

УДК: 622.692.4:620.197

На правах рукописи



КУЧАРОВ Махмадамин Сатторович

**ИНГИБИРУЮЩИЕ СОСТАВЫ КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ
НА ОСНОВЕ ГУДРОНА РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА**

**05.17.03 - Технология электрохимических процессов и защита от
коррозии**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Душанбе - 2019

Работа выполнена в лаборатории «Химия гетероциклических соединений» и «Коррозионностойкие материалы» Института химии им. В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан.

Научный руководитель: доктор химических наук, старший научный сотрудник
Усманов Рахматжон

Научный консультант: доктор химических наук, профессор, академик АН Республики Таджикистан
Ганиев Изатулло Наврузович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент, и.о. профессора кафедры прикладной химии Таджикского национального университета
Рузиев Джура Рахимназарович

кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Естественно-научных дисциплин» Российско-Таджикского (Славянского) университета
Бердиев Асадкул Эгамович

Ведущая организация: Государственное научное учреждение «Центр исследований инновационных технологий» при Академии наук Республики Таджикистан

Защита состоится «12» июня 2019 г. в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 6D.KOA-007 при Институте химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.
E-mail: E-mail: z.r.obidov@rambler.ru

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

Автореферат разослан « _____ » _____ 2019 г.

**Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук,
доцент**



Обидов З.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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.

В связи с этим, 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 требуется разработка ингибирующих составов 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.

Отходы переработки растительного масла - источник большого ассортимента органических веществ. Это определило целесообразность разработки ИСКД на основе побочных продуктов его переработки. В связи с этим, физико-химические исследования ингибирующих свойств отходов и получения на их основе составов комплексного действия, определение возможных вариантов их использования в нефтяной промышленности представляются актуальными.

Целью работы является разработка физико-химических основ получения ИСКД из отходов переработки растительного масла и промышленных реагентов, изучение их свойств и влияния на физико-химические свойства (коррозия, отложения парафина и соли, коагуляция и нефтевытеснения) пластовых флюидов (смесь нефть, вода и газ) для использования в нефтяных промыслах.

Задачи исследования:

-исследованы процессы протекания коррозионных разрушений и отложения парафина и соли на нефтяных промыслах Таджикистана.

-изучена физико-химическая характеристика вторичных ресурсов производства хлопкового масла и их продуктов взаимодействия с другими промышленными реагентами получением составов комплексного действия.

-исследованы их в качестве ингибитора коррозии в нейтрально - и H_2S - солевых средах гравиметрическим и потенциостатическим методами.

-научно обоснованы физико-химические аспекты влияния вторичных ресурсов производства хлопкового масла на процесс отложения парафина и соли и их модификацию промышленно - известными реагентами.

-исследованы их в качестве коагулянта, имеющего свойства ингибитора коррозии при подготовке сточных вод для закачки в нефтяные месторождения.

- показаны 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;

Научная новизна исследований. Впервые проведены физико-химические исследования вторичных ресурсов производства хлопкового масла и их модификация промышленно-известными реагентами и отходами в качестве ингибитора коррозии в различных водах нефтяных месторождений Таджикистана.

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

-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.

-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.

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

Практическая значимость работы. Проведенные физико-химические 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 составов 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.

Методы исследования и использованная аппаратура:

-гравиметрический метод изучения процессов коррозии, коагуляции, отложения парафина и соли, нефтеотдачи;

-электрохимический метод изучения кинетики и характера влияния ИСКД на протекание электрохимических реакций (потенциостат П-5827М) в дисперсных средах. ИКС снято на приборе UR-20.

-теоретическая часть работы построена на основе ряда физико-химических законов продукта нефтяного пласта (коррозия, отложения парафина и соли, коагуляция и нефтевытеснения);

-математическую обработку экспериментальных данных проводили с использованием стандартного пакета приложения программы Microsoft Excel.

На защиту выносятся:

-физико-химические свойства пластовых и дренажных вод нефтяных месторождений Таджикистана и их коррозионно-агрессивные особенности;

-физико-химическая характеристика вторичных ресурсов производства хлопкового масла и отходов промышленности;

-результаты исследования композиции как ингибитор коррозии в нейтрально- и сероводородно-солевых средах гравиметрическим и потенциостатическим методами;

-результаты изучения физико-химических аспектов 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 автора заключается в постановке задачи исследования, методов их решения, получении и обработке экспериментальных данных, в анализе и обобщении результатов, формулировке основных выводов и положений диссертации.

Степень достоверности и апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на: Международной конференции

«Наука и современное образование: проблемы и перспективы», посвященной «60-летию ТГНУ» (ТГНУ, Душанбе, 2008);

IV-ой Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (ТГУ, Душанбе, 2010); республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавание, технология» (ТНУ, Душанбе, 2010); республиканской научной конференции «Проблемы современной координационной химии» (ТНУ, Душанбе, 2011); республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава ТНУ, посвященной «17-й годовщине Независимости Республики Таджикистана» (ТНУ, ч.1, Душанбе, 2008); республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава ТНУ, посвященной «18-й годовщине Независимости Республики Таджикистана» (ТНУ, ч.1, Душанбе, 2009); республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава ТНУ, посвященной году образования и технических знаний (ТНУ, ч.1, Душанбе, 2010); республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной 25-летию государственной независимости республики Таджикистан (ТНУ, Душанбе, 2016); XIV-Нумановский чтений: «Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан», (ИХАНРТ, Душанбе, 2017).

Публикации. Основные результаты исследований изложены в 12 публикациях (5 статьи опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК при президенте Республики Таджикистан и 7 статей в сборниках научных конференций, получен 1 малый патент Республики Таджикистан).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной и методической частей, обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы и приложения. Диссертация изложена на 121 страницах компьютерного текста, содержит 28 таблиц и 13 рисунков. Список использованной литературы включает 171 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В литературном обзоре (глава 1) приведен анализ отечественных и зарубежных работ о состоянии изученности коррозионных и других разрушающих процессов в нефтяной промышленности и пути их предупреждения и области применения вторичных ресурсов производства хлопкового масла.

В экспериментальной части (глава 2) приведены характеристики исходных материалов, методы анализа и изучения физико-химических, коррозионных и других характеристик исследуемых объектов.

В третьей главе изложены и обсуждены результаты, проведенных исследований в соответствии с целью работы. Приведены области применения полученных результатов. Опытные-промышленные испытания подтверждают данные стендовых испытаний и возможность применения состава ГРМ :Дигазфен : ДШФВН как ингибитора коррозии, обеспечивающего высокую степень защиты (не менее 95-98%) в минерализованных спелах, содержащих O_2 и CO_2 . Ожидаемый годовой экономический эффект - 76048 у.е.

Химический состав и коррозионно-активных особенностей пластовых вод нефтяных месторождений Таджикистана

Разрушающее воздействие продуктов скважин на нефтепромысловое оборудование зависит от содержания коррозионно-активных компонентов, таких деполаризующих агентов, как O_2 , CO_2 , H_2S .

Как видно из табл. 1, пластовые воды месторождений Кичик-Бель, Акбаш-Адыр, Шаамбары отличаются высокой коррозионной активностью по той причине, что содержат большое количество, H_2S (от 105 до 170 мг/л). Воды указанных месторождений отличаются повышенным содержанием в них сульфатов и ионов кальция, что вызывает отложение солей на оборудовании. По мере обводненности скорость коррозии увеличивается от 0.1 до 0.9 г/м²·ч, а в водоводах сточных вод колеблется от 1.5-2.5 г/м²·ч.

Таблица 1 - Химический состав пластовых вод месторождений Таджикистана

| Ионы | Содержание ионов, мг/л, | | | |
|---------------------|-------------------------|-----------|----------|-------------------------|
| | Нефтеабд-ский НДГУ | Бештентяк | Шаамбары | Кичик-Бель - Акбаш-Адыр |
| Na^+, K^+ | 44589,6 | 39944,3 | 6686,7 | 31814,0 |
| NH_4^+ | 36,0 | 55,0 | 213,0 | 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^- | 79410,5 | 67628,1 | 13904,6 | 63927,5 |
| Br^-, I^- | 42,3 | 95,9 | 42,12 | 335,6 |
| SO_4^{+2} | 488,3 | 1818,8 | 3345,0 | 2334,0 |
| HCO_3^{+2} | 219,6 | 305,5 | 1738,5 | 317,6 |
| Общая минерализация | 130312,5 | 113592,8 | 29006,69 | 107365,6 |
| H_2S | - | 4,72 | 105,0 | 170 |

Выбор исходных материалов и исследование их свойств

Гудрон растительного масла (ГРМ)- отход масложиркомбината, представляет собой вязкотекучую массу черного цвета, содержащую в своем составе высокомолекулярные органические жирные кислоты, госсипол, белковые вещества, различные фосфорные и другие соединения.

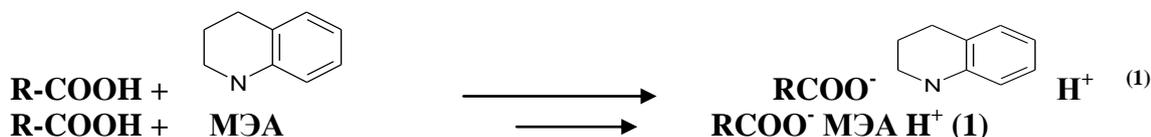
Добитумная широкая фракция высокосернистой нефти (ДШФВН) полученная после перегонки товарной нефти имеет следующий состав, мас. %: С- 83.7-84.75; H_2 - 11.1-15.2; $S_{общей} = 1.05-4.10$ (в том числе $S_{сульфид} = 0.75-3.15$). При фракционной разгонке (до 350°C) выкипает на 92.0-93.0%. Структурно-групповой состав органических соединений серы ДШФВН состоит из циклических насыщенных сульфидов (75-80%) и тиофенов (20-25%). $d_4^{20} = 0.8672$ г/м³. $n_D^{20} = 1.4800$. Вязкость- 5.9 ссм. $S_{общей} = 3.95\%$.

Ингибитор сероводородной коррозии марки «Дигазфен» (Д) содержит производных хинолина и amino-эфиры жирного ряда (МЭА).

Кубовый остаток моноэтаноламиновой очистки аммиака при производстве аммиака (МЭА) - представляет собой жидкость коричневого цвета с запахом аммиака, $d_4^{20} = 1.05-1.1$ г/см³. Хорошо растворим в воде. Анализом установлено, что состав МЭА включает в себя следующие компоненты, мас. %: смолистые вещества - продукт полимеризации МЭА- 55-56; моноэтаноламин - 5-12; муравьиная кислота - 1-3; вода - 25-30. Смола МЭА имеет следующий элементный состав, %: С - 55.37; Н - 8.97; N - 26.42; O - 9.24.

ПАВ (ОП-10) - Моноалкилфениловый эфир полиэтилен гликоля на основе полимердистиллята $C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$, где $n = 8-10$, $m = 10-12$ (ОП-10) – ГОСТ 8433-81.

Приготовление водного раствора ПАВ. Раствор на основе ГРМ и МЭА. При смешивании Д (производных хинолина и МЭА) с ГРМ протекают реакции по схеме:



В результате этих реакций образуются аминовые соли органических кислот.

Эффективность промышленных ингибиторов в коррозионно-активных средах месторождений Таджикистана

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. Эти известные промышленные ингибиторы в сточных водах нефтяных месторождений Таджикистана не достигли больших значений защитного эффекта или показали отрицательные результаты. Выявленные наиболее эффективные ингибиторы и их смеси для защиты внутренней коррозии трубопроводов и НПО приведены в табл. 2.

Таблица 2 - 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 | 69,0 | Бештентяк |
| | 150 | 67,0 | |
| | 300 | 72,0 | |
| ИКБ-2-2+ИКБ-4 | 100/50 | 75,4 | Шаамбары |
| ИКБ-2-2+ ГРМ | 100/50 | 75,3 | |
| ИКБ-4в+ ГРМ | 100/50 | 72,0 | |
| ТАЛ-2 | 100 | 90,0 | |
| ИКБ-4в+ ГРМ | 50/25 | 93,0 | 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 | |

Влияние ГРМ и композиции на его основе на электрохимические характеристики стали Ст.3 в пластовых водах

Эффективность группы композиций на основе ГРМ исследовалась по отношению ко всем основным типам пластовых вод, встречающихся на промыслах Таджикистана. Опыты проведены в диапазоне концентрации 50-500 мг/л, при температуре 20°C, потенциостатическим методом с использованием потенциостата П-5827м. На рис. 1-2 представлены кинетические кривые электродных процессов анодного растворения металла и кислородной деполяризации в пластовых водах месторождений Нефтеабдского НГДУ (нейтрально-солевых) в присутствии ГРМ и его смесей с «Д» при 20°C.

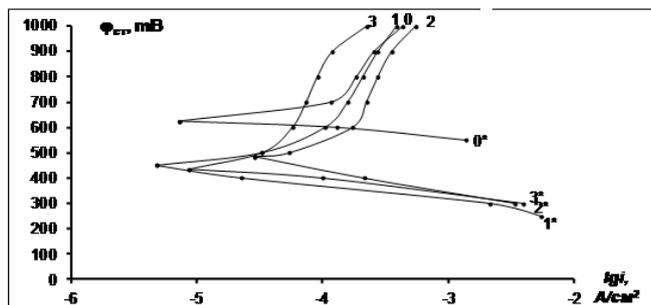


Рисунок 1 - Катодные и анодные поляризационные кривые Ст.3, полученные при температуре 20°C в пластовых водах Нефтеаского НГДУ в присутствии смеси ингибиторов ГРМ/Дигафен (1:1) разной концентрации: 0-0*-без и с добавлением ингибитора при концентрациях: 1- 1*- 200 мг/л; 2- 2*-250 мг/л; 3- 3*-500 мг/л;

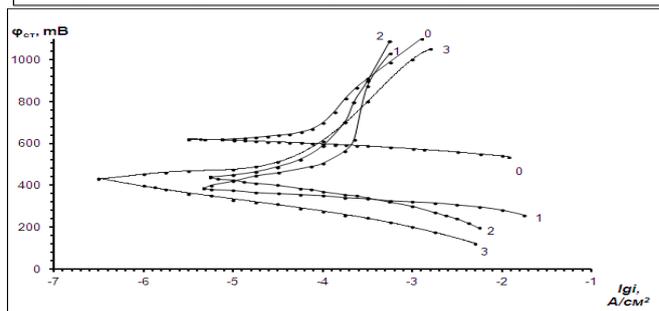


Рисунок 2 - Катодные и анодные поляризационные кривые Ст.3, полученные при температуре 20°C в пластовых водах Нефтеаского НГДУ в присутствии смеси ингибиторов ГРМ/Дигафен/ ДШФВН (1:1:1) разной концентрации: 0-0*-без и с добавлением ингибитора при концентрациях: 1- 1*- 200 мг/л; 2- 2*-250 мг/л; 3- 3*-500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

Лучшие результаты наблюдаются соотношениями ГРМ:Д равном 1:2, так в водах месторождений Бештентяк и Нефтеабадского НДГУ защитный эффект в этом случае равен 92.8% (концентрация 200-250 мг/л).

При соотношении 1:1 и 2:1 эффективность смеси незначительно ниже. Введение в состав композиции третьего ингредиента – ДШФВН существенное повышение защитных свойств этой композиции (ГРМ:Д:ДШФВН=1:1:1) - до 98% происходит при концентрации 500 мг/л, при этом $\gamma = 44.5$ (см. табл. 3).

Таблица 3 - Результаты исследований ингибиторов коррозии и солеотложения в агрессивной среде месторождений Республики Таджикистан при 20°C

| Место-рождение | Ингибитор | Концентрация ингибитора (С), мг/л | Ток корр. ($J_{корр.} \times 10^3$), А/см ² | Скорость корр. (К), г/м ² ·час | Ингибирующий эффект, γ | Степень защиты Z, % |
|----------------|-------------------|-----------------------------------|--|---|-------------------------------|---------------------|
| Беш-тентяк | Без ингибитора | - | 0,159 | 1,66 | - | - |
| | Дигазфен (Д) | 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 |
| | ГРМ:Д=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 |
| | ГРМ:Д=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:Д=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 | |
| Нефте-абад | Без ингибитора | - | 0,076 | 0,79 | - | - |
| | Дигазфен (Д) | 100 | 0,68 | 0,70 | 1,13 | 11,7 |
| | | 200 | 0,035 | 0,36 | 2,20 | 54,4 |
| | | 500 | 0,016 | 0,17 | 4,65 | 78,5 |
| | ГРМ:Д=1:1 | 100 | 0,028 | 0,29 | 2,7 | 62,7 |
| | | 250 | 0,005 | 0,06 | 13,5 | 92,5 |
| | | 500 | 0,005 | 0,05 | 15,1 | 93,4 |
| | ГРМ:Д:ДШФВН=1:1:1 | 200 | 0,016 | 0,16 | 4,8 | 79,0 |
| | | 250 | 0,0079 | 0,083 | 9,5 | 89,5 |
| 500 | | 0,0017 | 0,010 | 44,5 | 98,0 | |

Результаты изучения влияния «Д» и его композиции с ГРМ на катодную и анодную полуреакции, протекающих на поверхности стали в среде пластовых вод месторождений Бештентяк и Нефтеабадского НДГУ приведены в табл. 4. «Д» 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 «Д» в большей степени проявляется в повышении перенапряжения процесса деполяризации. Механизм воздействия ГРМ носит, видимо адсорбционный характер, тогда как «Д» влияет на общий

окислительно-восстановительный потенциал системы, изменяя скачок потенциала в двойном электрическом слое на разделе фаз.

Таблица 4 - Влияние «Дигазфена» и композиции его с ГРМ на электрохимические характеристики стали Ст.3 в пластовых водах месторождения Бештентяк и Нефтеабадского НДГУ

| Ингибитор | Месторождение | C, мг/л | $\phi_{ст}$ мВ | Ток катода (i_k при $\phi=0.75В$), А/см ² | Ток анода (i_a при $\phi=0.28В$), А/см ² | K_{ξ} г/м ² ·ч | K_{η} г/м ² ·ч | γ_k | γ_a | |
|-----------------------|---------------|--------------------|----------------|--|---|-------------------------------|--------------------------------|------------|------------|------|
| Дигазфен (Д). | Бештентяк | - | 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 | |
| | | 400 | 420 | $1.99 \cdot 10^{-4}$ | $2.51 \cdot 10^{-3}$ | 2,08 | 26,2 | 12,6 | 4,0 | |
| ГРМ | Бештентяк | 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 | $1.58 \cdot 10^{-4}$ | $3.98 \cdot 10^{-3}$ | 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 | | Нефтеабадское 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 | $6.31 \cdot 10^{-5}$ | $7.9 \cdot 10^{-5}$ | 0,66 | 82,8 | 2,0 | 5,0 | |
| ГРМ: Д: ДШФВН 1: 1: 1 | 250 | | 420 | $1.58 \cdot 10^{-4}$ | $1.0 \cdot 10^{-5}$ | 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 | |

Оценка времени последствия ГРМ и составов на его основе

Для подбора наиболее эффективных составов с целью использования их в конкретных эксплуатационных условиях необходим учет такого важного параметра, как время последствия, в течение которого состав удовлетворительно сохраняет защитные свойства.

На установке с вращающимся электродом моделировались определенные эксплуатационные условия (скорость протекания жидкости, температура, состав агрессивной среды). 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 при 1000 мин⁻¹ в течение 1 мин. Далее при частоте вращения электрода 1000 мин⁻¹ периодически определяется величина $R_p = (d\phi/di) \cdot \phi \rightarrow \phi_k$, называемая поляризационным сопротивлением. Допуская линейность поляризационных кривых (ПК) в интервале потенциалов $\phi_k \pm 10$ 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 $V = b_a \cdot b_c / 2,3 \cdot (b_a + b_c)$. Величины b_a и b_c , обуславливающие наклон ПК при $\Delta\phi = 0$ или $\phi = \phi_k$, определялись в независимых опытах.

Для проведения исследований использовались потенциостат П-5827М и электрохимическая ячейка ЯСЭ-2, цифровой тахометр ТЦ-3М и электрический секундомер СЭЦ-100.

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, см²/с; D - коэффициент диффузии кислорода, см²/с; n - частота вращения электрода, с⁻¹.

Для пересчета использовались эмпирические формулы: $\tau_{пд}^{25} = \tau_{пд}^{25} - 300 + 0.22 \sqrt{m} + 7.32$ (час) (2); $\tau_{пд}^{25} = \tau_{1000}^{100} - 100 t^{100} + 5.3$ (час) (3) где $\tau_{пд}^{25}$ - время последствия при 25 °С и частоте вращения 500 мин⁻¹;

τ_m^t - время последствия при температуре t и частоте вращения m .

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

По описанной методике были исследованы ингибитор 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. На рис. 3 и 4 представлены динамики изменения скорости коррозии с изменением температуры (рис. 3) и частоте вращения электрода (рис. 4) в 3% NaCl.

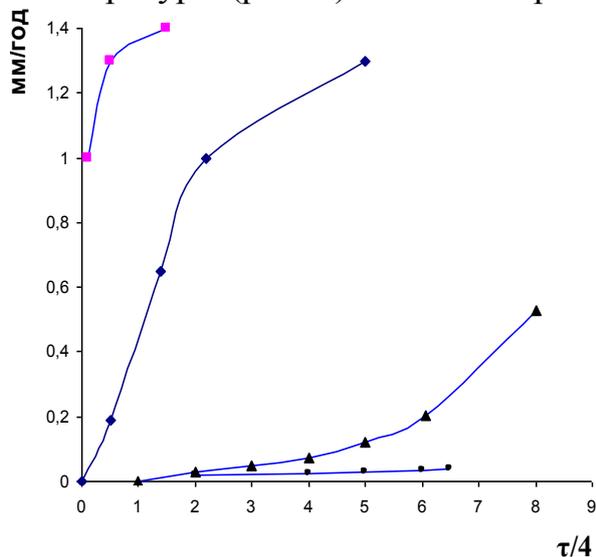


Рисунок 3 - Изменение скорости коррозии (ρ) в зависимости от времени (τ) в 3%-м растворе NaCl при $n=1000 \text{ мин}^{-1}$ и $t, ^\circ\text{C}$: 1-40; 2-50; 3-60; 4-70; (10%-й раствор ГРМ в ДШФВН)

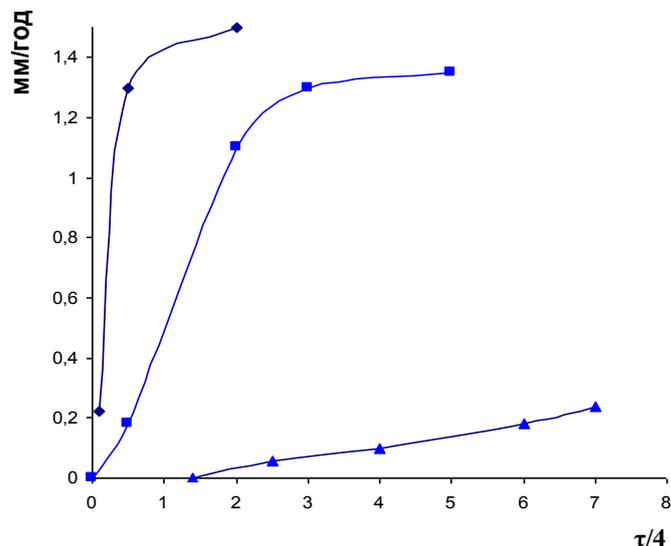


Рисунок 4 - Изменение скорости коррозии во времени для Ст.3 в 3%-м растворе NaCl (10% ГРМ в ДШФВН) при $t= 60 ^\circ\text{C}$ и $n, \text{ мин}^{-1}$; 1-500; 2-1000; 3-2000

Как видно из рис. 3, в интервале температур 40-60 $^\circ\text{C}$ время последствия ингибиторов уменьшается более чем на порядок. С повышением температуры характер изменения времени последствия ингибиторов более плавный и при 80 $^\circ\text{C}$ практически равен нулю для всех исследованных ингибиторов. Аналогичная зависимость наблюдается и при изменении частоты вращения электрода (см. рис. 4). 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 последствия при 60 $^\circ\text{C}$ уменьшается с 12 до 0,5 ч. Изменение скорости коррозии в пластовой воде месторождения Бештентяк показали, что время последствия 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 $^\circ\text{C}$, т. е. оптимальная концентрация данного ингибитора для «ударной» дозы обработки НПО не превышает 10%.

Полученные после графического дифференцирования величины времени последствия для различных ингибиторов пересчитывались затем по (2) и (3) для $t=25^\circ\text{C}$ и $n=500 \text{ об/мин}$, Полученные результаты сведены в табл. 5.

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 $\tau_{пл}$ увеличилось на 0,7 ч. Среднее время последствия для данных ингибиторов - 10 ч при $t=20^\circ\text{C}$ и скорости потока 1 м/с.

Как видно из табл. 5, 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 последействия и могут быть рекомендованы для защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов по технологии однократной обработки при температуре среды до 40°C.

Таблица 5 - Время последействия ГРМ и ряд его производных

| Среда | Ингибитор | Последействие, ч при V= 1м/с | |
|---|-----------|------------------------------|--------|
| | | t = 25°C | t=60°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) C _{H2S} = 100 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 |

Коагулирующие и ингибирующие действия соли гудрона растительного масла при подготовке сточных вод для закачки в нефтяные месторождения

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

Анализ вод показал, что на всех месторождениях Таджикистана рН находится в пределах 6.5-7.5; тип воды хлоркальциевый, 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 солеотложениями снижается приёмистость нагнетательных скважин, повышаются давление в сети водоводов и частота их порывов. В связи с этим рассмотрена возможность применения физико-химического способа очистки с применением коагулянтов, обладающих ингибирующими свойствами от коррозии. Поэтому для решения этого вопроса разработано КСКД на основе реагента аминного типа с использованием местного сырья – ГРМ по схеме 1.

Как видно из табл. 6, эффект очистки с применением в качестве реагента аминовых солей ГРМ в сточных водах нефтяных месторождений Таджикистана в количестве 10 г/м³ в течение 3 ч по нефтепродуктам составляет 99.9% и механические примеси - 90.3%, что конкурентоспособно натриевой соли ГРМ. Органические соли, попадая в минерализованную воду, взаимодействуют с поливалентными солями, в результате чего образуются, например, следующие соединения:



Соли высокомолекулярных органических кислот $(\text{RCOO}^-)_2 \text{Me}^{+2}$ 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 ($\text{C}_1\text{NH}_3^+\text{R}$), содержащийся в воде, проявляет защитные свойства от коррозии. С этой целью в лабораторных условиях были проведены испытания натриевой и аминовой соли ГРМ.

Таблица 6 - 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) |
| | Аминовые соли ГРМ | -«- | 1 | 75 (79,2) | 30 (78,6) |
| | | -«- | 3 | 35 (90,3) | Следы (99,9) |
| | | -«- | 6 | 5 (98,6) | - (100) |
| | Акбаш-Адыр | - | - | 0 | 500 (-) |
| - | | - | 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) |
| Аминовые соли ГРМ | | -«- | 1 | 120 (76) | 20 (-) |
| | | -«- | 3 | 74 (85,2) | 14 (42,8) |
| | | -«- | 6 | 15 (97) | - (100) |
| Шаамбары | | - | - | 0 | 350 (-) |
| | - | - | 3 | 100 (71,4) | - (100) |
| | Натриевая соль ГРМ | 10 | 1 | 60 (82,8) | - |
| | | -«- | 3 | 30 (91,4) | - |
| | | -«- | 6 | 15 (95,7) | - |
| | Аминовые соли ГРМ | -«- | 1 | 60 (82,8) | - |
| | | -«- | 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) | - |
| Аминовые соли ГРМ | | -«- | 1 | 100 (33,3) | - |
| | | -«- | 3 | 60 (60) | - |
| | | -«- | 6 | 20 (86,6) | - |

Лабораторные исследования эффективности защиты нефтепромыслового оборудования от внутренней коррозии осуществлялись потенциостатическим методом. Коррозионно-агрессивной средой служила очищенная сточная вода месторождения Кичик-Бель, насыщенная H_2S -ом до 1500 мг/л. В табл. 7 приведены результаты защитных эффектов ингибиторов от коррозии.

Как видно из табл. 7 защитный эффект ингибитора аминного типа при концентрации 50 мг/л достигает 56%, а при 200 мг/л увеличивает до 91%. Натриевые соли ГРМ защищают металл от коррозии на 11-18%. Защитный эффект аминовых солей ГРМ находится в пределах 68-91% и одновременно замедляют анодный и катодный процессы.

Таблица 7 - 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 | 11,1 |
| | 10 | 1,45 | 18,4 |
| | 50 | 1,45 | 18,8 |
| Ингибитор коррозии аминного типа | 50 | 0,8 | 56,4 |
| | 100 | 0,49 | 74,7 |
| | 200 | 0,15 | 91,3 |
| | 400 | 0,12 | 94,0 |
| Аминовые соли ГРМ | 10 | 0,58 | 68,9 |
| | 50 | 0,52 | 71,8 |
| | 100 | 0,40 | 78,7 |
| | 150 | 0,33 | 82,5 |
| | 200 | 0,15 | 91,4 |

Таким образом, соли ГРМ могут найти применение в системе закачки сточных вод в пласт в качестве коагулянта и ингибитора коррозии.

Влияние моноэтаноламиновой соли гудрона растительных масел на нефтеотдачи пласта

Для одновременного улучшения нефтвытесняющих свойств закачиваемой в пласт минерализованной воды с содержанием ионов Ca⁺² и Mg⁺², а также исключения выпадения солей было изучено влияние на эти процессы добавки на основе МЭА или в виде смеси с ГРМ (см. табл. 8 и 9).

Таблица 8 - Эффективность торможения от накипиобразования в зависимости от концентрации добавок

| Состав | Концентрация, % | Скорость накипобразования, г/м ² -ч | Эффективность торможения, % |
|----------------|-----------------|--|-----------------------------|
| Пластовая вода | - | 1,72 | - |
| МЭА | 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) | 0,1 | 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) | 0,1 | 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) | 0,1 | 0,04 | 97,6 |
| | 0,5 | 0,09 | 94,5 |
| | 0,6 | 0,25 | 85,5 |
| | 1,0 | 0,80 | 53,5 |

Опыты проводили в пластовой воде месторождения Шаамбары. При добавке либо чистого МЭА, либо смеси МЭА и ГРМ при их массовом отношении 1:(1:2) в обрабатываемую воду при его концентрации 0.5-0.6% достигается положительный эффект снижения солеотложения

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



комплексы $(R-COO)_n Me_{n/2} (MЭА)_{n/2} (OH)_{n/2} (Cl)_{n/2}$.

Соли высокомолекулярных органических кислот $(RCOO)_2Me$ и комплексы оказывают влияние на изменения структуры порового и трещиноватого пространства обводненной зоны, обусловленной уменьшением эффективной пористости и трещиноватости. Сокращение эффективной 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 $(RCOO)_2Me$ и комплексов должен значительно влиять на кинетику охвата нефтяного пласта заводнением. Другой продукт, $MЭАНCl$, снижает межфазное натяжение и способствует улучшению подвижности нефти.

Коэффициент вытеснения нефти в зависимости от концентрации добавок приведен в табл. 9.

Таблица 9 - Коэффициент вытеснения нефти в зависимости от концентрации добавок

| Вытеснитель (соотношение) | 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 |
| 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 |
| 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 |
| 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 |
| МЭА:ГРМ (1:3) | 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 |
| МЭА:ГРМ (1:3) | В связи с ухудшением растворимости в воде опыты не проводились | | |

Как видно из табл. 9, 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.

Таким образом, моноэтаноламиновые соли ГРМ при контакте с минерализованными водами, содержащими ионы Ca^{+2} , образуют комплексы, удерживающие ионы кальция в растворе, а затем в пласте адсорбируют его в поровом пространстве обводненной зоны, приводят к росту его фильтрационного сопротивления и влияют на кинетику охвата нефтяного пласта заводнением.

Эффективность составов комплексного действия для снижения отложений парафина из нефти и влияние их на реологические параметры нефти

Исследования по испытанию ингибиторов парафиноотложений выполнены для нефти месторождений Бештентяк (6.0–11% парафина) и Кичик–Бель (5-9.0% парафина и 38.0-45.0 % смолы, 6.0–9.0% асфальтена). Испытания эффективности ингибиторов парафинотложения 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° С. Доза реагента 100 - 200 г/т.

Результаты лабораторных исследований по определению эффективности ингибитора парафиноотложения представлены в табл. 10.

Таблица 10 - 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. 10, можно сказать, что ингибитор ИХАН-2 по предупреждению смоло-парафиноотложения в нефти месторождений Бештентяк и Кичик-Бель не уступают ингибитору ХТ-48.

В табл. 11 представлены изменения предельного динамического сдвига и вязкости эмульсии месторождения Бештентяк от влияния реагентов при дозировке их 100 г/т при температуре 10-40°С.

Из таблицы 11 видно, что исходная эмульсия имеет предельное динамическое напряжение сдвига при 10°С $\phi_0 = 6.5 \text{ н/м}^2$ и вязкость $\eta = 0.943 \text{ н сек/м}^2$ после добавки реагентов предельное динамическое напряжение сдвига при 10°С стало $\phi_0 = 4.3-5.5 \text{ н/м}^2$ и вязкость $\eta = 0.660-0.908 \text{ н сек/м}^2$

Реагент типа ИХАН снижает предельное динамическое напряжение сдвига (ϕ_0) в 1.3-1.6 раза, а вязкость (η) 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 транспортные свойства нефти.

Таблица 11 - Влияние реагента на реологические параметры нефти месторождения Бештентяк

| Наименование реагента | t, °C | Предельное динамическое напряжение сдвига ϕ_0 , н/м ² | Динамическая вязкость η , 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 | 505 | 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 |

Исследование защитных свойств (от коррозии, отложения парафин и соли одновременно) составов комплексного действия

Пластовые воды некоторых нефтяных месторождений Таджикистана (Кичик-Бель, Акбаш-Адыр, Шаамбары) сильно минерализованы (120-140 г/л) и отличаются повышенным содержанием ионов кальция и сульфатов, что вызывает отложение солей на оборудовании. Кроме того, в воде содержится сероводород до 170 мг/л. В нефти Таджикистана содержание парафина достигает до 25%, а на месторождениях Кичик-Бель - Акбашадыр, южный Кум смолы - 38-65.0%, асфальтен - 6.0-9.0%, парафин- 9-15.0%.

В результате коррозии металла, отложения солей и парафина происходит частый выход оборудования из рабочего состояния. В связи с этим перед данной работой поставлены задачи - разработать наиболее эффективную технологию, снижающую одновременно процессы коррозии.

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; моноалкилфениловый эфир полиэтилен гликоля (ОП-10) - 10-20; Добитумная широкая фракция высокосернистой нефти (ДШФВН)-15-20.

Таблица 12 - Результаты испытаний различных составов

| При- меры | Состав композиции комплексного действия, масс. % | | | | Коррозия | | | Солеотложение | | | Парафино- отложение |
|--------------|---|----------------------------------|--------------|-------|--|--|--|--|---|--|------------------------|
| | Дозировка, мг/л | | | | Без инги- бито- ра, г/м ² ч | С инги- бито- ром, г/м ² ч | Защитный эффект от корро- зии,% | Содержание Ca ²⁺ , мг/л | | | |
| | МЭА соль ГРМ | Смесь НТФ - "Дигаз фен" | ПАВ ОП-10 | ДШФВН | | | | Без инги- битора с содержанием ионов Ca ²⁺ мг/л | С ингибито- ром с содер- жанием ионов Ca ²⁺ , мг/л | Защитный эффект от солеотло- жения, % | |
| 1 | 0 | - | - | - | 1,3 | - | - | 1227,4 | - | - | - |
| 1.1 | 30 | - | - | - | | 1,16 | 11,0 | - | - | - | - |
| 1.2 | 50 | - | - | - | | 1,06 | 18,0 | - | 1397,9 | 16,6 | 20,7 |
| 1.3 | 100 | - | - | - | | 0,63 | 51,5 | - | 1541,7 | 30,6 | 22,3 |
| 1.4 | 150 | - | - | - | | 0,45 | 65,4 | - | - | - | - |
| 1.5 | 200 | - | - | - | | 0,32 | 75,4 | - | 1595,4 | 31,5 | 24,4 |
| 2 | - | 0 | - | - | 1,3 | - | - | 1227,4 | - | - | - |
| 2.1 | - | 50 | - | - | | 0,60 | 53,8 | - | 1816,0 | 57,3 | 10,0 |
| 2.2 | - | 100 | - | - | | 0,42 | 67,0 | - | 2090,1 | 84,0 | 17,0 |
| 2.3 | - | 150 | - | - | | 0,32 | 75,4 | - | 2207,3 | 95,4 | 18,0 |
| 2.4 | - | 200 | - | - | | 0,26 | 80,0 | - | 2225,7 | 97,2 | 16,0 |
| 3 | - | - | 0 | - | 1,3 | - | - | 1227,4 | - | - | - |
| 3.1 | - | - | 50 | - | | 1,29 | - | - | 1227,4 | - | 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 | - | - | 1227,4 | - | - | - |
| 4.1 | - | - | - | 50 | | 0,62 | 51,0 | - | 1227,4 | - | 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 № 5.1-9.7 | | | | 200 мг/л | | | | | | |
| 5.1 | 50% | 20 % | 10 % | 20 % | 1,30 | 0,035 | 97,3 | 1227,4 | 2254,5 | 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 | 1227,4 | 2226,3 | 97,25 | 66,5 |
| 5.6 | 40% | 5% | 23% | 32% | | 0,076 | 94,2 | 1227,4 | 2210,3 | 95,7 | 68,0 |
| 5.7 | 55% | 5% | 17% | 23% | | 0,043 | 96,7 | 1227,4 | 2247,3 | 99,7 | 68,9 |
| 6.1 | 45% | - | 15% | 40 % | 1,30 | 0,10 | 92,3 | 1227,4 | 2158,0 | 90,6 | 65,3 |
| 6.2 | 50% | - | 15% | 35% | | 0,086 | 93,2 | - " - | - " - | - " - | 65,7 |
| 6.3 | 48% | - | 12% | 40% | | 0,090 | 93,0 | - " - | - " - | - " - | 66,0 |
| 6.4 | 40% | - | 5% | 55% | | 0,080 | 93,9 | - " - | - " - | - " - | 56,9 |
| 6.5 | 60% | - | 5% | 35% | | 0,074 | 94,2 | - " - | - " - | - " - | 54,3 |
| 6.6 | 40% | - | 23% | 37% | | 0,131% | 90,2 | - " - | - " - | - " - | 67,3 |
| 6.7 | 55% | - | 17% | 28% | | 0,094 | 92,8 | - " - | - " - | - " - | 65,0 |
| 7.1 | 45% | 20% | - | 35% | 1,30 | 0,15 | 88,5 | 1227,4 | 2254,5 | 100 | 55,5 |
| 7.2 | 50% | 15% | - | 35% | | 0,035 | 97,3 | - " - | - " - | - " - | 44,3 |
| 7.3 | 48% | 12% | - | 40% | | 0,033 | 97,4 | - " - | - " - | - " - | 38,8 |
| 7.4 | 40% | 20% | - | 40% | | 0,040 | 96,9 | - " - | - " - | - " - | 44,8 |
| 7.5 | 60% | 20% | - | 20% | | 0,038 | 97,0 | - " - | - " - | - " - | 45,0 |
| 7.6 | 40% | 5% | - | 55% | | 0,032 | 97,5 | - " - | - " - | - " - | 43,3 |
| 7.7 | 55% | 5% | - | 40% | | 0,076 | 94,2 | - " - | - " - | - " - | 43,0 |
| 8.1 | - | 20% | 15% | 65% | 1,30 | 0,26 | 80,0 | 1227,4 | 2226,3 | 97,25 | 42,3 |
| 8.2 | - | 15% | 15% | 70% | | 0,33 | 74,2 | - " - | - " - | - " - | 43,0 |
| 8.3 | - | 12% | 12% | 76% | | 0,32 | 75,4 | - " - | - " - | - " - | 40,0 |
| 8.4 | - | 20% | 10% | 70% | | 0,15 | 88,5 | 1227,4 | 2210,3 | 95,7 | 38,0 |
| 8.5 | - | 20% | 5% | 75% | | 0,26 | 80,0 | - " - | - " - | - " - | 35,0 |
| 8.6 | - | 5% | 23% | 72% | | 0,60 | 53,8 | - " - | - " - | - " - | 39,0 |
| 8.7 | - | 5% | 17% | 78% | | 0,42 | 67,0 | - " - | - " - | - " - | 37,0 |
| 9.1 | 65% | 20% | 15% | - | 1,30 | 0,043 | 96,7 | - " - | - " - | - " - | 58,2 |
| 9.2 | 70% | 15% | 5% | - | | 0,078 | 94,0 | - " - | - " - | - " - | 55,0 |
| 9.3 | 76% | 12% | 12% | - | | 0,070 | 94,6 | - " - | - " - | - " - | 58,2 |
| 9.4 | 70% | 20% | 10% | - | | 0,038 | 97,0 | - " - | - " - | - " - | 57,8 |
| 9.5 | 75% | 20% | 5% | - | | 0,036 | 97,2 | 1227,4 | 2158,0 | 90,6 | 56,2 |
| 9.6 | 72% | 5% | 23% | - | | 0,084 | 93,5 | - " - | - " - | - " - | 62,7 |
| 9.7 | 78% | 5% | 17% | - | | 0,081 | 93,7 | - " - | - " - | - " - | 60,7 |

Для подтверждения данных проведен ряд лабораторных исследований. С начало было 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 металлического образца использовали Ст.3. Как видно из табл. 12 ингибитор солеотложения НТФ 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 0.32 г/ м²·ч (75.4%). Защитный эффект растворителя - ДШФВН еще ниже - 67,7%.

Предлагаемый оптимальный состав 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°С имеет защитный эффект 97.5, а при 60°С – 98.5%.

Состав ИХАН-2 в высокоминерализованной без сероводородной сточной воде Нефтеабадского НГДУ при дозе 200 мг/л в течении 2 часов при температуре 20°С имеет защитный эффект 95.3%, а при 60°С – 97.77%.

Для исследования эффективности защиты от отложения солей реагентами и композициями на их основе взята пластовая вода месторождения Кичик-Бель с содержанием ионов кальция 2254.5 мг/л. Опыты проводились при температуре 80°С. Содержание Са⁺² определяли до опыта и через 24 часа после добавления ингибитора или композиции на их основе.

Как следует из табл. 12, 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 200 мг/л на 100 % защищает от отложения солей.

Исходя из табл. 12, можно сказать, что предлагаемый комплексный состав по предупреждению смоло-парафиноотложения в нефти месторождений Бештентяк и Кичик-Бель не уступают известным ингибиторам парафиноотложения типа ХТ-48 и СНПХ. Предлагаемые составы комплексного действия (примеры 5.1-5.7) по эффективности превосходит известные реагенты. Они хорошо снижают одновременно коррозию и солепарафино-смолистые отложения на 74.5-100%. Для известных же реагентов эти показатели ниже и действуют избирательно.

Опытные испытания состава ГРМ : Дигазфен : ДШФВН на трассе нефтепровода Ниязбек - Канибадам

Принципиальная схема узла ингибирования составом комплексного действия на трассе нефтепровода Ниязбек – Канибадам приведена на рис. 5.

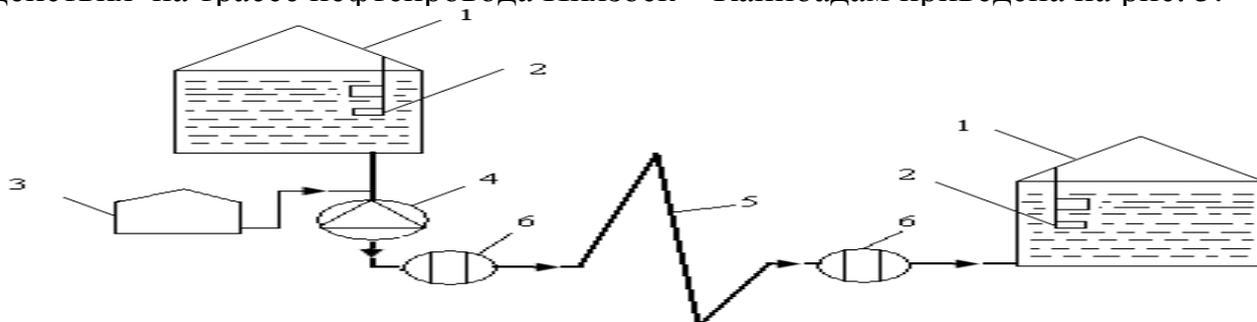


Рисунок 5 - Принципиальная схема узла ингибирования составом комплексного действия на трассе нефтепровода Ниязбек – Канибадам; 1 - сырьевые резервуары; 2 - образцы свидетели; 3 - блок-дозатор БР-2,5; 4 - насос 9МГР; 5 - нефтепровод; 6 – лубрикатор (места установки образцов свидетелей)

В промысловых условиях в целях продления срока службы нефтепровода проведена предварительная его промывка и опрессовка ингибированной водой для создания защитной плёнки на его внутренней поверхности с ударной дозой состава ГРМ:Дигазфен:ДШФВН 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 расстоянии 2/3 длины нефтепровода установлены металлические образцы-свидетели. Температура 35-50°C. Обводненность нефти, поступающей на нефтепровод, составляет 30-46%.

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 2/3 длины участка перекачки эмульсии на 28, 42 и 75 сутки. Величина скорости коррозии и эффективность действия ингибитора оценивалась по изменению массы образцов. В табл. 13 показаны величины скорости коррозии Ст.3 на нефтепроводе Ниязбек - Канибадам без ингибитора и в присутствии состава ГРМ : Дигазфен : ДШФВН.

Таблица 13 - Результаты опытно-промышленных испытаний состава ГРМ : Дигазфен : ДШФВН на нефтепроводе Ниязбек – Канибадам

| № п/п | Место установки образцов свидетелей | Время т, час | Масса образца до испытания, m ₁ , г | Масса образца после испытания, m ₂ , г | Потеря массы образца Δm, г | Скорость коррозии, К, г/м ² ·час | Защитный эффект, (Z) в % |
|-------|--|--------------|--|---|----------------------------|---|--------------------------|
| 1. | Начало трассы (до ингибирования) | 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 ингибирования) | 672 | 34,1663 33,7914 | 34,1592 33,7831 | 0,0071 0,0083 | 0,0190 0,0230 | 95,3 |
| 4. | ---//--- | 1018 | 37,6263 31,9730 | 37,6143 31,9600 | 0,0120 0,0130 | 0,0070 0,0080 | 98,6 |
| 5. | 2/3 длины трассы (до ингибирования) | 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. | 2/3 длины 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 |

Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что скорость коррозии Ст.3 в воде без ингибитора в начальный период 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 СО₂ и кислорода резко ускоряет разрушение углеродистой стали из-за возникновения на ее поверхности активно действующих микропор. Наличие СО₂ в воде 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 состава 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 на расстоянии 2/3 длины участка 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.

Осмотр образцов-свидетелей после ингибирования показал, что на их поверхности создается устойчивая защитная пленка, отсутствуют язвы и питтинги. Кроме того, последующие исследование показали что, добавка состава к сборной эмульсии нефти север Таджикистана 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 состава ГРМ : Дигазфен:ДШФВН как ингибитора коррозии, обеспечивающего высокую степень защиты (не менее 95-98%) в минерализованных смесях, содержащих O₂ и CO₂. Годовой экономический эффект составляет 76048 у.е.

Выпуск опытной партии керамоперлитовых теплоизоляционных материалов с использованием моноэтаноламиновой соли гудрона растительных масел

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 сырьей и глин путем добавления в шликер RCOO⁻MЭАН⁺ (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 см². На лабораторной растворешалке перемешивали отмеренное количество песка и шликера. Полученный раствор формовали на фрикционном прессе при давлении 1.0-2.0 МПа. Результаты выбранного состава приведены в табл.14.

Таблица 14 - Состав и результаты физико-механических испытаний высушенных керамоперлитов на основе перлитового песка из месторождения Ташкескан и глин из Тешик-Таша

| Содержание RCOO ⁻ MЭАН ⁺ , % | 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 |

Как показано на табл. 14, что присутствие RCOO⁻MЭАН⁺ способствует к возрастанию прочности высушенного керамоперлитового изделия от 13,1 до 15,0 кгс/см². Присутствие в керамоперлите 0.5-1.0% RCOO⁻MЭАН⁺ увеличивает прочность изделий на 16%, что связано с пластифицирующими свойствами. Так же присутствие RCOO⁻MЭАН⁺ в составе керамоперлита снижает время сушки изделия на 30-40 мин. Отформованный изделий загружали в камерную печь. Обжиг проходил в следующих температурных условиях: подъём температуры от 0 до 400°С – по 100°С в час; от 400°С до 850°С – по 150°С в час; выдержка при 850°С - 1 час.

Сравнительная термограмма показала (рис.6), что в исходной массе, не содержащей RCOO⁻MЭАН⁺, дегидратация идёт медленно, с эндоэффектом при

180°C.

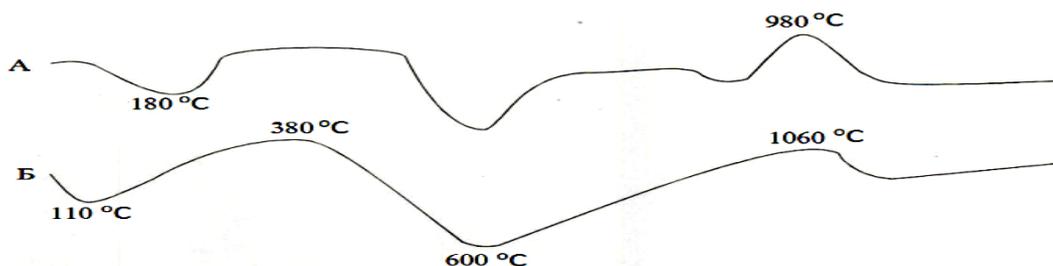


Рисунок 6 - Термограмма керамоперлита: а) без добавки $\text{RCOO}^-\text{MЭАН}^+$; б) с добавкой 1% $\text{RCOO}^-\text{MЭАН}^+$.

В массе, содержащей 1% $\text{RCOO}^-\text{MЭАН}^+$, с экзоэффектом при 380°C, которые происходили с началом выгорания $\text{RCOO}^-\text{MЭАН}^+$, что сопровождается в приделе 380-600°C значительными потерями. Прочностные характеристики образцов показаны в табл. 15.

Таблица 15 - Результаты физико-механических испытаний обожжённых керамоперлитов на основе перлитового песка из месторождения Ташкескан и глины из Тешик-Таша (соотношение песок:шликер = 1:0.2)

| Содержание $\text{RCOO}^-\text{MЭАН}^+$, % | Насыпная плотность, кг/м ³ | Показатель керамоперлита | | |
|---|---------------------------------------|--------------------------------|------------|---------------------------------------|
| | | прочность, кгс/см ² | | объёмная плотность, кг/м ³ |
| | | при сжатии | при изгибе | |
| 0 | 410 | 23,0 | 10,0 | 800,0 |
| 0,5 | 410 | 25,0 | 11,0 | 780,0 |
| 1 | 410 | 27,0 | 12,0 | 760,0 |
| 2 | 410 | 28,0 | 12,5 | 750,0 |

На табл. 15 показано, что присутствие добавки $\text{RCOO}^-\text{MЭАН}^+$ приводит к возрастанию прочности керамоперлитовых обожжённых изделий при сжатии от 23 без добавки до 28 кг/см² с добавкой, а при изгибе от 10 до 12.5 кг/см². Термическая стойкость изделий обработанных при температуре 850°C выдерживали 10 циклов. Испытанные образцы не имели нарушений.

Было изучено влияние $t^{\circ}\text{C}$ в приделе от 75 до 790°C нагреваемой стороны керамоперлита на коэффициент теплопроводности (см. табл. 16).

Таблица 16 - 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, кг·с/см ² | t горячей поверхности, °C | средняя t образца, °C | коэффициент теплопроводности, Вт/м·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 |

Полученные перлитокерамические изделия без $\text{R}\text{COO}^-\text{M}\text{ЭАН}^+$, не отвечают ГОСТу по теплопроводности и плотности. Перлитокерамические изделия содержащие, 1% $\text{R}\text{COO}^-\text{M}\text{ЭАН}^+$ при температуре не выше 850°C отвечают требованиям, предъявляемым к огнеупорным изделиям по всем показателям.

Экономическая эффективность получения керамоперлитовых обожженных изделий на основе перлитовый песка из месторождения Ташкескан и глины из Тешик-Таша см² с добавкой $\text{R}\text{COO}^-\text{M}\text{ЭАН}^+$, взамен без добавки, равняется $27,33 \text{ у.е./м}^3$.

ВЫВОДЫ

1. На основе физико-химических исследований гудрона растительного масла и ряда его производных в качестве ингибиторов коррозии и парафиносолетложения 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.
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.
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.
4. Показано, что гудрон растительного масла и ряд его производных в кислородсодержащих минерализованных средах обладают значительным эффектом последствия 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 .
5. На основе исследований физико-химических аспектов влияния составов на основе аминовых солей гудрона растительного масла на процесс солетложения и при их смешении с солями известных ингибиторов коррозии аминного типа и солетложения нитрилотриметилфосфоновой кислоты обнаружено, что защитные свойства от коррозии и отложения солей усиливаются и приводят к получению высокоэффективных комплексно-действующих составов.
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 солетложения, что важно для обеспечения одновременного предотвращения процессов коррозии и солепарафино-смолистого отложения.
7. В результате проведенного исследования предложены новые источники получения составов комплексного действия на основе отходов промышленности и опробования в качестве ингибитора коррозии металла и парафиноотложения в парафинистых и кислородсодержащих минерализованных средах показали свою высокоперспективность.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в научных журналах, определённых ВАК при президенте Республики Таджикистан

1. 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. 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. 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. 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. 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.

Статьи, опубликованные в материалах конференций,

6. 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. 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. 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. 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. Самадова, Г.М. Влияние этаноламиновые соли ГРМ на физико-механические свойства перлитно-керамических теплоизоляционных материалов / Г.М. Самадова, Р. Усманов, **М.С. Кучаров** Материалы республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавание, технология», посвященной «году образования и технические знания», - Душанбе, 29-30 сентября 2010. -С.113-115.
11. 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. 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.

Изобретения по теме диссертации

13. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 547, МПК (2012.01) С04В103//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.

ШАРҲИ МУХТАСАР

ба диссертатсияи Кучаров Маҳмадамин Сатторович «Таъсири комплекси таркиби ингибирананда дар асоси катрони рағани растанӣ», барои дарёфти дараҷаи илмӣ номзади илмҳои техникӣ аз рӯи ихтисоси 05.17.03- технологияи рағандҳои электрехимиявӣ ва муҳофизат аз коррозия

Рисола ба коркарда баромадани асосҳои физикӣ - химиявии ҳосил кардани таркиби амалиёти комплексӣ ингибирананда (ТАКИ) аз партовҳои истеҳсоли рағани растанӣ ва реагентҳо саноатӣ, бо омӯзиши хосиятҳои онҳо ва таъсири онҳо ба гузаштани рағандҳои мушкilotи технологияи гуногун (коррозия, таҳшиншавӣ парафин ва намак, коагулятсия ва нафtronандагӣ) дар флюидҳои қабатӣ конҳои нафтӣ Таджикистан бахшида шудааст.

Дар кори анҷомёфта тавсифи физико-химиявии партовҳои истеҳсоли рағани растанӣ ва маводҳои боҳамтаъсири онҳо бо дигар реагентҳо саноатӣ бо ҳосил куни таркиби таъсири комплексӣ татқиқ карда шудааст. Шароити муносиб ва нақшаи технологӣ ҳосил кардан ва истифодаи ТАКИ дар шароити кон мувофиқ кардашуда кор карда баромада шудааст.

Илова намудани ТАКИ ба хосиятҳои махсуси флюидҳои қабатӣ, мананди қобилияти ронандагӣ захираҳои боқимондаи нафти дар сатҳи чинсҳо адсорбсияшуда ва параметр реологии он таъсири мусбӣ мерасонад.

Татқиқоти онҳо ба сифати коагулянт дар ҳангоми омода намудани обҳо шоридаи кон барои фишордан ба чоҳҳои нафтӣ нишон медиҳад, ки самаранокии тозакунандагӣ бо истифодабари намакҳои аминии ҚРР дар обҳои шоридаи конҳои нафтӣ Тоҷикистон, дар миқдори 10 г/м^3 дар муддати 3-соат аз рӯи маводҳои нафтӣ 99.9% ва омехтаҳои механикӣ бошад 90.3%-ро ташкил медиҳад, ки ба намакҳои натригии ҚРР рақобатпазир аст. Самаранокии ҳимояи намакҳои аминии ҚРР дар концентратсияи 200 мг/л ба 91% мерасад. Ҷанбаҳои физикӣ-химиявии таъсири ТАКИ ба рованҳои коррозия ва таҳшиншавӣ парафин ва намак омӯхта шудааст. Дар ин ҷо нишон дода шудааст, ки самаранокии ҳимояи ТАК аз коррозия ва таҳшиншавӣ парафин ва намак нисбат ба қисматҳои алоҳидаи он пурзӯр гашта тарҳсозӣ таркиби он ба ҳосилшавӣ ингибиторҳои комплекс таъсиркунандаи самаранокиаш баланд оварда мерасонад.

Омӯзиш кинетикаи рағандҳои электродӣ бо усули потентсиостатикӣ нишон медиҳад, ки ТАКИ реакцияҳои электрехимиявӣ ҳам катодӣ, ва ҳам анодиро суст мегардонад. Механизми таъсири он дар сатҳи металл адсорбсияшавӣ он буда бо ҳосилкуни қабати адсорбсионӣ ҳоилонандаи сатҳи он мебошад. Нишон дода шудааст, ки катрони рағани растанӣ (ҚРР) ва як қатор ҳосилаҳои он дар муҳити минерали оксигендор натиҷаи самаранок баланди баъди таъсир дорад, вале ин ингибиторҳо барои муҳити гидрогенсулфидӣ, ки концентратсияи он аз 50 мг/л зиёд аст ношоам мебошад.

Апробатсияи ТАКИ дар системи чамкуни ва таёркуни эмулсияҳои минерализонидаи нафтӣ ҳамчун ингибитори коррозияи дараҷаи муҳофизати баланд (на камтар аз 93.1-98.6%) дошта дар муҳити минералӣ, ки O_2 ва CO_2 -ро дар бар мегиранд тасдиқ менамоянд.

Рисола дар ҳаҷми 121 саҳифаи матни компютерӣ, 28-ҷадвал ва 13-расм иборат аст. Номгӯи адабиётҳои истифодашуда 171 ададро дар бар мегирад.

Аз рӯи натиҷаҳои татқиқот 12-мақола ҷоп гардида 1-патенти хурди Ҷумҳурии Тоҷикистон гирифта шудааст. Аз қорҳои ҷопӣ 5-мақола дар маҷаллаҳои аз тарафи КОА дар назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон тавсияшуда ба таъб расониданд.

Калимаҳои калидӣ: катрони рағани растанӣ, асосҳои пиридинӣ, боқимондаи кубӣ (зарф) тозакунии аммиак бо моноэтанолламин дар ҳангоми истеҳсоли аммиак, коррозия, намакпарафинтаҳшиншавӣ, коагулятсия, нафtronандагӣ, усули электрехимиявӣ, усулҳои гравиметрии ва потенциостатикӣ.

РЕЗЮМЕ

к диссертации Кучарова Махмадамина Сатторовича на тему: «Ингибирующие составы комплексного действия на основе гудрона растительного масла», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 - технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Диссертационная работа посвящена разработке физико-химических основ получения ингибирующих составов комплексного действия (ИСКД) из отходов переработки растительного масла и промышленных реагентов, изучение их свойств и влияния на процессы протекания различных технологических осложнений (коррозия, отложения парафина и соли) в пластовых флюидах (смесь нефть, вода и газ) нефтяного промысла Таджикистана.

В проделанной работе исследованы физико-химическая характеристика отходов производства растительного масла и их продуктов взаимодействия с другими промышленными реагентами получением составов комплексного действия. Разработаны оптимальные условия и технологическая схема получения и применения ИСКД в промысловых условиях.

Изучены физико-химические аспекты влияния ИСКД на процесс коррозии и отложения парафина и соли. При этом обнаружено, что защитные свойства ИСКД от коррозии, отложения солей и парафина усиливаются, чем их отдельно взятых компонентов, что моделирование его состава приводит к получению высокоэффективных комплексно-действующих ингибиторов.

Изучение потенциостатическим методом кинетику электродных процессов показало, что ИСКД замедляет, как катодные, так и анодные электрохимические реакции. Механизм действия заключается в их адсорбции на поверхности металла, с образованием адсорбционных слоев, экранирующих его поверхность. Показан, что гудрон растительного масла (ГРМ) и ряд его производных в кислородсодержащих минерализованных средах обладают значительным эффектом последействия, а эти ингибиторы непригодны для сероводородсодержащих сред с концентрацией H_2S более 50 мг/л.

Исследования в качестве коагулянта при подготовке сточных вод промысла для закачки нефтяной пласт показали, что эффект очистки с применением аминовых солей ГРМ в сточных водах нефтяных месторождений Таджикистана в количестве 10 г/м³ в течение 3 ч по нефтепродуктам составляет 99.9% и механические примеси – 90.3%, что конкурентоспособно натриевой соли ГРМ. Защитный эффект от коррозии ингибитора аминовых солей ГРМ при концентрации 200 мг/л достигает 91%.

Добавление ИСКД положительно влияет на специфические свойства флюидов пласта, такие как, вытесняющиеся способности остаточных запасов нефти адсорбированных на поверхности пород и реологические параметры.

Апробация ИСКД в системе сбора и подготовки минерализованных нефтяных эмульсий, содержащих O_2 и CO_2 показывают возможность их применения, как ингибитора коррозии (не менее 93.1-98.6%) и реагент регуляторов реологических свойств нефти.

Диссертация изложена на 121 страницах компьютерного текста, содержит таблицы 28 и 13 рисунков. Список использованной литературы включает 171 наименований.

По результатам исследований опубликовано 12 статей, получен 1 малый патент РТ на изобретение. Из печатных работ 5 статей опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК при президенте Республики Таджикистан.

Ключевые слова: гудрон растительного масла, добитумная широкая фракция высокосернистой нефти, пиридиновые основания, кубовый остаток моноэтаноламиновой очистки аммиака, нефтеотдачи, коагуляция, парафиносолетоотложения, коррозия, электрохимический метод, гравиметрический и потенциостатический методы.

SUMMARY

for dissertation work of Kucharov Makhmadamin Sattorovich on the topic: "Inhibiting compounds of complex action based on vegetable oil tar" submitted for the degree of candidate of technical sciences in specialty 05.17.03 - technology of electrochemical processes and corrosion protection

Dissertation work is devoted developments of physical and chemical bases of obtaining **inhibitory compounds of complex action (ICCA)** from waste of processing of vegetable oil and industrial reagents, studying of their properties and influence on processes of course of various technological complications (corrosion, deposits of paraffin and salt) in formation fluids (mix oil, water and gas) oil trade of Tajikistan.

In the done work the physical and chemical characteristic of production wastes of vegetable oil and their products of interaction with other industrial reagents obtaining structures of complex action are investigated. Optimum conditions and the technological scheme of receiving and application of **ICCA** in trade conditions are developed.

Physical and chemical aspects of influence of **ICCA** on process of corrosion and adjournment of paraffin and salt are studied. At the same time it is revealed that the **ICCA** protective properties from corrosion, deposits of salts and paraffin amplify, than their separately taken components that modeling of its structure leads to receiving the highly effective complex operating inhibitors.

Studying by a potentiostatic method has kinetics of electrode processes has shown that **ICCA** slows down, both cathodic, and anode electrochemical reactions. The mechanism of action consists in their adsorption on the surface of metal, with formation of the adsorptive layers shielding his surface. It has been shown that vegetable oil tar (VOT) and a number of its derivatives in oxygen-containing mineralized media have a significant after-effect, and these inhibitors are unsuitable for hydrogen sulfide-containing media with an H₂S concentration of more than 50 mg / l.

Researches as a coagulant by preparation of sewage of trade for downloading oil layer have shown that the effect of cleaning with use of the VOT amine salts in sewage of oil fields of Tajikistan in number of 10 g/m³ during 3 h on oil products is 99.9% and mechanical impurity – 90.3% that is competitive the VOT sodium salts. The protective effect of corrosion of inhibitor of the VOT amine salts at concentration of 200 mg/l reaches 91%.

Addition of **ICCA** positively influences specific properties of fluids of layer, such as, the forcing-out abilities of residual reserves of oil of the breeds adsorbed on a surface and rheological parameters. Approbation of **ICCA** in the system of collecting and preparation of the mineralized oil emulsions containing the O₂ and CO₂ show a possibility of their application as corrosion inhibitor (not less than 93.1-98.6%) and reagent of regulators of rheological properties of oil.

The thesis is set out on 121 pages of computer text, contains tables 28 and 13 drawings. The list of used literature includes 171 titles.

According to the results of the research, 12 articles were published, one small patent of RT for an invention was received. Of the published works, 5 articles were published in journals recommended by the Higher Attestation Commission under the President of the Republic of Tajikistan.

Key words: vegetable oil tar, high-sulfur petroleum broad fraction, pyridine bases, cubic residue of ammonia monoethanolamine purification, oil recovery, coagulation, paraffin deposition, corrosion, electrochemical method, gravimetric and potentiostatic methods.

