

2. **Махоро В. А.** Многофункциональная добавка для буровых растворов / В. А. Махоро, Ф. А. Каменщиков // Бурение скважин. – 2005. – № 6. – С. 72–73.
3. **Нефедова М. В.** Применение хлоркалиевого раствора при бурении скважин / М. В. Нефедова, А. М. Миленский // Газовая промышленность. – 2004. – № 12. – С. 55–57.
4. **Телешов Р. В.** Совершенствование технологических свойств ингибирующих алюмокалиевых растворов для закачивания скважин / Р. В. Телешов // Нефтяное хозяйство. – 2005. – № 4. – С. 45–46.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ГЕОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ГОМОЛОГОВ СЕРОВОДОРОДА В ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

Ю.И. Ахмедова, аспирант;

О.И. Серебряков, профессор

*Астраханский государственный университет,
тел.: 8(8512) 44-00-95, e-mail: geologi2007@yandex.ru*

Рецензент: Глебова Л.В.

Впервые исследованы полисульфаны, выявленные в пластовых условиях газоконденсатных систем как органического, так и неорганического ряда. Изучены условия формирования полисульфанов, их геохимические свойства. Установлены масштабы и направления пути преобразований сульфанов.

Polysulfanes of organic and non-organic kind found under layer conditions of gas-condensate systems have been investigated for the first time. Conditions of formation of polysulfanes in the organic environment and geochemical properties of polysulfanes have been studied. Ways of transformations of sulfanes have been established.

Ключевые слова: полисульфаны, деструкция, внутримолекулярные превращения, изомеризация, адсорбция.

Key words: polysulfanes, destruction, intramolecular transformations, isomerization, adsorption.

Геологические материалы подземных глубинных резервуаров для захоронения промышленных отходов в различных районах Прикаспийской впадины (Оренбургский, Карачаганакский, Тенгизский, Астраханский, Волжский) и других регионов России позволяют обосновать общие методы захоронения утилизации промышленных отходов в подземной среде и проведения экологической оценки состояния геологических объектов при добыче и переработке высокосернистого углеводородного сырья. Геологические условия резервуаров определяют возможности захоронения в них промстоков. В Прикаспийской впадине незначительные глубины залегания солей в сводовых частях соляных диапировых структур и дизъюнктивная расчлененность терригенных пород над соляными куполами предопределили выбор глубинных резервуаров для захоронения промстоков, приуроченных к отрицательным структурам (Сарысорская межкупольная мульда и др.) [4]. Мульды состоят из терригенных отложений, водоупорное ложе выполнено сульфатно-галоидными породами кунгурского возраста. Мульды имеют вид чашеобразного резервуара, в разрезе которого чередуются пористые пласты,

сложенные песчаником и содержащие подземные воды, и разделяющие их экранирующие толщи глин.

Рабочими коллекторами глубинного резервуара для приема закачиваемых промышленных стоков явились песчаные водоносные горизонты верхнеюрского (глубина $1520 \div 1580$ м), апт-неокомского (глубина $1402 \div 1492$ м) и альбского ($1000 \div 1390$ м, резервного) возрастов [6]. Закачка сероводородсодержащих стоков в глубинные резервуары приводит к геохимическим изменениям состава пластовых вод и закачиваемых стоков. В результате закачивания промстоков изменяется термобарическая обстановка в резервуарах, влияющая на растворимость различных солей. Вместе со стоками в водоносные пласты поступают углеводороды, вызывающие эффект «высаливания» природных вод.

Некоторые химические соединения, присутствующие в технологических стоках, способствуют изменению солевого состава пластовых вод резервуара вследствие взаиморастворения и химических реакций, а также выпадения новообразовавшихся солей, коагулирующих забойные зоны скважин и поровые каналы рабочих пластов.

При закачивании кислых промстоков в водоносные горизонты развиваются такие геохимические процессы, как осаждение и сорбция компонентов, растворение и выщелачивание пород [7]. Данные процессы оказывают отрицательное влияние на приемистость пластов и время безремонтной работы скважин полигона. Промышленные стоки включают в себя технологическую воду с установок получения серы (процесс Клауса, отделение Сульфрин), а также стоки после установок грануляции комовой серы (“Hawaii” и “Devko”). Подобные стоки наиболее агрессивны вследствие повышенного содержания в них таких сернистых соединений, как сероводород и полисульфаны.

Сероводород и полисульфаны образуются на всех стадиях технологических процессов получения товарной серы. Содержащийся в промстоках сероводород закисляет систему, то есть происходит химическое загрязнение. В связи с тем, что промстоки содержат растворенный сероводород и частицы серы, происходит дополнительное образование полисульфанов. Увеличение их содержания в подземном резервуаре повышает агрессивность промстоков. Следовательно, со временем происходит частичное растворение пород, слагающих глубинный коллектор для захоронения технологических стоков, то есть происходит физическое загрязнение. Подобный процесс нарушает целостность резервуара, и при этом возрастает вероятность проникновения токсичных промстоков в подземные и поверхностные воды. Полисульфаны являются агрессивным кислым компонентом, вызывающим коррозию металлических деталей оборудования, используемого при добыче, перекачке и подготовке сырья к переработке. Для снижения риска загрязнения подземных и поверхностных вод также необходимо дополнительно очищать технологические стоки от сероводорода и полисульфанов перед закачиванием в пласт. Следовательно, возрастает необходимость поиска и разработки методов, понижающих концентрацию полисульфанов в углеводородном сырье.

Щелочно-гидрохиноновый метод применяют на производстве для очистки больших объемов газа (до $1 \text{ млн м}^3/\text{ч}$) при сравнительно невысокой начальной концентрации сероводорода ($1\text{--}1,5 \text{ г/м}^3$). Он основан на поглощении сероводорода водными щелочными растворами гидрохинона. В процессе происходит окислительно-восстановительная реакция, в результате которой

сероводород окисляется до серы, а хинон восстанавливается до гидрохинона [1, 2]. Другим способом разложения гомологов сероводорода является электрохимическая активация, в том числе и в присутствии субстрата [5]. Для обоснования возможности деструкции полисульфатов выполнены экспериментальные исследования электролиза экстракта полисульфатов в ацетонитриле в течение 2,5 часов при потенциале E до 1,7 В. До начала процесса на циклической вольтамперограмме (ЦВА) фиксировали только волну окисления полисульфатов (рис. 1). В результате проведения электролиза наблюдалось появление нового пика при потенциале $E_{пк} = 0,9$, соответствующего низшим полисульфатам. При этом отмечено значительное уменьшение величины пика при потенциале $E_{пк} = 1,5$ В, что свидетельствует о разложении высших полисульфатов. Таким образом, пик с $E = 1,5$ В соответствует полисульфатам H_2S_8 , а пик с $E = 0,9$ В соответствует полисульфатам H_2S_5 . Исходя из значений высот пиков, было установлено соотношение концентраций данных полисульфатов. Оно составило H_2S_8/H_2S_5 как 1/0,525 соответственно.

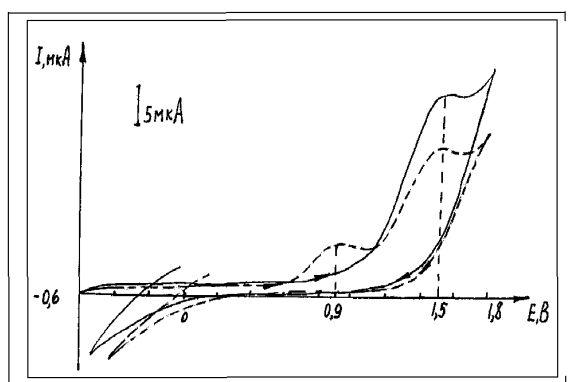


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма:
 — окисления полисульфатов до начала электролиза,
 - - - окисления полисульфатов после электролиза
 (CH_3CN , Pt, Ag/AgCl, 0,1 M NBu_4ClO_4)

Сероводород в присутствии различных субстратов в процессе электролиза способен образовывать тиолы и другие сероорганические соединения. Взаимодействие с бензолом и толуолом происходит как реакция замещения, с гексен-1 — как присоединение с последующим образованием гексантиола. Процесс происходит через стадию образования катион-радикала. Вследствие того, что полисульфаты связаны сероводородом, были проведены геохимические исследования их поведения в условиях электрохимической активации в присутствии некоторых субстратов ароматического и алифатического строения. В процессе экспериментальных исследований предварительно регистрировался ЦВА экстракта полисульфатов в ацетонитриле до начала процесса и устанавливался потенциал окисления субстрата. Электролиз проводили в течение 2 ÷ 2,5 часов. Концентрация субстратов в электрохимической ячейке составила $15 \cdot 10^{-3}$ моль/л. По аналогии с сероводородом, в качестве субстратов были выбраны бензол, толуол и гексен-1 с целью проведения реакции замещения и присоединения.

В ходе исследований установлен потенциал окисления бензола для последующего фиксирования потенциала окисления продуктов электролиза. Его значение составляет $E_{па} = 1,4$ В. До начала процесса электролиза на ветви

окисления на ЦВА регистрировали пик при потенциале $E_{па} = 1,5$ В, соответствующий полисульфанам (рис. 2).

В результате проведения процесса геоэлектрохимической активации экстракта полисульфанов в присутствии C_6H_6 на ЦВА были зафиксированы два четких пика при потенциалах $E_{па} = 0,8$ В и $E_{па} = 1,3$ В, соответствующих продуктам электролиза. На ЦВА через 48 часов после электролиза было зафиксировано смещение потенциалов до $E_{па} = 0,75$ В и $E_{па} = 1,2$ В соответственно.

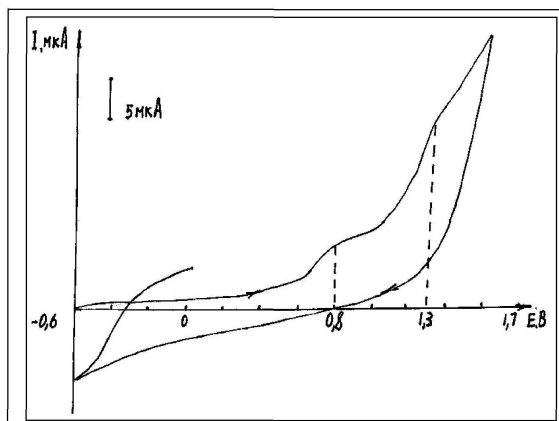


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма:

----- окисления полисульфанов до введения субстрата до начала электролиза,
 _____ окисления полисульфанов после электролиза в присутствии бензола
 (CH_3CN , Pt, Ag/AgCl, 0,1 M NBu_4ClO_4)

При геохимических экспериментальных исследованиях с применением толуола электрохимическим способом на ЦВА предварительно фиксировалась волна окисления полисульфанов при потенциале $E_{па} = 1,5$ В. Потенциал окисления толуола в чистом ацетонитриле составил $E_{па} = 1,5$ В (рис. 3).

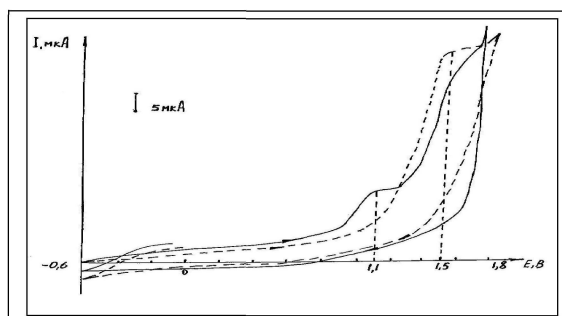


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма:

----- окисления полисульфанов до введения субстрата до начала электролиза,
 _____ окисления полисульфанов после электролиза в присутствии толуола
 (CH_3CN , Pt, Ag/AgCl, 0,1 M NBu_4ClO_4)

В результате проведения электролиза на ветви ЦВА был зафиксирован четкий обратимый пик при потенциале $E_{па}$ до 1,4 В, соответствующий продукту электролиза.

При проведении геоэлектрохимической активации сульфанов в присутствии гексена-1 изначально при электрохимическом анализе пробы фиксиро-

валась значительная волна окисления полисульфанов при потенциале $E_{па} = 1,5$ В. Потенциал окисления гексена-1 составил $E_{па} = 1,6$ В (рис. 4).

В результате проведения электролиза с участием гексена-1 в качестве органического субстрата на ЦВА был зафиксирован пик при потенциале $E_{па} = 1,3$ В и обратимый пик при потенциале $E_{пк} = 1,5$ В. Оба пика обусловлены появлением продуктов электролиза.

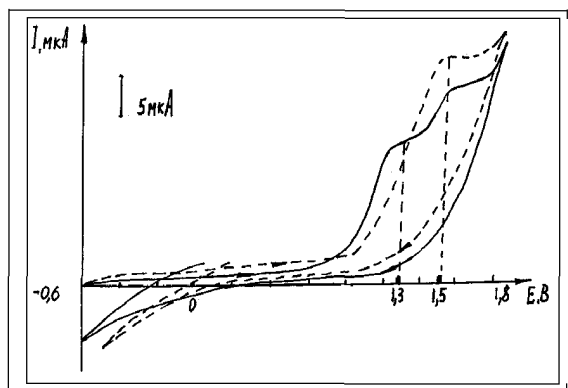


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма:

----- окисления полисульфанов

до введения субстрата до начала электролиза,

_____ окисления полисульфанов после электролиза в присутствии гексена-1
(CH_3CN , Pt, Ag/AgCl, 0,1 М NBu_4ClO_4)

Следовательно, в результате электрохимической активации в геологической среде происходит геохимическая деструкция сульфанов, о чем свидетельствует появление волн на ЦВА, приуроченных к продуктам электролиза. В результате проведенных геохимических исследований установлен механизм взаимодействия полисульфанов с данными субстратами в условиях электрохимической активации и доказано разложение сульфанов в результате электролиза.

Работа выполнена по материалам контракта ФЦП № П 535 от 05.08.2009 г.

Библиографический список

1. Ахмедова Ю. И. Изучение воздействия одноэлектронных окислителей с целью разложения полисульфанов, содержащихся в газовой сере / Ю. И. Ахмедова // Южно-российский вестник геологии, географии и глобальной энергии. – 2008. – № 4 (31). – С. 53–59.
2. Ахмедова Ю. И. Изучение структуры полисульфанов и их способности к разложению под воздействием окислителей / Ю. И. Ахмедова // Южно-российский вестник геологии, географии и глобальной энергии. – 2008. – № 4 (31). – С. 39–41.
3. Будников Г. К. Основы современного электрохимического анализа / Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Г. Вяселев. – М. : Мир, 2003. – 520 с.
4. Гаев А. Я. Подземное захоронение сточных вод на предприятиях газовой промышленности / А. Я. Гаев. – Л., 1981. – 167 с.
5. Манн Ч. Электрохимические реакции в неводных системах / Ч. Манн, К. Барнес. – М. : Химия, 1984. – 480 с.
6. Серебряков А. О. Геологические особенности глубинных резервуаров для захоронения промышленных отходов при разработке крупнейших углеводородных месторождений / А. О. Серебряков // Геология, добыча, переработка и экология неф-

тных и газовых месторождений : науч. тр. ИТЦ «Астраханьгазпром». – Астрахань, 2001. – С. 22–25.

7. *Серебряков А. О.* Эколого-геологическое и технологическое обоснование захоронения сероводородсодержащих стоков в глубинные горизонты межкупольных мульд на газоконденсатных месторождениях Прикаспийской впадины / А. О. Серебряков. – Волгоград, 2000. – С. 52–54.

ВЛИЯНИЕ ТЕКТОНИЧЕСКОГО ПОЛОЖЕНИЯ ПРИКАСПИЙСКОГО ГЕОБЛОКА НА ФОРМИРОВАНИЕ АСТРАХАНСКОГО КАРБОНАТНОГО МАССИВА

Халед Гамаль Эльмаадави, аспирант

*Астраханский государственный университет,
тел.: (8512)44-00-95, e-mail: kelmaadawy@yahoo.com*

Рецензент: Серебряков А.О.

Астраханский свод располагается на юго-западном краю Восточно-Прикаспийского геоблока. Непосредственно рядом с ним находились более тектонически активные отрицательные структуры, такие как Центрально-Прикаспийская депрессия на севере и Донбасс-Туаркырская система на юге. Такое положение региона обеспечивало непрерывное преимущественно карбонатное осадконакопление на относительно приподнятом блоке, защищенном от поступления больших масс обломочного материала.

The Astrakhan vault lies in the southwestern edge of the Eastern Precaspian geoblock. It is located near tectonically active negative structures, namely the Central Precaspian depression in the north and the Donbass-Tuarkyr system in the south. This tectonic position of the region provided non-continuous predominantly carbonate deposition in relatively decreased block protected from large mass of detritus.

Ключевые слова: Астраханский свод, Восточно-Прикаспийский геоблок, тектонически активные отрицательные структуры.

Key words: the Astrakhan vault, the Eastern Precaspian geoblock, tectonically active negative structures.

Астраханский свод расположен в южной части Рифейско-кайнозойской Прикаспийской впадины Восточно-Европейской платформы, с позднепротерозойским (кадомским) возрастом фундамента южной краевой зоны древней Восточно-Европейской платформы, возраст фундамента которой дорифейский. Непосредственно рядом с ним находились более тектонически активные отрицательные структуры, такие как Центрально-Прикаспийская рифейско-палеозойско-мезокайнозойская депрессия на севере и Донбасс-Туаркырская девонско-раннепермская рифтовая система на юге (рис.).

Фундамент Прикаспийской впадины состоит из нескольких крупных геоблоков, разделенных разломами и различающихся строением, возрастом и особенностями развития доплитного и плитного комплексов. На севере располагаются восточная часть Сарматского геоблока [11] – Воронежский блок (Воронежская антеклиза) и Волго-Уральский геоблок, разделенные узким Торопец-Сердобским блоком, погребенным под рифейским Пачелмским авлакогеном и выделенным по геофизическим данным [3]. Эти блоки фундамента имеют гранитизированную кору архей-раннепротерозойского возраста.