

УДК 628.164

DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2019.5-2/11>**Гомеля М.Д.**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний університет імені Ігоря Сікорського»**Степова О.В.**

Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка

Камасєв В.С.Національний технічний університет України
«Київський політехнічний університет імені Ігоря Сікорського»

РОЗРОБКА ІНГІБІТОРІВ ОСАДКОВІДКЛАДЕНЬ У ВОДАХ З ВИСОКОЮ МІНЕРАЛІЗАЦІЄЮ

У результаті проведених досліджень вивчено процеси осадковідкладень у слабо- та високо мінералізованих водах. В роботі показано, що стабільність води щодо відкладення осадків мало залежить від рівня мінералізації, а визначається головним чином концентрацією іонів кальцію та карбонатів або сульфатів.

Показано, що стабільність шахтних вод нафтовидобування щодо осадковідкладень при відносно високих концентраціях іонів кальцію і магнію головним чином залежить від концентрації гідрокарбонатів при концентраціях сульфатів до 30 мг-екв/дм³ і при вищих концентраціях сульфатів головним процесом накипутворення є відкладення гіпсу.

Проведено дослідження по синтезу та оцінці ефективності інгібіторів осадкоутворення у водах з різним рівнем мінералізації. Інгібітор осадковідкладень на основі диметилфосфінової кислоти отримали при обробці диметилфосфінату натрію сульфідом натрію, а інгібітор на основі фосфористої кислоти та етаноламіну отримали при їх високотемпературній конденсації в присутності формальдегіду.

Встановлено, що модифікована сульфідом диметилфосфінова кислота та отримана із моноетаноламіну, формальдегіду та фосфористої кислоти нітрилоксетилен диметилфосфонова кислота є ефективним інгібітором осадковідкладення і не поступаються за ефективністю відомим фосфонатним реагентам.

Показано, що синтезовані сульфонатні та фосфонатні реагенти, які є ефективними інгібіторами накипутворення можна отримувати із доступних реагентів, що забезпечує значне зниження їх собівартості в порівнянні із відомими фосфонатними реагентами. Розроблені інгібітори, наряду з відомими інгібіторами забезпечують ефективну стабілізацію мінералізованих шахтних вод, що утворюються в процесі нафтогазовидобування, по відношенню до осадковідкладення.

Ключові слова: корозія, інгібітор, мінералізація води, ступінь захисту від корозії, стабілізаційний ефект.

Постановка проблеми. Не дивлячись на великий спектр існуючих інгібіторів осадковідкладень та корозії, проблема пошуку нових високоефективних реагентів залишається досить гострою. Пов'язано це з тим, що ряд ефективних інгібіторів є дорогими і застосування їх не рентабельне, інші недостатньо ефективні. Крім того, в промисловості, особливо у видобувній галузі, часто зустрічаються такі нестабільні щодо відкладення осадків середовища, в яких навіть найкращі інгібітори неефективні.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На сьогодні відомо багато результатів досліджень, присвячених розробці ефективних інгібіторів осадковідкладень. Дані реагенти широко використовуються у промисловості. Насамперед вони

досить широко використовуються у видобувній промисловості, металургії та енергетиці [1, с. 40].

Гостро стоїть проблема боротьби із осадковідкладеннями в шахтних та пластових водах у нафто- та газовидобуванні [2, с. 329–339, с. 457, 3 с. 251–257].

В теплообмінній апаратурі як альтернатива пом'якшенню води все ширше застосовуються реагенти для стабілізаційної обробки [4, с. 20–24].

Забезпечувати надійну роботу водоциркуляційних систем у промисловості та енергетиці можна шляхом попередньої фізико-хімічної обробки води для зниження її солемісту, або при використанні інгібіторів осадковідкладень [5, с. 998–1011]. У зв'язку з високою вартістю будівництва і забезпечення експлуатації станцій пом'якшення

та знесолення води, застосування ефективних інгібіторів осадковідкладень є більш перспективним. Враховуючи те, що відомі високоєфективні добавки є дороговартісними, а об'єми вод, які слід обробляти, є досить великими, то актуальним є пошук нових, доступних інгібіторів осадковідкладень [6, с. 55–56]. При цьому важливо, щоб розроблені інгібітори осадковідкладень були ефективними інгібіторами корозії металів [7].

Найбільш широко інгібітори корозії та осадковідкладень використовуються у водоциркуляційних системах охолодження та тепlopостачання [8, с. 25–42] та в технологіях газо- та нафтовидобування [9, с. 24–37].

На сьогодні добре вивчені інгібітори осадковідкладень на основі неорганічних полі- і метафосфатів, ефірів фосфорної кислоти, фосфонових та амінофосфонових кислот [10, с. 47–48, 11, с. 192].

Постановка завдання. Метою роботи було створення нових процесів отримання високоєфективних інгібіторів відкладення осадів та оцінка їх ефективності в різних середовищах в порівнянні із відомими реагентами.

Для вирішення поставленої наукової задачі було визначено основні завдання дослідження:

- 1) оцінити стабільність різних водних середовищ щодо осадковідкладень та їх корозійну активність щодо металів;
- 2) розробити ефективний метод синтезу фосфінатно-сульфатних інгібіторів осадковідкладень;
- 3) визначити ефективність розроблених інгібіторів щодо осадковідкладень в порівнянні з відомими реагентами.

Виклад основного матеріалу дослідження.

У роботі використані відомі та синтезовані реагенти. Серед відомих реагентів-інгібіторів накипоутворення та корозії були використані оксиди етилендифосфорова кислота (ОЕДФК) та нітрілтриметилфосфорова кислота (НТМФК) та їх натрієві солі. Крім них використовували синтезовану із пара форму та гіпофосфіту натрію натрієву сіль диметилфосфорова кислота (НДМФК), синтезовану із НДМФК та сульфату натрію натрієву сіль диметилсульфонатфосфінової кислоти (НДМСФН) та отриману із моноетаноламіну та фосфористої кислоти нітрилоксиетилдиметилфосфорова кислоту (НОЕДФК).

Як середовище використовували модельні розчини, водопровідну та артезіанську води, характеристики яких наведені в табл. 1. Реагенти застосовували в концентраціях: 0,1; 2; 5; 10; 20; 30; 35 мг/дм³.

Для оцінки ефективності інгібіторів осадковідкладення до проб водних розчинів об'ємом 100 см³ додавали задану концентрацію реагенту. В контрольні проби реагенти не додавали.

Проби розчинів витримували 6 годин у термостаті при температурі 95°C. Контроль проводили по зміні жорсткості розчину. Для цього визначали жорсткість вихідних розчинів перед нагріванням та після нагрівання.

Стабілізаційний ефект (СЕ, %) визначали за формулою [6, с. 56]:

$$CE = \left(1 - \frac{\Delta J_i}{\Delta J}\right) 100, \% \quad (1)$$

де ΔJ_i – різниця в жорсткості розчину до та після нагрівання при заданій концентрації інгібітора;

Таблиця 1

Характеристики водних середовищ використаних при визначенні ефективності інгібіторів осадковідкладень та корозії металів

Показник	Модельний розчин				Водопровідна вода	Артезіанська вода
	1	2	3	4		
Каламутність	0,5	0,6	0,5	0,8	0,7	0,1
pH	8,3	6,5	7,3	7,1	7,6	7,5
Жорсткість загальна, мг-екв/дм ³	39,1	241,2	318,0	490,4	4,1	5,3
Концентрація Ca ²⁺ , мг/дм ³	21,0	180,4	180,2	190,0	3,0	4,1
Лужність, мг-екв/дм ³	4,2	5,6	4,3	4,5	4,0	5,3
Концентрація Cl ⁻ , мг/дм ³	14875,0	44316,0	6396,0	51244,0	75,0	103,0
Концентрація SO ²⁻ ₄ , мг/дм ³	316,0	841,0	7969,0	16800,0	37,0	6,4
Концентрація Na ⁺ +K ⁺ мг/дм ³	8984,0	29809,0	28950,0	29554,0	54,0	75,0
Концентрація Fe загал., мг/дм ³	0,28	0,1	0,15	0,12	0,26	0,2
Мінералізація, Концентрація Ca ²⁺ , мг/дм ³	25059,0	73533,0	94585,0	115765,0	410,0	435,0

ΔJ – різниця в жорсткості розчину до та після нагрівання в контрольній пробі [12].

Для оцінки стабільності води щодо осадко-відкладень розчини № 1, № 2 та № 3, а також модельний розчин № 4, що містив 73 г/дм³ хлориду натрію, 21 г/дм³ сульфату магнію та 20 г/дм³ хлориду кальцію при лужності 4,5 мг-екв/дм³ нагрівали протягом 6 годин при 95⁰С. Воду після нагрівання охолоджували, освітлену при відстоюванні воду фільтрували через фільтр із синьою стрічкою та визначали залишкову жорсткість і лужність води. Результати наведено в таблиці 2.

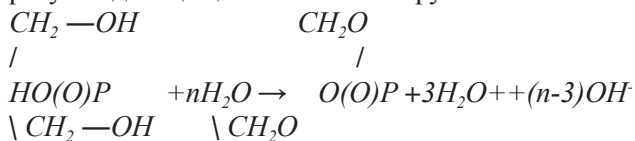
Так, модельні розчини, що близькі за складом до вод із свердловин нафтових родовищ, які мали лужність на рівні 4,0–4,5 мг-екв/дм³ при високих концентраціях кальцію (> 21 мг-екв/дм³), але при відносно невисоких концентраціях сульфатів (< 20 мг-екв/дм³) були схильні до осадко утворення за рахунок виділення карбонатних відкладень.

За короткий термін нагрівання розчинів у скляних стаканах випали у осад далеко не всі карбонати та сульфати кальцію. При більш тривалому використанні розчинів вони здатні виділяти значно більшу кількість осадів. Так, карбонатна жорсткість може знижуватись до значень 0,1–0,5 мг-екв/дм³, а залишкова концентрація гіпсу може знижуватись до 30–35 мг-екв/дм³ при початкових концентраціях 318–490 мг-екв/дм³.

Очевидно, що у цих випадках для стабілізаційної обробки води доцільно використовувати інгібітори осадковідкладень та інгібітори корозії металів.

Відомо, що карбонатні відклади утворюються при нагріванні розчинів, що містять гідрокарбонат кальцію в концентраціях 2–5 мг-екв/дм³. Тому ефективність розроблених інгібіторів щодо карбонатних відкладень можна було б оцінити за результатами отриманих артезіанській воді (рис. 1). Як видно з рисунку, відомі інгібітори (ОЕДФК та НТМФК) забезпечували високий рівень стабілізаційного ефекту при використанні у дозах 2–5 мг/дм³. Високою також була ефективність синтезованих інгі-

біторів ДМСФН та НОЕДФК. Дещо нижчою була ефективність диметиллофосфінової кислоти. Пояснити це можна тим, що вона може утворювати халатні сполуки лише в лужному середовищі за рахунок дисоціації метилольних груп.



Не дивлячись на те, що у цьому випадку утворюються 8-членні цикли, відстані між аніонними групами *O* у такі ж, як для ОЕДФК, тому ці комплекси є досить стійкими. Вони досить стійкі при взаємодії із сульфатом кальцію, тому НТМФК і подібні їй сполуки досить часто використовують при стабілізації розчинів сульфату кальцію. Разом з тим, такі сполуки ефективні при стабілізації розчинів карбонату кальцію.

Для оцінки впливу на ефективність інгібіторів осадковідкладення різного рівня мінералізації води було досліджено їх ефективність у 10%-му розчині хлориду натрію в артезіанській воді (рис. 2).

Як видно з рисунку, підвищення загального рівня мінералізації води, без зміни концентрацій іонів кальцію та гідрокарбонат аніонів, ефективність інгібіторів накопуютворення не змінилася.

При використанні інгібіторів для стабілізації модельного розчину № 1, в якому мінералізація сягала ~ 25 г/дм³, а жорсткість сягала 39,1 мг-екв/дм³, концентрація кальцію – 21 мг-екв/дм³, ефективність інгібіторів була досить високою (рис. 3).

Це пов'язано з тим, що в основному при нагріванні розчину без інгібіторів в осад випадав лише карбонат кальцію.

Концентрація сульфату кальцію лімітувалась вмістом сульфатів – 6,6 мг-екв/дм³. Це значно нижче межі розчинності сульфату кальцію. Тому, як і у разі використання артезіанської води та розчину хлориду натрію у артезіанській воді за високої концентрації іонів Ca^{2+} , головним фактором, що визначав схильність до осадко утворення була гідрокарбонатна лужність води, яка

Таблиця 2

Зміна жорсткості води при нагріванні за температури 95⁰С протягом 6 годин

№ пп	Розчин	Жорсткість води, Ж, мг-екв/дм ³		Лужність води, Л, мг-екв/дм ³		Зниження жорсткості, ΔJ , мг-екв/дм ³	
		Ж _{поч}	Ж _{кінь}	Л _{поч}	Л _{кінь}	ΔJ_k	ΔJ_z
1	№ 1	39,1	36,3	4,2	1,5	2,7	2,8
2	№ 2	241,2	237,0	5,6	1,7	3,9	4,2
3	№ 3	318,1	282,0	4,3	1,3	3,0	36,1
4	№ 4	490,4	440,1	4,5	1,4	3,1	50,3
5	Св. № 25	181,2	178,4	4,0	1,2	2,8	2,8

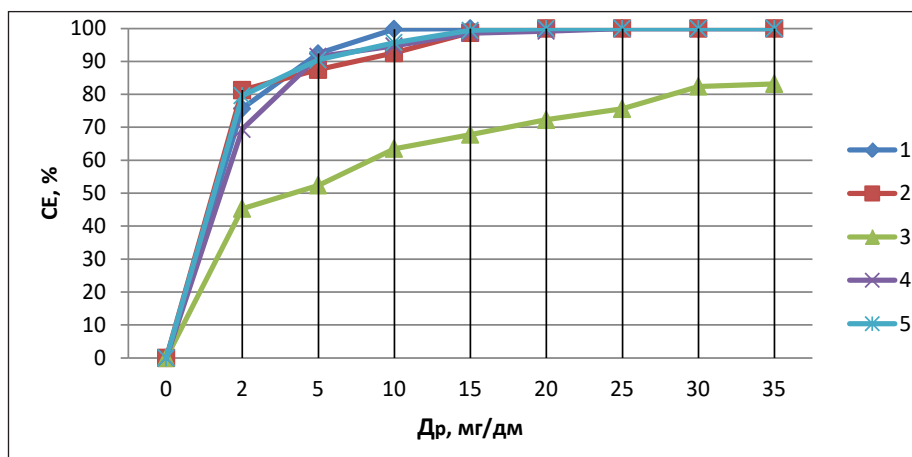


Рис. 1. Залежність стабілізаційного ефекту від дози інгібітора осадковідкладень в артезіанській воді при нагріванні протягом 6 годин при температурі 95°C при використанні ОЕДФК (1), НТМФК (2), ДМФК (3), ДМСФН (4), НОЕДФК (5)

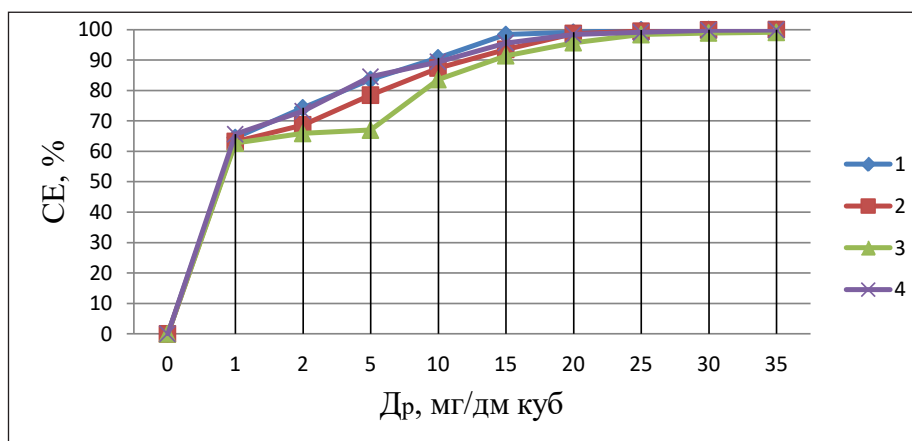


Рис. 2. Залежність стабілізаційного ефекту інгібіторів ОЕДФК (1), НТМФК (2), ДМСФН (3), НОЕДФК (4) від дози інгібіторів при нагріванні розчину хлористого натрію ($C_{NaCl} = 100$ г/дм³) в артезіанській воді ($J = 4,2$ мг-екв/дм³) при температурі 95°C

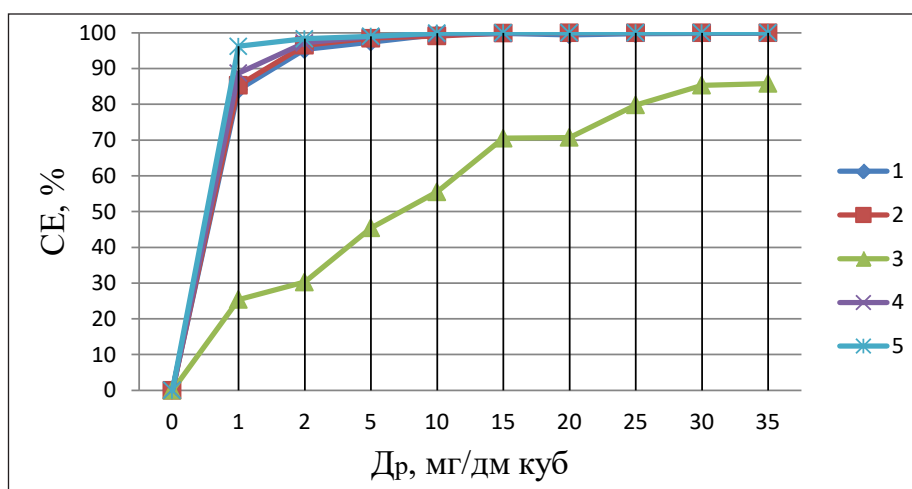


Рис. 3. Зміна стабілізаційного ефекту інгібіторів осадко відкладень в модельному розчині №1 із підвищенням дози інгібітора при нагріванні при температурі 95°C протягом 6-ти годин при використанні реагентів: ОЕДФК (1), НТМФК (2), ДМФК (3), ДМСФН (4), НОЕДФК (5)

для всіх трьох випадків (рис. 1, 2, 3) була на рівні 4,2–5,26 мг-екв/дм³.

Не дивлячись на високу концентрацію іонів кальцію в розчині № 2 (180 мг-екв/дм³), вміст сульфатів був занизьким (17,5 мг-екв/дм³) для того, щоб відбувалося виділення осаду гіпсу (рис. 4).

Зміна жорсткості була на рівні 4,2 мг-екв/дм³ при початковій гідрокарбонатній лужності 5,6 мг-екв/дм³. Тому ефективність фосфонатних та фосфінатних інгібіторів була досить високою.

Уже при концентрації інгібіторів 1 мг/дм³ стабілізаційний ефект сягав 45–59%. При 5 мг/дм³ стабілізаційний ефект для всіх інгібіторів перевищував 80%.

Моделльні розчини № 3 та № 4 характеризувались високими концентраціями сульфатів – 166 та 350 мг-екв/дм³ при концентрації кальцію відповідно 180 та 190 мг-екв/дм³. Це значно вищі концентрації від розчинності гіпсу ~ 30 мг-екв/дм³. В обох випадках (табл. 3 та рис. 5) ефективність інгібіторів була низькою при невисоких концентраціях інгібіторів.

ОЕДФК та ДМСФН у розчині № 3 забезпечували стабілізаційний ефект > 90% при концентраціях вищих 30 мг/дм³, а нітрилфосфонові кислоти при концентраціях > 20 мг/дм³. Дещо вищою була ефективність нітрилфосфонових кислот і в розчині № 4. Це пов'язано з тим, що сполуки мають специфічну структуру, що забезпечує ефективне їх комплексоутворення із кальцієм в сполуках сульфату кальцію.

Із приведених результатів видно, що розроблені інгібітори наряду з відомими інгібіторами забезпечують ефективну стабілізацію мінералізованих шахтних вод, що утворюються в процесі нафтовидобування, відносно осадковідкладення.

Таблиця 4

Вплив типу та дози інгібітора осадко відкладень на стабільність модельного розчину № 3 (Ж = 318 мг-екв/дм³) по відношенню до накипеутворення (t=95°C, τ=6 год.)

Реагент	Доза, мг/дм ³	Ж _к , мг-екв/дм ³	ΔЖ, мг-екв/дм ³	СЕ, %
-	0	280,0	38,0	-
ОЕДФК	2	285,0	33,0	13,2
	10	305,0	13,0	65,8
	20	312,0	6,0	84,2
	30	315,0	3,0	92,1
	50	318,0	0,0	100,0
НТМФК	2	290,0	28,0	26,3
	10	312,0	6,0	84,2
	20	314,0	4,0	90,8
	30	318,0	0,0	100,0
	50	318,0	0,0	100,0
ДМСФН	2	282,0	36,0	5,3
	10	310,0	8,0	78,5
	20	3102,0	6,0	84,2
	30	315,0	3,0	92,1
	50	316,0	2,0	94,7
НОЕДМФК	2	288,0	30,0	21,0
	10	313,0	5,0	86,8
	20	314,0	4,0	90,5
	30	317,0	1,0	97,4
	50	318,0	8,0	100,0

Висновки. В результаті проведених досліджень було вивчено процеси осадковідкладень у слабо- та високо мінералізованих водах.

Було показано, що стабільність води щодо відкладення осадків мало залежить від рівня мінералізації, а визначається головним чином концентрацією іонів кальцію та карбонатів або сульфатів. Відклади

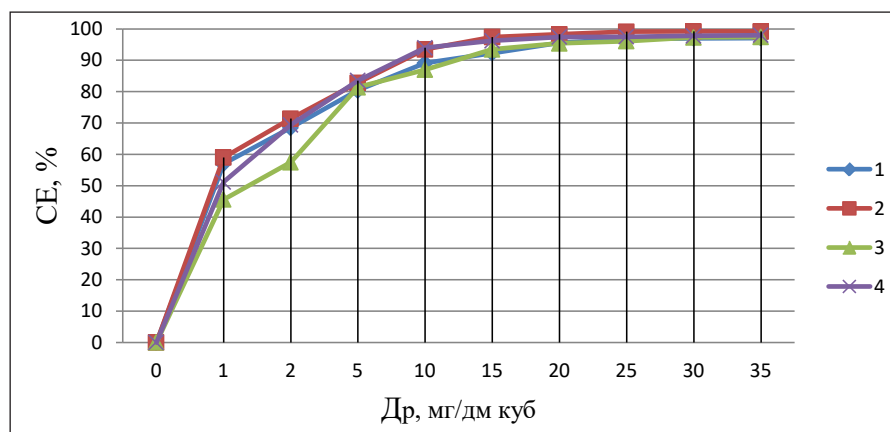


Рис. 4. Залежність стабілізаційного ефекту інгібіторів: ОЕДФК (1), НТМФК (2), ДМСФН (3), НОЕДМФК (4) при нагріванні в модельному розчині №2 протягом 6 годин при температурі 95°C

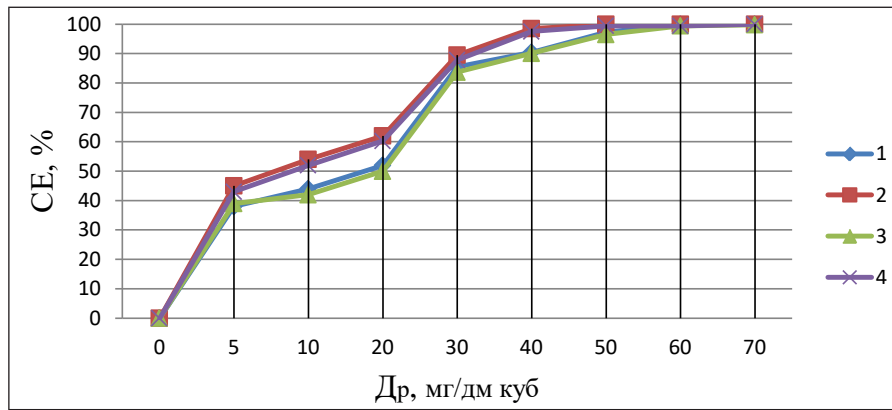


Рис. 5. Залежність стабілізаційного ефекту від дози та типу інгібітора осадко відкладення при нагріванні у модельному розчині № 4 при 95°C протягом 6 годин при використанні реагентів: ОЕДФК (1), НТМФК (2), ДМСФН (3), НОЕДМФК (4)

карбонату кальцію відбуваються при карбонатній лужності та жорсткості на рівні 3–4 мг-екв/дм³. Відклади гіпсу спостерігаються при концентраціях сульфату кальцію більше 30 мг-екв/дм³.

Інгібітор осадковідкладень на основі диметилфосфінової кислоти отримали при обробці диметилфосфіна натрію сульфідом натрію, а інгібітор на основі фосфористої кислоти та етаноламіну отримали при їх високотемпературній конденсації в присутності формальдегіду.

Було встановлено, що диметилсульфосфінат натрію забезпечував високу ефективність. Як інгібітор осадковідкладень при запобіганні відкладам карбонату кальцію не поступаються по ефективності відомому реагенту – оксиетилідендифосфоновій кислоті.

Нітрилоксиетилдиметилфосфонова кислота була ефективною при запобіганні відкладенням гіпсу і забезпечувала стабілізаційний ефект на рівні нітрилтриметилфосфонової кислоти.

Список літератури:

1. Потапов С. Предотвращение накипеобразования и коррозии в системах теплоснабжения при работе на жесткой недеаэрированной воде, стабилизированной композицией ККФ. Казань : Водочистка, 2005. № 6. С. 39–42.
2. Топільницький П.І. Технологія первинної переробки нафти і газу. Львів : Вид-во «Львівська політехніка», 2019. 468 с.
3. Топільницький П.І. Первинна переробка природних і нафтових газів та газоконденсатів : навч. посіб. Львів : Вид-во «Львівська політехніка», 2005. 260 с.
4. Михайловская Т.М. Ингибирование процессов солеотложения в системе водного отопления. Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2004. №2. С. 20–24.
5. Пилипенко А.Т., Вахнин И.Г., Максин В.И. Методы предотвращения накипеобразования при опреснении соленых вод. Химия и технология воды. 1991. № 11. С. 996–1013.
6. Рудковская Е.В., Омельчук Ю.А., Гомеля Н.Д. Разработка стабилизаторов накипеобразования для ресурсосберегающих водооборотных систем охлаждения. Збірник наукових праць СНУЯЄ та П. 2011. № 4 (40). С. 55–61.
7. Кузнецов Ю.И. Современное состояние теории ингибирования коррозии металлов. 2002. Т. 38. № 2. С. 122–131.
8. Гомеля М.Д., Радовенчик В.М., Шаблій Т.О. Сучасні методи кондиціонування та очистки води в промисловості. К. : Графіка. 2007. 168 с.
9. Елисов А.А. Методы борьбы с отложениями неорганических солей в оборудовании подготовки нефти. М. : ВНИИОЭНГ. 1988. 50 с.
10. Рудковская Е.В., Омельчук Ю.А., Гомеля Н.Д. Оценка эффективности стабилизаторов накипеобразования для ресурсосберегающих водооборотных систем охлаждения. Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2011. № 6. С. 47–51.
11. Шуриберко М.М., Гомеля М.Д., Шаблій Т.О. Дослідження та оцінка ефективності реагентів для стабілізаційної обробки води. Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: технічні науки. 2018. Т. 29 (68). № 1. С. 191–195.
12. Гомеля Н.Д., Шаблій Т.А., Трохименко А.Г. Новые ингибиторы коррозии и отложения осадков для систем водоциркуляции. Химия и технология воды. 2017. Т. 39. № 2 (256). С. 169–177.

Gomelya M.D., Stepova O.V., Kamaev V.S. DEVELOPMENT OF DEPOSIT INHIBITORS IN WATERS WITH HIGH MINERALIZATION

As a result of the studies, sedimentation processes in low- and highly mineralized waters have been studied. It is shown in the paper that the stability of water with respect to sediment deposition depends little on the level of mineralization, but is determined mainly by the concentration of calcium ions and carbonates or sulfates.

It has been shown that the stability of the mine water of oil production with respect to sediments at relatively high concentrations of calcium and magnesium ions mainly depends on the concentration of hydrogen carbonates at concentrations of sulfates up to 30 mg-eq / dm³ and at higher concentrations of sulfates is the main process of scale formation. Studies have been conducted to synthesize and evaluate the effectiveness of sedimentation inhibitors in waters with different levels of mineralization.

A precipitate of dimethylolphosphinic acid-based sediment inhibitor was obtained by treatment with sodium dimethyl phosphine phosphate, and a phosphoric acid-ethanolamine-based inhibitor was obtained by high-temperature condensation in the presence of formaldehyde. Sulphite-modified dimethylphosphinic acid and monoethanolamine, formaldehyde and phosphoric acid nitriloxyethylene dimethylenephosphonic acid have been found to be effective inhibitors of sedimentation and are not inferior to the known phosphonate reagents.

It is shown that the synthesized sulfonate and phosphonate reagents, which are effective inhibitors of scale formation, can be obtained from the available reagents, which significantly reduces their cost compared to known phosphonate reagents. Developed inhibitors, along with known inhibitors, provide effective stabilization of mineralized mine water formed in the process of oil and gas production with respect to sedimentation.

Key words: *corrosion, inhibitor, water mineralization, degree of corrosion protection, stabilization effect.*