



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **585**

(51) **МПК(2012) С 04**
B103/61

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения**

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 1100636

(22) 04.07.2011

(46) Бюл.90, 2013

(71) Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета (ТJ).

(72) Усмонов У.Р.(ТJ); Каримов М.Б. (ТJ); Усмонов Р. (ТJ).

(73) Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета (ТJ).

(54) **ИНГИБИРУЮЩИЙ СОСТАВ ДЛЯ ТАМПОНАЖНОГО РАСТВОРА.**

(56) 1 Булатов А.И. и др. Промышленные жидкости и тампонажные растворы Киев «Техника», 1974, с 107-110.

2. АС СССР № 1187405 кл. С 04 В 7/14, 1983, ДСП, непублик.

(57) Изобретение относится к строительным материалам, в частности, к добавкам для тампонажных растворов, изготовленные с применением шлаковых цементов.

Цель изобретения - повышение коррозионной стойкости тампонажного камня к воздействию

2

пластовых минерализованных вод содержащих сероводород, при одновременном улучшении защитных свойств по отношению к металлу обсадной колонны.

Изобретение позволяет повысить коррозионную стойкость тампонажного камня к воздействию пластовых минерализованных вод, содержащие сероводород и одновременно улучшить защитные свойства по отношению обсадной колонны.

Состав включает соли сульфокислот сероорганических соединений на основе добитумной фракции высокосернистой нефти, которые являются отходами битумного производства. Предлагаемые добавки аминовых солей сероорганических сульфокислот (АССК) в количестве 0,6-1,0% от массы цемента, достаточно высоко снижают скорость коррозии, обладают повышенной прокачиваемостью, что важно для удешевления и нормального проведения процесса цементирования. Камень, образований из этого раствора более плотный и прочный.

Изобретение относится к строительным материалам, в частности, к составам для тампонажных растворов, изготовленные с применением шлаковых цементов.

Известны различные составы тампонажных растворов, содержащие в качестве растворителя - воду, вяжущее - ШЦ (шлаковый цемент) и добавки: ССБ (сульфит-спиртовая барда), моноэтаноламин, КССБ (конденсированный сульфит - спиртовая барда), сульфенол и др.[1].

Наиболее близким к предлагаемой составам для тампонажных растворов является состав тампонажного раствора, содержащий в качестве растворителя - воду, вяжущего - ШЦ (шлаковый цемент) и добавки сульфенол ($R-C_6H_4-SO_3Na$, $R=C_{25}H_{51}-$, C_6H_4- бензольное кольцо) [2].

Эти составы имеют низкие показатели. При использовании сульфенола в качестве состава ухудшаются коррозионная стойкость металла обсадной колонны, прочностные и изоляционные показатели тампонажного камня.

Цель изобретения - повышение коррозионной стойкости тампонажного камня к воздействию пластовых минерализованных вод содержащих сероводород, при одновременном улучшении защитных свойств по отношению к металлу обсадной колонны.

Указанная цель достигается тем, что в составе тампонажного раствора, содержащий в качестве растворителя - воду, вяжущего - ШЦ (шлаковый цемент) и добавки, в качестве ингибирующих составы используют в количестве 0,6-1,0% от массы цемента сульфокислоты серосодержащих соединений или их солей на основе добитумной фракции высокосернистой нефти, которые являются отходами битумного производства.

Исходным сырьем для получения сероароматических сульфокислот или их солей явилась средняя фракция (добитумная фракция) нефти Джар-Кургана и Кичик-Бель характеристики, которых приводятся в таблице I.

Эти фракции содержат тιοфены, бензотиофены и бензотиофаны с алкильными заместителями с 4-10 атомами углерода и их сульфирования

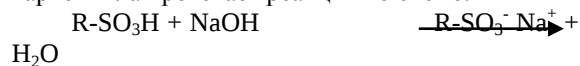
происходит при обработке нефти 85-91%-ной серной кислотой.

Пример I.

а) В двухгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и капельной воронкой, помещают 1кг средней фракции с температурой кипения $120-350^{\circ}C$ и при интенсивном перемешивании (1400 об/мин) добавляют в течение 5 минут 150 мл 85%-ной серной кислоты, смесь перемешивают еще 55 минут. Период расслоения фаз - 2-2,5 часа, затем отделяют нижний слой и добавляют воду до 70-65%-ной концентрации H_2SO_4 . Спустя 2-4 часа отделяют сульфокислотный слой от тиоцикланов. Эту процедуру повторяют еще один раз. Выход сульфокислот - 24,5г (2,45%), вязкость при $20^{\circ}C$ $596,118$ сСт $d_{40}^{20}=1,010$, $n_d^{20}=1,5106$.

б) На фракцию, из которой извлечено 85% H_2SO_4 , тиоцикланы и сульфокислоты действуют 91%-ной серной кислотой в условиях, аналогичных приведенным в примере а. Выход сульфокислот серосодержащих соединений - 120,3 г (12%), вязкость при $20^{\circ}C$ $=621.864$ сСт, $d_{40}^{20}=1,0131$, $n_d^{20}=1,5111$.

в) Полученные сульфокислоты переводят действием 10-30%-ного NaOH в натриевые соли сульфокислот (НССК). В мыловарную емкость загружается рассчитанное количество нефтяных сульфокислот, щелочи и воды. При варке мыла протекает реакция по схеме:

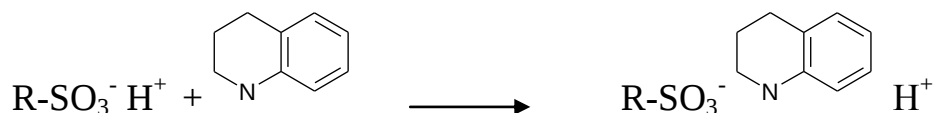


R= тιοфены, бензотиофены и бензотиофаны с алкильными заместителями с 4-10 атомами углерода.

Содержание воды и $R-SO_3H$ должно составлять 1:1, температура варки $20-25^{\circ}C$.

Выход сульфонов натрия - 84г из 100г сульфокислот (84%). Средний элементный состав C-51%; H-5,91; S-20,38%; O-15,3%; Na-7,32%. Средняя формула $C_{13}H_{18}O_3S_2Na$.

г) При смешивании тяжелые пиридиновые основания, полученные из отходов коксохимического производства (производных хинолина) с нефтяных сульфокислот протекают реакции по схеме.



В результате этих реакций образуются аминовые соли высокомолекулярных сероорганических сульфокислот (АССК). Соли тяжелых пиридиновых оснований (производных хинолина) с $R-SO_3H$ при соотношении 0,5-1:1 являются однородным продуктом от жидкой до мазеобразной консистенции, от коричневого до черного цвета. Растворимость при $20^{\circ}C$ в питьевой воде - 300 г/л. Полученные органические соли в воде образуют коллоидные растворы.

ИК-спектры полученных натриевых и аминовых солей серосодержащих соединений, имеют характерные полосы поглощения для соединений вышеприведенных структур:

3070 и 3050 cm^{-1} - валентные колебания CH - групп тиофенового кольца;

2850 и 2890 cm^{-1} – валентные колебания $=N^+H$ - группы соли третичных аминов;

2980 cm^{-1} – валентные колебания CH - группы пиридинового кольца;

2960 и 2875 cm^{-1} - валентные колебания CH_3 - групп;

2935 и 2850 cm^{-1} - валентные колебания CH_2 – групп;

1660-и 1575 cm^{-1} -валентные колебания OH - групп бензольного кольца;

1465 cm^{-1} - валентные колебания CH - групп бензольного кольца и CH_3 - групп;

1380 cm^{-1} - симметричные деформационные колебания метильных групп, 1200 и 1065 cm^{-1} - валентный колебания сульфогрупп;

755 cm^{-1} - характеризуют орто-замещение бензольного кольца;

1520, 730 и 825 cm^{-1} - характерные пики тиофанового и тиофенового колец.

Ингибирующий состав вводится в цементный раствор в качестве 0,2-2% от массы цемента.

Пример 2. Ингибирующий состав вводим в цементный раствор в количестве 1,0% от массы цемента. В качестве заполнителя использовали гранулированный доменный шлак.

Коррозионную среду готовили по методике НИИЖБа. Водную сероводородсодержащую высокоминерализованную вытяжку измельченного цементного камня (Портландцементный клинкер 8,9-19,5%, известняк 3-5%, гранулированный доменный шлак - остальное). Образцы тампонажного раствора высушивали при $105^{\circ}C$ и растирали в фарфоровой ступке в порошок, а затем просеивали через сито 4900 отверстий/ cm^2 .

Брали 20г порошка, периодически взбалтывали в герметически закрытой стеклянной посуде в течение 3 сут. с 200 мл пластовой водой месторождения Шаамбари следующего состава:

состав	катионы			анионы			микроэлементы				
	Na^+, K^+	Ca^{+2}	Mg^{+2}	Cl^-	SO_4^{-2}	HCO_3^-	H_2S, HS^-	NH_4^+	Fe^{+2}, Fe^{+3}	Br^-	I^-
содержание, мг/л	6686	1645	1065	13904	3292	1738	853	213	384	42	14

В качестве контрольных образцов в агрессивную среду помещали 5 стальных образцов, покрытых цементной оболочкой толщиной 5-10 мм из предлагаемого цементного раствора с ингибирующей состава, и 5 образцов, покрытых оболочкой из известного цементного раствора.

Выдерживали образцы в агрессивной среде в течение шести месяцев при заранее заданных температуре и давлении. Потом их извлекали из цементной оболочки, промывали и высушивали.

Продолжительность испытаний составляла 6 месяцев. Эффективность состава оценивали по величине степени защиты Z %:

$$Z = \frac{Ko - K}{Ko} * 100\%$$

где K и Ko – скорость коррозии образцов соответственно в чистом и ингибированном цементном растворе за определенное время.

Образцы изготовлены из стали марки Ст.3.

Примеры 2-14 осуществляли аналогичным образом, описанным в примере 1, только изменяли температуру и концентрацию состава в цементных растворах.

Результаты испытаний цементного раствора с прилагаемой состава приведены в табл. 2.

Предлагаемые составы АССК достаточно высоко снижают скорость коррозии, обладает повышенной прокачиваемостью, что важно для удешевления и нормального проведения процесса цементирования. Камень, образованный из этого раствора, более плотный и прочный.

Таблица I

Физико-химическая характеристика средних фракций.

Наименование продукта	Температура кипения (Т _{кип}), °С	Плотность, d ²⁰ ₄	Показатель преломления, n ²⁰ _d	Вязкость, Сст	Общая сера (S _{общ.}), %	Углерод (С), %	Водород (Н), %
Средняя фракция нефти Джар-Кургана	117-350	0,860	1,4735	4,894	3,28	83,69	12,41
Средняя фракция нефти Кичик-Бель	118-350	0,879	1,4800	5,901	3,95	83,20	12,63

Таблица 2

Свойства известных и предлагаемых добавок для тампонажного раствора.

№ п/п	Количество добавки в % от масса цемента	Скорость коррозии, г/м ² *час (Степень защиты, Z %)		Растекаемость Д, см	Прочность при изгибе кгс/см ²
		20 °С	80 °С		
1	0	0,28(-)	0,83(-)	18	15
2	Сульфано, 1,0	0,27(-)	0,83(-)	19	14
3	2,0	0,28(-)	0,83(-)	19	13
	2,0				
5	НССК, 0,5	0,041(85,3)	0,16(80,7)	24	18
6	НССК, 1,0	0,025(91,1)	0,09(89,1)	25	18
7	2,0	0,020(92,8)	0,07(91,6)	26	19
8	Тяжелые пиридиновые основания, 1,0	0,11(60,7)	0,26(68,6)	18	15
9	2,0	0,08(71,4)	0,12(85,5)	18	15
10	АССК, 0,2	0,062(77,8)	0,10(72,3)	20	16
11	0,6	0,014(95,0)	0,07(91,6)	24	18
12	0,8	0,004(98,6)	0,008(99,0)	26	19
13	1,0	0,0013(99,5)	0,005(99,4)	27	20
14	2,0	0,0011(99,6)	0,004(99,5)	27	20

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Ингибирующий состав для тампонажного раствора, включающий цемент и водную основу с добавками, **отличающийся тем, что** в качестве

добавки используют соли сероорганических сульфокислот в количестве 0,6 - 1,0 % от массы цемента.

Компьютерный набор: Фатхуллоева М.С.

Заказ

Тираж

Подписное

Национальный патентно-информационный центр РТ
734042, г. Душанбе, ул. Айни, 14а