов //Коррозия и защита в нефтегаз. пром-сти. -М. -1983. -№ 4, -С. 11-13.

[27]. Мамедов, И.А. Комбинированные ингибиторы для защиты стального оборудования нефтяных и газоконденсатных сероводородных скважин от коррозии // И.А.Мамедов, С.Д.Зеиналов, М.М.Талыбов //«Коррозия и защита в нефтегаза пром-сти». -М. -1982. -№ 12. -С. 11-13.

[28]. Султанова, Д.А. Исследование защитного действия ингибитора сульфоуреида (СУ) в системе нагнетательных скважин /Д.А.Султанова, В.Р.Везирова, Р.Ф.Шарифова, Я.М.Елчиев // Защита оборуд. от коррозии. Баку. – 1982. -С. 44-49.

[29]. Воробьев, А.Г. Исследование и применение ингибиторов коррозии для защиты оборудования газлифтных скважин на месторождениях НГДУ «Полтаванефтегаз» / А.Г.Воробьев, Ю.В.Федоров, А.М.Гнатюк, В.С.Сухан //Коррозия и защита в нефтегаз. пром-сти, М. – 1982. - № 3. -С. 10-13.

[30]. Cristian, Miron Cristian. Intensificator pentru inhibitorii de corozione, utilizat la stimularea sondelor.Institutul de cercetari si proiectari pentru petrol si gaze, /Cimpina/ Miron Cristian Cristian, Sebastian Socol, Cristian Miron Popescu Nicolae, Popescu Filip, Ionita Carmen Alexandra, Dobrinescu Ion, sandu-Dumitrescu Vasile //Пат. 79947, СРР. Заявл. 08.04.80, № 100761; опубл. 30.09.82.

[31]. Моисеев, В.А. Применение ингибитора КИ-1 при кислотных обработках скважин в Восточной Сибири. / В.А.Моисеев, З.Н. Шастина //Соверш. технол. бурения нефт. и газ. скважин в Вост. Сиб. и Якутии. Новосибирск. – 1985. -С.70-72.

[32]. Капитонова, З.Ф. Промысловые испытания ингибитора коррозии Север-1 в скважинах Западно-Тэбукского месторождения /З.Ф.Капитонова, М.В. Оводков, А.З.Лапытов, П.К.Филиппов //Коррозия и защита в нефтегаз. промышленности. М. -1982. - № 12. -С. 10-11.

[33]. Мамедов, И.А. Комбинированные ингибиторы для защиты стального оборудования нефтяных и газоконденсатных сероводородных скважин от коррозии / И.А.Мамедов, С.Д.Зеиналов, М.М. Талыбов //Коррозия и защита в нефтегаза пром-сти. М. -1982. -№ 12. -С. 11-13.

[34]. Гаева, Л.И. Применение нативных азотистых соединений нефтей в качестве ингибитора коррозии при кислотных обработках высокотемпературных скважин / Л.И.Гаева, Г.В.Севастьянова, Ф.С.Абдулин //Разведка и разраб. нефт. и газ месторожд. (Львов). -1983. -№ 20. -С. 95-98.

[35]. А.с. 1057439, СССР. Ингибирующий состав / В.С.Воробьева, Л.В.Брюханова, Л. Е.Кригман, А.А. Говорун., В.Д.Шугорев, Б.В.Сперанский // Гос. н.-и. и проект.-конструкт. ин-т ЮжНИИгипрогаз. Заявл. 19.04.82; № 3426210/23-26, опубл. в Б.И. - 1983. - № 44.

[36]. Zaid Najib, H. Dispersed oil soluble corrosion inhibitor and water soluble phosphonate scale inhibitor composition. Пат. 4713184, США. Заявл. 26.09.85; N2780449; опубл. 15.12.87.

[37]. Везирова В.Р. Исследование эффективности ингибиторов коррозии для защиты оборудования системы ППД морских месторождений / В.Р.Везирова, Д.А.Султанова, А.М.Мусаев, В.Ш. Дивилова //Защита от коррозии нефтегаз. оборуд. в процессе стр-ва предприятий нефт. и газ.пром-сти. Тез.докл. Всес. совещ., пос. Красный Курган, 6-8 окт., 1987 г. М., 1987, -с. 108-110.

[38]. Субботин, М.А. Опыт применения ингибитора ВФИКС-82 для защиты от коррозии оборудования системы ППД НГДУ «Лениннефть» / М.А.Субботин, К.М.Гусейнов, М.Ю.Аллахвердиева, Э.А.Богомоллова //Соверш. техн. и технол. добычи нефти. Баку; -1985, -С. 35-40.

[39]. Эфендизаде, С.М. Эффектность применения ингибиторов коррозии

на нефтяных и газовых промыслах за рубежом / С.М.Эфендизаде, А.А.Попов //Обз. инф. ВНИИ орг., упр. и экон. нефтегаз. пром-сти. Борьба с коррозией и защита окруж. среды. -1987. -№ 11. -с. 1-43.

[40]. Коваленко, А.И. Коррозия нефтепромыслового оборудования при термическом воздействии на пласт / А.И.Коваленко, В.П Кузнецов., В.А.Сазыкин, Г.Д.Склифосовская, А.Яровой //Вопр. геол. и разраб. нефт. месторожд. - М. - 1984, -С. 75-79.

[41]. Харченко, Ю. П.. Применение ингибиторов сероводородной коррозии на базе продуктов коксохимии для защиты нефтепромыслового оборудования /Ю.П.Харченко, А.И.Бородулин, Л.Е Мирошниченко //Защита от коррозии нефтегаз. оборуд. в процессе стр-ва предприятий нефт. и газ.пром-сти. Тез.докл. Всес. совещ., пос. Красный Курган, 6-8 окт., 1987 г. - М. -1987. -С. 119-120.

[42]. Марин, А.Р. Опыт применения ингибиторов коррозии на промыслах Башкирии /А.Р.Марин, Р.Н.Хуснитдинов, А.В. Гильмутдинов //Защита от коррозии нефтегаз. оборуд. в процессе стр-ва предприятий нефт. и газ.пром-сти. Тез.докл. Всес. совещ., пос. Красный Курган, 6-8 окт., 1987. -М. -1987. -С. 136-137.

[43]. Ломако, П.М. Коррозия газонефтепромыслового оборудования. / П.М. Ломако //Итоги науки и техн. ВИНТИ. Разраб. нефт. и газ.месторожд. - 1984 -№15, -С. 127-181.

[44]. Низамова, А.Ф.. Защита нефтепромыслового оборудования от углекислотной коррозии при помощи ингибиторов /А.Ф.Низамова, А.В. Гильмутдинов //Технол. добычи, сбора и подготовки нефти. Башк. н.-и. и проект, ин-т нефт. пром-сти (Рукопись деп. в ВНИИОЭНГ 13.03.87, № 1388-нг87). Уфа; - 1987. -С. 133-136.

[45]. Гетманский, М.Д. Современное состояние и перспективы ингибирования нефтепромыслового оборудования в средах, содержащих сероводород и двуокись углерода / М.Д.Гетманский, Э.Х.Еникеев //Обз. инф. ВНИИ орг., упр. и экон. нефтегаз. пром-сти. Коррозия и защита в нефтегаз. пром-

сти. -1985. - № 8. - 59 с.

[46]. Балакин, В.М. Пиридиниевые и хинолиниевые соли - ингибиторы коррозии нефтепромыслового оборудования / В.М.Балакин, В.Г.Бурындин, Л.К.Герасимова //Защита от коррозии нефтегаз. оборуд. в процессе стр-ва предприятий нефт. и газ.пром-сти. Тез.докл. Всес. совещ., пос. Красный Курган, 6-8 окт., 1987. -М. -1987. -с. 130-131.

[47]. Spencer-Meade. Manual del Azucar de cana, Edicion Revolucionaria. LaHabana, Cuba. – 1967. - 220 p.

[48]. 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.

[49]. 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.

[50]. Ladovskij, V.M.. Tecnicas ingenieria en procesos quimicos / V.M. Ladovskij, B. Zumalacarregui de Cardenas // Ci. Tec/ Ingen. Proc. Quim. Alimntarios y Azucareros. -1978. - № 3. - P.135.

[51]. Брегман, Дж. Ингибиторы коррозии /Дж. Брегман // М.: Химия, 1966. 310 с.

[52]. Розенфельд, И.Л. Ингибиторы коррозия / И.Л. Розенфельд // М.: Химия. -1977. - 372 с.

[53]. Foroulis, K. A. V Europ. Symp.corrosion inhibitors // Ferrara. 1980. V. 4. P. 1029.

[54]. Робинсон, Д.С. Ингибиторы коррозии/ М.: Metallurgia, 1983. 272 с.

[55]. Алцыбеева, А.И. Ингибиторы коррозии металлов / А.И. Алцыбеева, С.З. Левин. - Л.: Химия. -1968. - 262 с.

[56]. Ledovskij, V. M. Ciencias tecnicas ingenieria en procesos quimicos, alimentarios y azucareros // V. M. Ledovskij, R. D. Gonzalez, B. Zumalacarregui de

Cardenas. La Habana, Cuba: instituto Superior Politecnico. -1978. - № 3. - p. 145-155.

[57]. Ledovskij, V.M. Подбор и применение пластичных смазок / V. M. Ledovskij, N.R. Polianskaya // Cuba Azurcar. - 1978. en./mar. P. 17. –С.1-45.

[58]. Шарипов, А.М. Методы воздействия на призабойную зону скважин (ВолгоУралНИПИгаз, Оренбурггаздобыча) /А.М. Шарипов, Х.Ш. Сабиров, А.Ф. Колесников /Газовая промышленность. М.: -1983. - Вып. 2. -С. 20-21.

[59]. А. с. 1403702 СССР, МКИ Е 21 В 43/27. Состав для обработки призабойной зоны пласта / А.М. Шарипов, Х.Ш. Сабиров, А.Г. Алиев, А.Р. Илясова и Ю.А. Дашков. (СССР). -№3997768/23-03. Заяв. 29.12.85, ДСП.

[60]. А. с. 775300 СССР, МКИ Е 21 В 43/27. Способ кислотной обработки пласта / В.В. Желтоухов, Ф.С. Абдулин и Л.Ф. Петряшин. (СССР). -№ 2751077/22-03. Заяв. 19.03.79; Оpubл. 30.10.80, Бюл. № 40.

[61]. А. с. 939738 СССР, МКИ Е 21 В 43/27. Состав для обработки пласта / А.И. Камисаров. (СССР). -№ 3221597/22-03. Заяв. 17.12.80; Оpubл. 30.06.82, Бюл. № 24.

[62]. 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 и В.Г. Золотов. (СССР). -№4086225/22-02. Заяв. 12.05.86, ДСП.

[63]. 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 и В.И. Гусев. (СССР). -№ 2960741/22-03. Заяв. 11.07.80; Оpubл. 07.09.82, Бюл. № 33.

[64]. 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 и А.В. Калабина. (СССР). -№ 263499/22-03. Заяв. 02.02.81; Оpubл. 30.11.82, Бюл. № 44.

[65]. Вещезеров, В.И. Причины отложения неорганических солей при добыче нефти /В.И. Вещезеров / Нефтепромысловое дело. – 1978. - №11. -С. 17.

[66]. Люшин, С.Ф. Оценка методик расчета склонности вод к отложению гипса при добыче нефти (БашНИПИнефть) (10.03.1983 г.) //С.Ф. Люшин, Г.В. Галеева, А.А. Глазков //Нефтяная промышленность, серия нефтепромысловое дело. М.: -1983. -Вып. 6. -С. 8-10.

[67]. Исаев, М.Г. Об отложении гипса в нефтяных пластах (ПремНИПИнефть) (16.04.1980 г.) / М.Г. Исаев, Е.М. Гнеев, Л.Б. Лялина //Нефтяная промышленность, серия нефтепромысловое дело. –М.: - 1980. -Вып. 8., -С. 14-16.

[68]. 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.

[69]. Еков, А.А. Синергетические смеси на основе полиарилатов и конденсированных фосфатов для предотвращения отложений солей в нефтепромысловом оборудовании (ВНИИСПТнефть) (14.03.1983 г.) /А.А. Еков, В.А. Панов //Нефтяная промышленность, серия нефтепромысловое дело. -М.: 1983. -Вып. 6., -С. 12-13.

[70]. Лялина, Л.Б. О возможности применения комплексона ДПФ-1 в качестве ингибитора гипсовых отложений (ПремНИПИнефть) /Л.Б. Лялина, Т.В. Крашенинникова //Нефтяная промышленность, серия нефтепромысловое дело. – М.: - 1983. - Вып. 2. –С. 16-17.

[71]. Марычев, Ф.Н. Определение дозировки ингибиторов солеотложения /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.

[72]. 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. Богомоллова и М.Ф. Мамедов. (СССР). -№3733537/22-02. Заяв. 26.04.84, ДСП.

[73]. Ефремов, В.П. Улучшение реологических параметров мангышлакской нефти путем разбавления ее эмбинскими нефти / В.П.Ефремов //РНТС транспортировка и хранение нефти и нефтепродуктов. -1981. - №4. -С.32.

[74]. Семьянстов, А.И. Технология приготовления смесей мангышлакской нефти с маловязкими нефти при перекачки по магистральным нефтепроводам /А.И.Семьянстов., М.С.Рубальский, С.А.Катунян // РНТС. Транспортировки нефти и нефтепродуктов. -М.: ВНИИОЭНГ. – 1974. - №4. -С. 29.

[75]. Морхасин, И.Л. Влияние высокомолекулярных компонентов нефти на толщину и реологические свойства граничного слоя. / И.Л.Морхасин // Изв.Вузов, сер. нефть и газ. – 1976. - №9. -С.23.

[76]. Жазыков, К.Т. Влияние температуры смешения нефти на вязкость транспортируемой смеси. //К.Т. Жазыков /Нефтепромысловое дело и транспортировки нефти. М.: ВНИИОЭНГ. -1974. - №3. -С.38.

[77]. Мукук, К.В. О возможности транспортировки высокопарафинистых нефти с добавкой газового конденсата по трубопроводу северный Сох-Ферганский НПЗ /К.В.Мукук, Р.У.Шафиев, М.С.Султанов, А.А. Бердичевский //Транспортировка и хранение нефти и нефтепродуктов. –М.: ВНИИОЭНГ. – 1981. -№1, -С.20.

[78]. Jacoby, R.H. Phase behavior of light hydrocarbon – heavy oil or tar systems, and its application to recovery processes / R.H.Jacoby // Jn Situ.– 1987.- № 2-3, С. 145.

[79]. Motur, J.C. Polymeric dray reduction in Petroleum products /J.C.Motur // Drop Redact. 3 rdtmCanf, Bristol. 25 july, 1984. - С.32.

[80]. Рамазанова, Ф.А. Исследование реологических свойств высоковязких нефти месторождения Муродханян и изыскания путей снижения гидравлических сопротивлений при их перекачке / Ф.А. Рамазанова // Азерб.нефт.хоз-во. – 1986. - № 9. -С. 35-37.

[81]. Newberry Michael, E. Chemical Effect son crude oil pipeline pressure problems Проблемы уменьшения потерь напора при движении нефти / Michael E. Newberry //J. Petrol Techno. -1984. -Т 36. - N 5. - p.779 -786.

[82]. Манжай, В.Н. Влияние концентрации полимерной добавки на снижение гидродинамического сопротивления нефти / В.Н.Манжай // Извест.ВУЗов. Нефть и газ. - 1987. - №1. -С. 59-61.

[83]. Wimshurst, J. Use of drag reducer chemical in the Boss Strait crude oil producing system. Использование вязкости при разработке месторождений Басова пролива / J. Wimshurst // APEA. Journal. -1985. – 25. - N 1. - p. 115-122

[84]. Beaty, W.R., Off shore crude oil Production increased by drag reducers. /W.R. Beaty, R.H. Johnston , R. Kramer, H.Q. Warnock, Q.R. Wheeler // Drop Redact. 3 rd tm Canf, Bristol 2-3 july. 1984. Bristol. -1984.

[85]. Motier, J.F. Case histories of Polymer drag reduction in crude oil pipelines. Использование полимерных депрессоров в нефтепроводах / J.F. Motier, D.J. Prilutski //Dray Redact, 3 rdtm Conf, Bristol 2-3 July, 1984. – Bristol. - 1984.

[86]. Порайко, И.Н. Повышение пропускной способности потока полимерами, малорастворимыми в сплошной среде / И.Н.Порайко, Д.Н.Порайко // Инж.-физ. Ж. Минск. – 1986. -С.17.

[87]. АС СССР № 806985. Добавка для снижения гидравлического сопротивления // В.П.Шибает, Л.И.Шаковская, Г.В. Несын БИ. -1981. -№7.

[88]. Крикунов Н.В. Применение многофункциональной композиции ПАВ мл-80 для повышения эффективности транспорта высоковязкой нефти / Н.В.Крикунов, Н.М.Петров, С.И.Толоконский, Н.М. Шерстнов // Сб. науч. тр. Всес. нефтегаз. НИИ. -1986. -№97. -С.62-65.

[89]. Roll, V.V. Proceden de reducer a visozilaflififeiurilor brute. Способ понижения вязкости сырые нефти / V.V.Roll, Q. Dumitrescu // Патент 86205. Румыния заяв. 19.04.83; № 110694, опубл. 30.03.85.

[90]. АС 1063820, СССР. Состав для предотвращения образования асфальтосмолапарафиновых отложений при транспорте и добыче нефти / О.Е.Бекова, И.Г. Булина, Л.М.Гурвич, опубл. в БИ. -1983. - № 48.

[91]. Булина, И.Г. Снижение потерь на трение при течении высоковязких нефти по трубам при введении композиций ПАВ / И.Г.Булина, Л.М.Гурвич // Сб.

науч. тр. Всесоюз. НефтеГазНИИ, 1983, № 84, с.57-61.

[92]. Fruman, D.H. Investigation of the archeological characteristic of heavy crude oil m-water emulsions / D.H. Fruman, J. Srient // Dev. Oil. Rec. Cornfield, 1985, p.103-118.

[93]. Рудой, А.Д. Экспериментальная оценка эффективности воздействия магнитного поля на поток тяжелых нефтяных эмульсий / Рудой А.Д. // Нефтяное хозяйство, 1987, № 2, -с. 55-57.

[94]. Виноградов, Г.В. Влияние вибрационного воздействия на вязкоупругие свойства Мангышлакских нефти / Г.В. Виноградов, Ю.Г. Яновский, С.М. Тадиев, У.З. Рабинович //Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов. -1980. - Выпуск 3. -С.3-5.

[95]. Сенцова, В.П. Применение ПАВ для снижения гидравлических сопротивлений во внутрипромысловых трубопроводах НГДУ «Чекмагушнефть» / В.П. Сенцова, В.В. Гильманшина, В.В. Пудиков, И.А. Фазиутдинов //Нефтепромысловое дело. -М.: - 1980. -№ 6. -С.42-45.

[96]. Евдокимов, А.Ю. Смазочные материалы и проблемы экологии / А.Ю. Евдокимов, И.Г.Фукс, Т.Н. Шабалина, Л.Н. Багдасаров // РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. -М.: ГУП Издательство «Нефть и газ». - 2000. -424 с.

[97]. Фукс, И.Г. Экологические проблемы рационального использования смазочных материалов / И.Г.Фукс, А.Ю.Евдокимов, В.Л. Лашхи., Ш.М. Сайдахмедов // РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. - М.: Издательство «Нефть и газ» - 1993. - 164 с.

[98]. Евдокимов, А.Ю. Смазочные материалы на основе растительных и животных жиров / Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Багдасаров Л.Н. -М.: ЭКОХИМТ-ЦНИ ИТЭИМС. - 1992. -45с.

[99]. Маньковская, Н.К. Химия и технологи жирового сырья для пластичных смазок / Маньковская Н.К. - М.: Химия. - 1976. -92 с.

[100]. Евдокимов, А.Ю. Рациональные методы утилизации отработанных смазочных материалов / А.Ю. Евдокимов., А.А.Джамалов., А.В. Хмиадишвили

//Информационный сборник. - М.: ЦНИИТЭИМС – ЭКОХИМТ. -1992. -С. 31-34.

[101]. Евдокимов А.Ю., Оработанные смазочные материалы и вопросы экологии / А.Ю.Евдокимов, А.А.Джамалов, В.Л.Лашхи // Химия технология топлив и масел. -1992. -№11.-с.26-30.

[102]. Фукс И.Г. Растительные масла и животные жиры - сырье для приготовления товарных смазочных материалов / И.Г. Фукс, А.Ю.Евдокимов, А.А. Джамалов // Химия и технология и топлив и масел - 1992. - № 4 - с.36-39.

[103]. Фукс И.Г. Использование оработанных смазочных материалов / И.Г.Фукс, А.Ю.Евдокимов, А.А.Джамалов // Химия и технология топлив и масел. - 1992. - № 6. - с. 36-40.

[104]. Евдокимов А.Ю. Использование оработанных смазочных материалов в капиталистических странах / А.Ю.Евдокимов. И.Г. Фукс - М.:ЦНИИТЭИМС, - 1989. – 51с.

[105]. Евдокимов, А.Ю. Экологические проблемы рационального использования оработанных смазочных материалов / А.Ю.Евдокимов, И.Г.Фукс - М.: ЦНИИТЭнефтехим. -1989. - 64 с.

[106]. Евдокимов, А.Ю. Экологические проблемы утилизации оработанных смазочных материалов: /А.Ю.Евдокимов Дис. д-ра тех. наук.- М. -1997. -321 с.

[107]. Амиров, Я.С. Сбор и использование оработанных нефтепродуктов за рубежом / Я.С. Амиров, А.В. Власов, Э.А. Михеева. - М.: ЦНИИТИМС. - 1981. - 28 с.

[108]. Евдокимов, А.Ю. Топливо и смазочные материалы на основе растительных и животных жиров /А.Ю.Евдокимов, И.Г.Фукс, Л.Н.Багдасаров, А.А. Геленов - М.: ЦНИИТЭнефтехим -1992. - 119с.

[109]. Ибезиако, И.Э. Комплексные кальциевые смазки на основе отходов масложирового производства / И.Э. Ибезиако // Дисс. к.т.н. - М.: 1997. -115с.

[110]. Усманова, Х.У. Перспективы химической переработки отходов хлопчатника /Х.У. Усманова, В.С.Мишина, А.М.Зарипова. Ташкент: Наука Уз.ССР. -1964.- 10с.

[111]. Основные тенденции развития рынка растительных масел на современном этапе /Масложировая промышленность. -Серия 20. -Вып. 2. -М.: АГРОНИИГПЛ, 1987. –33с.

[112]. Исследование отходов масложирового производства. Обзорная информация / Под.ред. Т.А. Майнулевой // Вып. 10. -М.:ЦНИИТЭИМС. -1991. - 41 с.

[113]. Петров, А.С. Резервы экономии сырья и материальных ресурсов в масложировой промышленности / А.С Петров, Л.И.Шубинская, В.И.Гисарева, Вып. 10. -М.: ЦНИИТЭпищепром. 1984. –24с.

[114]. Комарова, О.В. Использование жировых отходов на технические цели - один из источников экономии растительных масел / О.В. Комарова // Масложировая промышленность. - 1979. № 8. - С.37-39.

[115]. Козакова, М.Н. Использование непредельных, жирных кислот для флотационного обогащения руд / М.Н.Козакова // Масложировая промышленность. -1979. - №2. -С. 36-37.

[116]. Турдикулов, Х.О. Получение эффективных стабилизаторов для полимерных материалов на основе местного сырья / Х.О. Турдикулов, Э.Фатхулов, А.Т. Джалилов // тез.докл. 8-й Всесоюз. конф. «Синтез и исследования эффективности химикатов для полимерных материалов». -Томбов. - 1986. -С. 57.

[117]. Мирзобаева, М. Жир из хлопкового соапстока для жировния кож / М. Мирзобаева, А.М.Шлешенкова, А.Д.Мракман // Масло-жировая промышленность. -1967. -№4. -С.34-35.

[118]. Казакова, Н. Рациональное использование жирных веществ, извлекаемых из сточных вод / Н.Казакова, М.Д.Махмадаминов, А.Ф.Ступакова // Масложировая промышленность. -1978. -№11. -С.43-44.

[119]. А.С.731999 (СССР). Эмульгатор битумной эмульсии \ Н.М.Казакова, М.Д.Махмадаминова, А.Ф.Ступакова (СССР) - Оpubл.05.11.80. ДСП.

[120]. Садыков А.С. Хлопчатник-чудо растение. – М.: Наука. 1985. -91 с.

[121]. Слозина, Н.В. Применение госсипола и некоторых производных его в качестве антиоксидантов жиров и масел / Н.В.Слозина, В.П. Ржехин, Л.Н. Горячева // Труды ВНИИЖ. Вып.25.-Л.: -1965. -С.439.

[122]. Турдикулов, Х.О. Использование отходов масложировой промышленности хлопкоперерабатываемых предприятий для получения пластичных масс / Х.О. Турдикулов, Э.Ш. Аллеёров, Э. Фатхуллаев, А.Т. Джалилов //Пластические массы. - 1986. -№10. -С.42-45.

[123]. А.С. 313838 (СССР) Эпоксидная композиция / А.М.Замышляева, Р.И. Малинкевич // - 1965. - Оpubл. 07.08. 65. ДСП.

[124]. Замышляева, А.М. Использование госсиполовой смолы в качестве связывающих в литейном производстве / А.М.Замышляева, Р.И. Малинкевич // Труды ВНИИЖ. - 1961. - Вып 22. - С.181– 262.

[125]. Янишевская, Э.П. Свойства и применение госсиполовой смолы / Э.П. Янишевская З.И. Бодяжина // Труды ВНИИЖ. - 1963. -Вып.23. - С.256 - 262.

[126]. Несмеянов, Т.С. Эффективно использовать сырьё / Т.С. Несмеянов // Масло - жировая промышленность. - 1972. - № 9. - С. 36-39.

[127]. Костылева, А.И. Рациональное использование отходов производства /А.И.Костылева // Масложировая промышленность. – 1976. № 9. -С.40-41.

[128]. Осейко, Н.И. Технологические смазки на основе липидов и жиросодержащих отходов /Н.И. Осейко // Масложировая промышленность. - 1980. -№6. -С.44-45.

[129]. Постолов, Ю.М. Смазки на основе гудронов из соапстоков для прокатки металлов / Ю.М. Постолов, В.А. Проскуряков, Е.С. Осадчук, Ж.Я. Лешенко, Л.А. Щербина // Масло - жировая промышленность. - 1982. - №10. - С.44-45.

[130]. А. С. 365371 (СССР) Смазочно-охлаждающая жидкость для обработки строительных материалов /Кендес М.Ш. и др. - Оpubл. 10.06.73. ДСП.

[131]. А.С. 432173 (СССР) Смазка для горячей обработки металлов / Г.И. Михайленко и др. - Оpubл. 17.03.77. ДСП.

[132]. А.С. 757589 (СССР) Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов / И.Ф. Малахов. - Оpubл. 07.06.86. ДСП.

[133]. Морозова, И.С. Использование жировых отходов // Масложировая промышленность. - 1983. - № 12. - С. 17-18.

[134]. А.С. 1004455 (СССР) Смазка для обработки металлов давлением /Ю.М. Постолов и др. - Оpubл. 27.08.83. ДСП.

[135]. Иванов, В.Е. Использование жировых гудронов / В.Е. Иванов, Е.М. Золотовицкий // Химия и технология топлив и масел. - 1990. - №4. -С. 7-8.

[136]. Боледзюк, М.В. Технологические смазочные материалы на основе жировых гудронов / М.В.Боледзюк, В.Ф.Гологан, В.Е.Шестопапов // Материалы докл. Всесоюз. науч. - техн. конф. - Кишинев, 1990. -С. 132 - 136.

[137]. Маньковская, Н.К. Монооксистеариновые кислоты - сырьё для высококачественных пластичных смазок / Н.К.Маньковская, А.К.Москаев, Б.И. Краснова // - Киев: Наукова думка. - 1971. - 116с.

[138]. Холодов, Б.П. Пути исследования вторичных ресурсов производства хлопкового масла / Б.П.Холодов, М.Ю.Фролов, М.Ю.Юнусов /-М.: ЦНИИТЭИМС. -1990. -вып. 4, -С.11-12.

[139]. Джамалов, А.А. Отработанные масла -как дисперсионная среда пластичных смазок / А.А.Джамалов, А.Ю.Евдокимов, М.Ю. Юнусов // Тезисы докл. Всесоюз. науч. - тех. Конф. «Теория и практика рационального использования горюче -смазочных материалов в автотранспортном и с/х машиностроении». -Челябинск. -1991. - С.140-141.

[140]. Джамалов, А.А. Литевые и кальевые смазки на основе отработанных моторных масел / А.А.Джамалов, М.Ю. Юнусов // Тезисы докл. Всесоюз. науч. - техн.конф. «Пластичные смазки». - Бердянск. -1991. -С. 23-24.

[141]. Маркман А.Л. Госсипол и его производные / А.Л.Маркман, В.П.Ржехин // -М.: Пищевая промышленность, 1965. - 243с.

[142]. А.С. №129294 (СССР). Стержневый крепитель / А.М.Замышляева, А.М. Белогюльский, 1956. - Оpubл. 07.08.56. ДСП.

[143]. А.С. СССР №120045. Защитная пленка для покрытия металлических изделий /Г.К. Премет, В.П. Ржехин, 1959. - Оpubл. 27.08.59. ДСП.

[144]. Руководство по технологии получения и переработке растительных масел и жиров. Под ред. Сергеева А.Г. ТГУ, вып.1. -Л.: -1962. -С.95.

[145]. Премет, Г.К. Антисептик для защиты древесины / Г.К.Премет, Г.Ф.Логоша //Пути улучшения качества и расширения ассортимента продукции в масложировой промышленности. -Л.: -1959. -С. 105.

[146]. Замышляева, А.М. Огнезащитные составы для древесины. Пути улучшение качества и расширения ассортимента продукции в масложировой промышленности / А.М. Замышляева, А.М.Белопольский -Л.: 1959. -С.103-104.

[147]. Собирова, Д.К. Исследование свойств растворителей и пигментовна физико-механических свойствах защитных покрытий из госсоповой смолы /Д.К. Собирова //Пути развития автотранспорта и дорожного комплекса. Сборник научных трудов аспирантов ТАДИ – Ташкент. -1996. -С. 56-58.

[148]. Мирсалимова, Ш.С. Использование отходов производства для получения водных растворов госсиполовой смолы и исследование их антикоррозийных свойств / Ш.С.Мирсалимова, Ш.А.Абдуллаев // Сборник научных трудов аспирантов ТАДИ. - Ташкент. -1996. - С.66-69.

[149]. Глущенкова, А.И. О превращениях госсипола / А.И. Глущенкова //Узб. хим. Журнал. -1989. -№4. -С.54.

[150]. Балезин, С.А. Ингибиторы коррозии на основе катапины / С.А. Балезин, Н.И. Подобаев, В.П.Давыдов // В кн.: Травление и обезжиривание труб из сталей и сплавов, М.: Металлургия. – 1967. - С. 63.

[151]. Доликин, В.Н. Ингибиторы коррозии типа И-1. /В.Н. Доликин, С.А. Балезин // В кн.: Травление и обезжиривание труб из сталей и сплавов. -М.: Металлургия. -1967. - С. 83

[152]. Толстых, В.Ф. Ингибиторы коррозии типа КПИ-3 и С-5 / В.Ф. Толстых, Ю.В. Федров, М.В. Узлюк //Защита металла. -1982. - т. 18. - № 2. - С. 272.

Список научных публикаций соискателя ученой степени по теме диссертации:

[1-А]. Усманов, Р. Защитное действие ингибитора коррозии Дигазфен и композиции на его основе в пластовых водах нефтяных месторождений Таджикистана / Р. Усманов, **М.С. Кучаров**, У.Р. Усманов, М.А. Куканиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2007. - Т.50. - № 8. - С.693-697.

[2-А]. Усманов, Р. Коагулирующее и ингибирующее действие гудрона растительного масла при подготовке сточных вод для закачки в нефтяные месторождения / Р. Усманов, **М.С. Кучаров**, У.Р. Усманов, М.А. Куканиев // Известия АН Республики Таджикистан. – 2009. - №3 (136). - С.38-44.

[3-А]. Усманов, У.Р. Последствия пленкообразующих ингибиторов коррозии гудрон растительных масел и композиционного состава на его основе / У.Р. Усманов, **М.С. Кучаров**, С.Б. Мирзоев, М.Б. Мирзоев, М.Б. Каримов, Р. Усманов // Вестник национального университета. Серия естественных наук. - 2011. - Вып. 6(70). - С.54-59.

[4-А]. Усманов, Р. Влияние моноэтаноламиновой соли гудрона растительных масел на свойства нестабильных гетерогенных дисперсных систем нефтяного пласта / Р. Усманов, **М.С. Кучаров**, У.Р. Усманов, М.А. Куканиев // Известия АН Республики Таджикистан. – 2012. - №1 (146). - С.78-84.

[5-А]. Кучаров, М.С. Влияние ингибиторов парафиноотложений на реологические параметры нефти месторождений Таджикистана / М.С. Кучаров, У.Р. Усманов, Р. Усманов, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2013. –Т. 56. -№ 6. -С. 468-471.

[6-А]. Усманов, Р. Подготовка парафинистых нефти с высоким содержанием механических примесей / Р. Усманов, **М.С. Кучаров**, У.Р. Усманов // Материалы международной конференции «Наука и современное образование: проблемы и перспективы», посвященной «60-летию ТГНУ». - Душанбе, 2008.- С.198-199.

[7-A]. Усманова, М.Р. Физико-химические основы улучшения реологических свойств аномальных нефтей юго-западной части Ферганской впадины / М.Р. Усманова, **М.С. Кучаров**, Р. Усманов, М.Б. Каримов // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава, посвященной «17-й годовщине Независимости Республики Таджикистана», ч.1. - Душанбе, 2008. - С.77-79.

[8-A]. Усманов, М.Р. Реологические свойства нефти месторождения Бештентяк / М.Р. Усманов, М.Б. Каримов, Р. Усманов, **М.С. Кучаров** // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава, посвященной «18-й годовщине Независимости Республики Таджикистана», ч. 1. - Душанбе, 2009.- С.59-60.

[9-A]. Усманов, М.Р. Некоторые особенности физико-химических свойств нефти месторождений Таджикистана / М.Р. Усманов, У.Р. Усманов, **М.С. Кучаров**, М.Б. Каримов Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава, посвященной «году образования и технических знаний, ч.1. - Душанбе, 2010. - С. 98-99.

[10-A]. Самадова, Г.М. Влияние этаноламиновые соли ГРМ на физико-механические свойства перлитокерамических теплоизоляционных материалов / Г.М. Самадова, Р. Усманов, **М.С. Кучаров** Материалы республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавание, технология», посвященной «году образования и технические знание», - Душанбе, 29-30 сентября 2010. - С.113-115.

[11-A]. Каримов, Э.Х. Химический состав и особенности процессов происходящих в пластовых дисперсных системах нефтяных месторождений Таджикистана / Э.Х. Каримов, **М.С. Кучаров**, Р. Усманов // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «25-летию государственной независимости республики Таджикистан». - Душанбе, 2016. - С.101.

[12-A]. Абдухаликова П.Н. Исследования защитных свойств композиционных составов комплексного действия на основе гудрона растительного масла / П.Н. Абдухаликова, М.С. Кучаров, Р. Усманов, У.Р. Усманов //Матер. XIV- Нумановский чтений: «Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан». - Душанбе, 2017. - С. 39-43.

[13-A]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 547, МПК (2012.01) C04B103//61. Ингибирующий состав комплексного действия, предотвращающий коррозию в средах склонных к солепарафино-смолистым отложениям / У.Р. Усманов; заявитель и патентообладатель: Усманов У.Р., Каримов М.Б., **Кучаров М.С.**, Шоев А.Н., Усманов Р. // заявка № 1100635; от 4.03.2010. опубликовано в бюллетене № 81. - 2013.

[14-A]. Усманов, Р. Ингибирующие составы комплексного действия на основе гудрона растительного масла / Р. Усманов, **М.С. Кучаров** // Вестник национального университета. Серия естественных наук. - 2020. - № 3. - С.58-62.

[15-A]. Усманов, У.Р. Соли гудрона растительного масла-ингибитор коррозии и коагулянт при подготовке сточных вод для закачки в нефтяной пласт / У.Р. Усманов, Р. Усманов, **М.С. Кучаров**, // Материалы IV международной конференции «Вопросы физической и коллоидной химии», посвященной памяти д.х.н., профессоров Якубова Х.М. и Юсуфова З.Н. ТНУ. - Душанбе, 2019.- С.288-292.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН		ИДОРАИ ПАТЕНТИ
ГУВОҲНОМА		
Шахрванд	Кучаров М.С.	
муаллифи изобретения	<i>Таркиби ингибитории таъсири комплексӣ барои пешгирии коррозия дар муҳити моил ба таҳшиншавии намакпарафин ва катрони</i>	
Ба изобретения нахустпатент	№ 11/547	дода шудааст.
Дорандаи нахустпатент	Институти илмӣ-таҳқиқотӣ Донишгоҳи миллии Тоҷикистон	
Сарзамин	Ҷумҳурии Тоҷикистон	
Ҷамъмуаллифони	Усманов У.Р., Каримов М.Б., Шоев А.Н., Усманов Р.	
Аввалияти изобретения	04.07.2011	
Таърихи рузгирӣ ба ҳисоби ариза	04.07.2011	
Аризаи №	1100635	
Дар Феҳристи давлатии изобретенияи Ҷумҳурии Тоҷикистон	25 январи с. 2013 ба қайд гирифта шуд	
Нахустпатент таъйиндор дорад аз	4 июли	с. 2011 то 4 июли 2021 с.
Ин гувоҳнома дар соми амалӣ ғардонидани ҳуқуқи имтиёзмост ва барои муаллифони изобретения боконуну ғурури қори муқаррар гирдидааст, интигон дода мешавад		
ДИРЕКТОР		Курбонов Ч.Ч.

«Утверждаю»
 Руководитель Администрации
 Свободной экономической зоны
 «Сутд»
 Имомов Ф.У.
 11 февраля 2016 г.



АКТ ИСПЫТАНИЯ технологии по производству керамоперлитовых изделий

Мы, нижеподписавшийся, главный специалист отдела инфраструктуры и строительства Набиев Р.Г., главный научный сотрудник Института химии им.В.И.Никитина АП Республики Таджикистан, Назаров Х.М. и соискатель Самадова Г.М. составили настоящий акт о том, что на территории предприятий Свободной экономической зоны «Сутд» в течение января месяца 2016 года были проведены опыты по улучшению физико-механических свойства керамоперлитов на основе песка из сырья Ташкескенского месторождения и шликера из Тешиктапской глины.

Обжиг производили в лабораторной камерной печи, работающей на жидком топливе. Обжиг проводили по следующему режиму: увеличение температуры от 0 до 400°C – по 100°C в час; то же от 400°C до 850°C – по 150°C в час; выдержка при 850°C – 1 час. Обожжённые образцы имели четкие грани, отколовшей и отбитей не наблюдалось. Прочностные характеристики образцов показаны в таблице.

Таблица

Физико-механические свойства обожжённых керамоперлитов на основе
 песка из сырья Ташкескенского месторождения и шликера из Тешиктапской
 глины

Содержание ГРМЭА, %	Лабораторный состав		Насынная плотность, кг/м ³	Расход материалов на 1 м ³			Характеристика образцов		
	песок, л	шликер, л		глина, кг	песок, кг	вода, л	предел прочности, кг·с/см ²		объёмная плотность, кг/м ³
0	1	0,2	410	106	534	114	10	23	800
0,5	1	0,2	410	105,5	534	114	11	25	780
1	1	0,2	410	105	534	113,5	12	27	760
2	1	0,2	410	104	534	113	12,5	28	750

Из таблицы видно, что введение - моноэтаноламинная соль гудрона растительного масла (ГРММЭА) приводит к увеличению предела прочности перлитокерамического черепка обожженных образцов при изгибе с 10 до 12,5 кг/см², а при сжатии - с 23 до 28 кг/см².

Таким образом, введение в перлитокерамические массы небольшого количества МЭАСГРМ увеличивает за счет выгорания МЭАСГРМ пористость при обжиге, улучшает равномерность распределения частиц, способствует уменьшению коэффициента теплопроводности, а также повышает механическую прочность изделий. Увеличение механической прочности готовых изделий и полуфабрикатов приводит к уменьшению технологических отходов при производстве, отправке, транспортировке и загрузке изделий.

Термическую стойкость изделий определяли по ГОСТу 7875-56 при температуре 850°C и охлаждали их на воздухе. Изделия выдерживали 10 циклов. После испытаний образцы не имели нарушений структуры, трещин, отколов.

Экономический эффект от производства перлитокерамических теплоизоляционных систем на основе Тешикташских глин и МЭАСГРМ, взамен традиционно применяемых, составляет 27,33 у.е./м³.

Главный специалист отдела
инфраструктуры и строительства

 Набиев Р.Г.

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

-  Назаров Х.М.

Соискатель



Самадова Г.М.

РАСЧЕТ

экономического эффекта защиты нефтепромыслового оборудования реагентами ГРМ-Дигазфен-1-конденсат (Добитумная широкая фракция высокосернистой нефти)

1. Аннотация

Внедрение смеси реагентов ГРМ-Дигазфен-1-конденсат (Добитумная широкая фракция высокосернистой нефти) позволяет снизить скорость коррозионных разрушений, которым подвергается нефтепромысловое оборудование. При этом повышается его надежность и долговечность, а также сокращается число текущих ремонтов, вызванных коррозией.

2. База сравнения и методика определения годового экономического эффекта

За базу сравнения при расчете экономического эффекта принят вариант, отсутствия противокоррозионной защиты.

Экономический эффект определяем по формуле (4) согласно «Методических указаний по определению экономической эффективности средств борьбы с коррозией и отложениями и средств неразрушающего контроля нефтепромыслового оборудования», РД 39-0147014-343-86, Куйбышев, 1986 г.

$$\Xi = [(C_1 + E_H \times K_1) - (C_2 + E_H \times K_2)] \times A_2$$

3. Исходные данные и расчет годового экономического эффекта

<i>Показатели</i>	<i>Базовый вариант</i>	<i>Новый вариант</i>
Протяженность трубопровода, км	92	
Стоимость трубопровода, у.е.	1090772	
Срок службы, лет	8	18
Число насосов для перекачки жидкости	14	
Средний срок службы насоса, лет	4	8
Период между капитальными ремонтами насосов, лет	1	1.7
Средняя стоимость проведения капитального ремонта насосов, у.е.	541	
Число дозирующих насосов для подачи ингибиторов в систему	16	
Стоимость одного дозирующего насоса, у.е.	140	
Объем перекачиваемой жидкости по нефтепроводу за год, т.	351402	

Стоимость 1 т реагента, у.е.		
- Дигазфен-1	768.81	
- ГРМ	25	
- конденсат(Добитумная широкая фракция высокосернистой нефти)	24.01	
Удельный расход реагента, г/т		
- Дигазфен-1	25	
- ГРМ	25	
- конденсат (Добитумная широкая фракция высокосернистой нефти)	50	
Годовой расход реагента, т		
- Дигазфен-1	8.785	
- ГРМ	8.785	
- конденсат (Добитумная широкая фракция высокосернистой нефти)	17.570	
Годовые эксплуатационные издержки, у.е.		
Коэффициент реновации на полное восстановление:		
-нефтепровода	1:8 = 0.125	1:18 = 0.056
- насоса	1:4 = 0.25	1:8 = 0.125
Отчисления на реновацию основных средств:		
- нефтепровода	1090772x0.125=136346	1090772x0.056=61083
- насосов	4172.5x0.25x14=14604	4172.5x0.125x14=7362
Затраты на кап.ремонт насосов	541:1x14=7574	541:1,7x14=4455
Затраты на ингибиторную защиту, у.е.		
- Дигазфен-1	768.81x0.785 =6754	
- ГРМ	25.0x8.785=220	
- конденсат(Добитумная широкая фракция высокосернистой нефти)	24.01x17.57=422	
Всего затрат на ингибирование, у.е.	6754+220+422=7396	
Итого затрат, у.е.	158524	80235
Капитальные затраты, у.е.	140x16=2240	
Сумма приведенных затрат, у.е.	156524	82476
Годовой экономический эффект, у.е. $\Xi = [(C_1 + E_H \times K_1) - (C_2 + E_H \times K_2)] \times A_2$	158524-82476= 76048	

расчёт составил соискатель

Кучаров М.С.

РАСЧЕТ

потенциальной экономической эффективности получения теплоизоляционных плит на основе вспученного перлитового песка из перлитно-обсидиановых пород Ташкентского месторождения с добавкой моноэтаноламиновой соли гудрона растительных масел ($\text{RCOO}^-\text{MЭАН}^+$) предназначенных для тепловой изоляции поверхностей промышленного оборудования и трубопроводов

Сущности работы: получение теплоизоляционных плит на основе вспученного перлитового песка из перлитно-обсидиановых пород Ташкентского месторождения с добавкой моноэтаноламиновой соли гудрона растительных масел ($\text{RCOO}^-\text{MЭАН}^+$) предназначенных для тепловой изоляции поверхностей промышленного оборудования и трубопроводов.

Исходные данные

в) По базовому варианту:

Использование шамотного легковеса (ШЛ-09) для тепловой изоляции поверхностей промышленного оборудования.

Оптовая цена. за 1 т - 116 у.е., или за 1 м³ – 104.5 у.е.

б) По разрабатываемому варианту:

Производство перлитокерамических теплоизоляционных систем на основе местного сырья.

Расход материалов на 1 м³ изделий:

Наименование материалов	Ед. изм.	I вариант	II вариант
Глина Тешик-Ташская	т	0.13	0.040
глина Веселовская	т		0.040
Вспученный песок перлитовый	м ³	1.4	1.45
МЭАСГРМ	т	0.0013	0.001
Вода	м ³	0.3	0.09

Расчетная оптовая цена 1 м³ керамоперлитовых изделий составит для I варианта – 77.17 у.е., для II варианта – 78.31 у.е.

Экономический потенциал

Экономический потенциал от производства керамоперлитовых изделий на основе вспученного перлитового песка из перлитно-обсидиановых пород Ташкентского месторождения:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_\Pi &= \Pi_1 - \Pi_2; \mathcal{E}_{\Pi 1} = 104.5 - 77.17 \\ \mathcal{E}_{\Pi 1} &= 27.33 \text{ У.е./м}^3 \text{ для I варианта.} \\ \mathcal{E}_{\Pi 1} &= 104.5 - 78.31; \mathcal{E}_{\Pi 1} = 26.4 \text{ У.е./м}^3 \text{ для II варианта.} \end{aligned}$$

*Расчетная калькуляция себестоимости
производства 1 м³ керамоперлитовых изделий в Душанбинской зоне*

Наименование статей	Ед. изм.	Цена у. е.	I вариант		II вариант	
			Коли- чество	сумма	Коли- чество	сумма
1. Сырье и материалы	У.е.			17.77		18.72
в т.ч. глина Ташкескенская	т	3.84 ^x	0.13	0.50	0.040	0.15
глина Веселовская	т	17.00			0.040	0.68
вспученный песок перлитовый	м ³	12.33	1.4	17.25	1.45	17.88
вода	м ³	0.03	0.3	0.01	0.09	0.01
МЭАСГРМ	У.е.			1.70		1.70
2. Топлива	У.е.			7.22		7.22
3. Электроэнергия	У.е.			4.95		4.95
4. Заработная плата основная и дополнительная	У.е.			11.96		11.96
5. Начисления на соц. страх	У.е.			1.44		1.44
6. Содержание на эксплуатации оборудования	У.е.			9.08		9.08
7. Цеховые расходы	У.е.			5.54		5.54
8. Обще заводские расходы	У.е.			4.65		4.65
9. Себестоимость	У.е.			64.31		65.26
10. Прибыль, 20%	У.е.			12.86		13.05
11. Оптовая цена	У.е.			77.17		78.31

Х- Транспортировка глины на расстояние 30 км

расчёт составил соискатель

Кучаров М.С.