

Ингибиторы солеотложения на основе фосфатов этилендиамина и наночастиц

N.N. Xəlilov

НИПИнефтегаз

Ключевые слова: ингибитор солеотложения, этилендиамин, ортофосфорная кислота, наночастица, защитный эффект.

DOI.10.37474/0365-8554/2021-9-37-41

e-mail: nurlan.xalilov1@gmail.com

Etilendiamin fosfatlar və nanohissəciklər əsasında düzçökmə inhibitorları

N.N. Xəlilov

"Neftqazəlmətdəqiqatlayihə" İnstitutu

Açar sözlər: düzçökmə inhibitoru, etilendiamin, ortofosfat turşusu, nanohissəcik, müdafiə effekti.

Etilendiamin dihidrofosfatın, bisetilendiamin monohidrofosfatın və trisetilendiamin fosfatın 60 %-li ortofosfat turşusu ilə 35–40 °C temperaturda, müvafiq olaraq reagentlərin müxtəlif mol nisbətərində qarşılıqlı təsiri nəticəsində mineral düz çöküntülərinin inhibitorunun alınma üsulu işlənmişdir. Bundan sonra alınan ammonium fosfatları 25 °C-yə qədər soyudulur və nanohissəcik əlavə edildikdən sonra 10 %-li məhlul alınana qədər durulaşdırılır.

Alınmış nanotərkibli inhibitorları 15, 20, 25 mq/l sərfiyat ilə sulfat və karbonatlı su məhlullarına əlavə edildikdə yüksək müdafiə effekti (80 %-dən yuxarı) yaranır. 25 mq/l sərfi ilə inhibitorların məhlullara əlavə edilməsi zamanı maksimum müdafiə effekti (90 %-dən yuxarı) müşahidə olunur.

Scale inhibitors on phosphats of ethylene-diamine and nanoparticles

N.N. Khalilov

"Oil-Gas Scientific Research Project" Institute

Keywords: scale inhibitor, ethylene-diamine, ortho-phosphoric acid, nanoparticle, protection effect.

A method of obtaining of inhibitor of mineral salts sedimentation, including interrelation of dihydrogen-phosphat of ethylene-diamine, monohydrate-phosphate of bysethylene-diamine and phosphate trysethylene-diamine with 60 % of ortho-phosphoric acid in 35–40 °C temperature and various mole ratio of reagents has been developed. Afterwards, obtained ammonium phosphats are cooled down to 25 °C, after adding nanoparticle is diluted with water to the formation of 10 % solution.

While delivering obtained nano-containing inhibitors to the sulphate and carbonate solutions with the charges of 15, 20, 25 mg/l, they show high – more than 80 % protection effect. The maximum protection effect (more than 90 %) is observed while adding inhibitors into the solutions with 25 mg/l charge.

В настоящее время практически нет ни одной значимой нефтяной провинции в мире, где добыча и переработка нефти не сопровождалась бы отложением солей [1]. Обычно солеотложение при нефтедобыче представляет собой процесс массовой кристаллизации из перенасыщенных растворов при сложных гидро- и термодинамических условиях в присутствии нефтяных компонентов, газовой фазы и механических примесей. В нефтепромысловой практике, солевые отложения, как правило, представляют собой сложные многокомпонентные образования и не являются мономинеральными. Концентрируясь на границе раздела фаз, соли повышают стабильность водонефтяных эмульсий, увеличивая затраты на подготовку товарной нефти. Все это влияет на интенсивность накопления, характер и свойства осадков. Затраты на предотвращение и устранение последствий солеотложений в нефтяной промышленности во всем мире оцениваются в десятки миллиардов долларов [1, 2].

В целях увеличения срока службы нефтепромыслового оборудования для каждого объекта необходимо проводить индивидуальный подбор реагентов, разрабатывать оптимальную технологию применения и режим дозирования.

Наиболее эффективным средством борьбы с солеотложением является применение ингибиторов. Они предназначены для предотвращения образования минеральных отложений различного состава на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования, трубопроводов, систем сбора и транспортировки обводненной нефти, систем поддержания пластового давления и утилизации сточных вод, а также для защиты скважин и глубинного оборудования.

В основе механизма действия ингибиторов солеотложения лежат адсорбционные процессы. Адсорбируясь на зародышевых центрах солевого соединения, ингибиторы подавляют рост кристалла, видоизменяют его форму и размеры, препятствуют прилипанию друг к другу, а также ухудшают адгезию кристалла к металлическим поверхностям [3]. Большинство химических процессов нефтепереработки и нефтехимии основаны на реакциях разрыва связей между атомами в молекулах, образования новых и изменениях структуры соединения.

Нанотехнологии успешно нашли применение во многих сферах жизни, тем самым рассматриваясь как современный способ создания продуктов, что приводит к высокой эффективности использования. Применение нанотехнологий в нефтеперерабатывающей промышленности позволяет добиться особых успехов в выведении на качественно новый уровень переработки и нефтехимии. Благодаря своим преимуществам нанотехнологии и наноматериалы, даже несмотря на еще неполную изученность, не могли не найти применения в нефтяной отрасли.

В настоящее время количество ингибиторов солеотложения велико. Фосфорные соединения – органические фосфатные эфиры, органические фосфонаты и аминокислоты, неорганические полифосфаты, а также органические полимеры являются основными ингибиторами солеотложения и сводят к минимуму осаждение солевых отложений посредством сочетания диспергирования кристаллов и стабилизации отложений [4, 5]. Оптимальный выбор ингибитора для защиты стального оборудования от солеотложений и коррозии в настоящее время актуальная задача [6, 7].

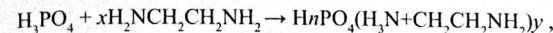
Целью работы является получение наносодержащих ингибиторов солеотложения на основе фосфатов этилендиамина, а также исследование их ингибирующих свойств солеотложения в модели пластовой воды. Ранее нами получены и исследованы ингибиторы солеотложения без наночастиц [8].

Основной задачей работы является разработка безотходного способа получения наносодержащих ингибиторов отложения солей, получение целевого продукта более простым путем, который будет способствовать повышению эффективности защиты водооборотных систем предприятия, нефтепромыслового оборудования и трубопроводов от минеральных отложений, расширению сырьевой базы. Наносодержащие композиции, используемые как действующие вещества ингибиторов солеотложения для предотвращения образования солей в технологических процессах добычи нефти являются более эффективными [9]. Основные преимущества применения нанотехнологий в качестве ингибитора солеотложения основаны на воздействии большей поверхности, что снижает склонность к неблагоприятным и побочным реакциям.

Технический результат работы, который выражается в безотходной технологии получения наносодержащих ингибиторов отложений минеральных солей достигается способом, включающим взаимодействие аминокислотсодержащего соединения с 60 %-ной ортофосфорной кислотой. В качестве аминокислотсодержащего соединения по отдельности используют дигидрофосфат этилендиамина, моногидрофосфат бисэтилендиамина, а также фосфат трисэтилендиамина, и взаимодействие осуществляют при температуре 35–40 °С при различном мольном соотношении реагентов и наночастиц. Затем полученные фосфаты охлаждают до 20 °С и разбавляют водой до образования 10 %-ного раствора.

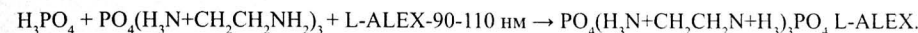
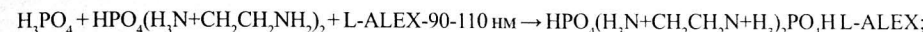
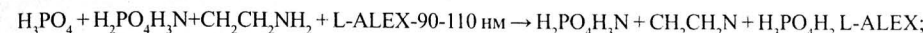
Дигидрофосфат этилендиамина, моногидрофосфат бисэтилендиамина и фосфат трисэтилендиамина получают взаимодействием этилендиамина с 60 %-ной ортофосфорной кислотой при мольном соотношении, соответственно, 1:1, 2:1 и 3:1. Перед тем как провести реакцию в систему подается вода при мольном соотношении этилендиамин: вода = 1:5.0. Водный раствор этилендиамина подогревается до температуры 35–40 °С. При вращении мешалки ортофосфорная кислота через делительную воронку по каплям подается в этилендиамин. Ортофосфорная кислота полностью

вводится в колбу и реакция продолжается в течение 2-х ч. при температуре 35–40 °С. В течение этого времени образуется соединение фосфат этилендиамина в виде сиропа. Общую реакционную схему синтеза фосфатов этилендиамина можно представить следующим образом:



где $x = 1-3$, $y = 1-3$, $n = 0-2$.

В сиропобразное соединение дигидрофосфат этилендиамина, моногидрофосфат бисэтилендиамина и фосфата трисэтилендиамина через делительную воронку по каплям подается 60 %-ная ортофосфорная кислота, при мольном соотношении 1:1. При этом вращение мешалки продолжается, и температура поддерживается в интервале 35–40 °С. После полной подачи ортофосфорной кислоты в колбу реакция проводится еще 1 ч. По мере протекания реакции масса в колбе становится густой. После окончания реакции образующиеся фосфаты охлаждают до 20 °С, при этом появляются белые кристаллы с желтым оттенком. К полученным веществам по теоретическим расчетам подают воду и образуют 10 %-ный водный раствор. Реакционные схемы получения дигидрофосфата этилендиамина, моногидрофосфата бисэтилендиамина и дифосфата трисэтилендиамина с добавлением наночастиц приведены ниже. При приготовлении наносодержащих ингибиторов солеотложения были использованы алюминиевые наночастицы с маркой L-ALEX 90-110 нм.



Результаты приготовления водных растворов ингибиторов солеотложений на основе этилендиамина, ортофосфорной кислоты и наночастицы приведены в табл. 1.

Испытания защитной эффективности приготовленных ингибиторов по предотвращению отложений сульфата кальция и карбоната кальция проведены в модели пластовой воды:

для CaSO ₄		для CaCO ₃	
CaCl ₂	13.6 г/дм ³	CaCl ₂	2.92 г/дм ³
MgCl ₂ ·6H ₂ O	1.24 г/дм ³	MgCl ₂ ·6H ₂ O	4.26 г/дм ³
Na ₂ SO ₄	13.0 г/дм ³	Na ₂ SO ₄	2.4 г/дм ³
NaCl	18.8 г/дм ³	NaCl	40.6 г/дм ³

Таблица 1

Ингибитор	Мольное соотношение веществ, входящих в состав ингибитора		
	Азотсодержащее соединение	Ортофосфорная кислота	Вода
Этилендиамин + ортофосфорная кислота + вода	0.12	0.12	0.6
Дигидрофосфат этилендиамина + ортофосфорная кислота + L-ALEX + вода	0.12	0.12	15.357
Этилендиамин + ортофосфорная кислота + вода	0.24	0.12	1.2
Моногидрофосфат бисэтилендиамина + ортофосфорная кислота + L-ALEX + вода	0.12	0.12	18.963
Этилендиамин + ортофосфорная кислота + вода	0.36	0.12	1.8
Фосфат трисэтилендиамина + ортофосфорная кислота + L-ALEX + вода	0.12	0.12	22.569

По методике предыдущих испытаний после подачи ингибитора в модель пластовых вод пробы с ингибитором и без него – “холостая” проба содержится в термостате при температуре 75 °С в течение 4 ч [10]. После охлаждения отфильтровывается выпавший осадок. Остаточное содержание

в растворе катионов кальция определялось трилометрическим титрованием. Эффективность ингибирования Э рассчитывалась по формуле:

$$\mathcal{E} = (C_n - C_x) 100 / (C_0 - C_x), \%$$

где C_n , C_x , C_0 – содержание ионов кальция в пробе с ингибитором после термостатирования, в “холостой” пробе и в исходном растворе, мг/л.

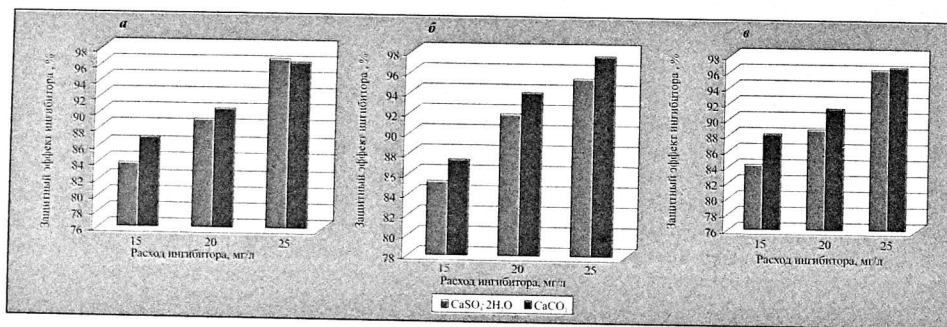
Результаты испытаний по определению защитного эффекта полученных ингибиторов отложений солей приведены в табл. 2.

Таблица 2

Ингибитор	Расход ингибитора, мг/л	Защитный эффект ингибитора, %	
		CaSO ₄ · 2H ₂ O	CaCO ₃
Дигидрофосфат этилендиамина с наночастицей	15	83.7	86.8
	20	89.2	90.3
	25	96.5	96.2
Моногидрофосфат бисэтилендиамина с наночастицей	15	85.1	87.2
	20	91.6	93.8
	25	95.2	97.4
Дифосфат трисэтилендиамина с наночастицей	15	84.1	88.0
	20	88.5	91.2
	25	96.2	96.5

Из табл. 2 видно, что при подаче ингибиторов солей в сульфатный и карбонатный растворы с расходами 15, 20, 25 мг/л, они проявляют высокий защитный эффект – более 80 %. Максимальный защитный эффект наблюдается при введении ингибитора в сульфатный и карбонатный растворы с расходом 25 мг/л. В этих случаях защитный эффект ингибиторов, как видно из таблицы, превышает 95 %.

Результаты определения защитного эффекта ингибитора отложений солей, производных этилендиамина с ортофосфорной кислотой и наночастицей отражены на рисунке.



Определение защитного эффекта ингибитора отложений солей дигидрофосфат этилендиамина (а), моногидрофосфат бисэтилендиамина (б) и дифосфат трисэтилендиамина (в) с наночастицей от расхода ингибитора

Таким образом, разработаны способы получения ингибитора отложений минеральных солей, включающие взаимодействие дигидрофосфат этилендиамина, моногидрофосфат бисэтилендиамина и фосфат трисэтилендиамина по отдельности с 60 %-ной ортофосфорной кислотой и алюминиевой наночастицей при температуре 35–40 °С, в различных мольных соотношениях реагентов. После чего полученные композиционные ингибиторы охлаждают до 20 °С, и разбавляют водой до образования 10 %-ного раствора.

При подаче разработанных ингибиторов в сульфатный и карбонатный растворы с расходами 15, 20, 25 мг/л, они проявляют высокий защитный эффект – более 80 %. Максимальный защитный эффект (более 95 %) наблюдается при введении ингибитора в растворы с расходом 25 мг/л.

Список литературы

1. *Fighting Scale: Removal and Prevention* / M. Crabtree, D. Eslinger, P. Fletcher, M. Miller, A. Johnson, G. King // Oilfield Rev, 1999, v. 11, № 3, pp. 30-45.
2. Мухамадиев А. Нефтепромысловая химия: кто выживет? // Нефтегазовая вертикаль, 2009, № 10, с. 44-47.
3. Глуценко В.Н., Денисова А.В., Силин М.А., Пташко О.А. Ингибиторная защита нефтепромыслового оборудования от коррозии и солеотложения. – Уфа: Китап, 2013, 592 с.
4. *Study of Calcium Carbonate Growth: The Influence of Scale Inhibitors* // Corrosion-NACE 37, no.2 (1981): 76-81.
5. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. – М.: Химия, 1988, 544 с.
6. Чаусов Ф.Ф. Эффективность фосфонатоцинкатных ингибиторов солеотложений и коррозии. Сравнительные лабораторные исследования // Экология и промышленность России, 2008, № 9, с. 28-33.
7. Чаусов Ф.Ф. Сравнение эффективности защиты стали от коррозии и солеотложений различными ингибиторами // Новости теплоснабжения, 2008, № 9, с. 40-45.
8. Khalilov N. Ethylenediamine phosphate containing scale inhibitors // International conference on actual problems of chemical engineering, dedicate to the 100 th anniversary of the Azerbaijan State Oil and Industry University, 2020, Baku, Azerbaijan, p. 140-143.
9. <https://cyberleninka.ru/article/n/nanomaterialy-i-nanotehnologii-v-neftepererabotke>.
10. Бикчантаева Н.В., Монахова Н.В., Аleshкина И.В. Исследование свойств нового ингибитора солеотложения СНПХ-5312 (марок С и Т) // Нефтяное хозяйство, 2000, № 11, с. 39-40.

References

1. *Fighting Scale: Removal and Prevention* / M. Crabtree, D. Eslinger, P. Fletcher, M. Miller, A. Johnson, G. King // Oilfield Rev, 1999, vol. 11, No 3, pp. 30-45.
2. Mukhamadiev A. Neftepromyslovaya khimiya: kto vyzhivet? // Neftegazovaya vertikal', 2009, No 10, s. 44-47.
3. Glushchenko V.N., Denisova A.V., Silin M.A., Ptashko O.A. Ingibitornaya zashchita neftepromyslovogo oborudovaniya ot korrozii i soletozheniya. – Ufa: Kitap, 2013, 592 s.
4. *Study of Calcium Carbonate Growth: The Influence of Scale Inhibitors* // Corrosion-NACE 37, No 2 (1981), pp. 76-81.
5. Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I. Kompleksy i kompleksony metallov. – M.: Khimiya, 1988, 544 s.
6. Chausov F.F. Effektivnost' fosfonatotsinkatnykh ingibitorov soletozheniy i korrozii. Sravnitel'nye laboratornye issledovaniya // Ekologiya i promyshlennost' Rossii, 2008, No 9, s. 28-33.
7. Chausov F.F. Sravnenie effektivnosti zashchity stali ot korrozii i soletozheniy razlichnymi ingibitorami // Novosti teplosnabzheniya, 2008, No 9, s. 40-45.
8. Khalilov N. Ethylenediamine phosphate containing scale inhibitors // International conference on actual problems of chemical engineering, dedicated to the 100th anniversary of the Azerbaijan State Oil and Industry University, 2020, Baku, Azerbaijan, pp. 140-143.
9. <https://cyberleninka.ru/article/n/nanomaterialy-i-nanotehnologii-v-neftepererabotke>.
10. Bikchantaeva N.V., Monakhova N.V., Aleshkina I.V. Issledovaniye svoystv novogo ingibitora soletozheniy SNP-KH-5312 (marok S i T) // Neftyanoe khozaistvo, 2000, No 11, s. 39-40.