



НАНОСОДЕРЖАЩИЕ ИНГИБИТОРЫ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЭТАНОЛАММОНИЙФОСФАТОВ

Э. Г. Шахбазов¹, Х. И. Гасанов², Н. Н. Халилов^{*2}

¹Институт систем управления, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; ²НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Inhibitor for nitrogen-containing hardness deposition based on ethanolammonium phosphates

E. G. Shakhbazov¹, Kh. I. Hasanov², N. N. Khalilov^{*2}

¹Institute of Control Systems, ANAS, Baku, Azerbaijan; ²«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan

ABSTRACT

The inhibitors based on nano-containing compositions (NCC) have been developed for hardness deposition. A method for developing an inhibitor for saline deposits involves the interaction of amino alcohols with orthophosphoric acid by adding nanoparticles and further diluting them with water to form a 2% solution. It was found out that the inhibitors developed by NSC for saline deposits at a flow rate of 20-30 mg/l are highly effective for controlling the deposits of calcium and magnesium sulfate in the produced water model. The controlling effect of inhibition in these cases is 86.3-99.4%.

KEYWORDS

Inhibitor;
Amino-containing compound;
Orthophosphoric acid;
Hardness deposition;
Nanoparticles.

© 2022 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

В процессах нефтедобычи и нефтепереработке осложняющим фактором является образование сложных солевых осадков в призабойной зоне пласта, в оборудовании скважин, а также в системах сбора, транспорта и подготовки нефти. По преимущественному содержанию в отложениях неорганических солей определенного вида выделяются две группы солей: карбонатные и сульфатные. Самым распространенным видом отложений неорганических солей являются осадки, содержащие в основном сульфаты и карбонаты кальция и магния. При определенных условиях каждая молекула сульфата кальция связывает две молекулы воды, в результате чего образуются кристаллы гипса. В составе отложений в виде примесей присутствуют окислы железа и кремнезема, наличие которых объясняется коррозией оборудования и выносом песчинок жидкостью в процессе эксплуатации скважины. Образование осадков приводит к порче дорогостоящего оборудования, трудоемким ремонтным работам. Устранение образования солевых отложений ежегодно обходится производству в виде потерянной продукции.

Наиболее эффективным средством борьбы с солеотложением является применение наносодержащих ингибиторов [1, 2]. В основе механизма действия ингибиторов солеотложения лежат адсорбционные процессы. Адсорбируясь на зародышевых центрах солевого соединения, ингибиторы подавляют рост кристалла, видоизме-

няют его форму и размеры, препятствуют прилипанию друг к другу, а также ухудшают адгезию кристалла к металлическим поверхностям [3].

Ингибиторы на основе азотсодержащих соединений являются более широко распространенными. Защитный эффект проявляют алифатические амины и их соли, аминоспирты, аминокислоты, азометины, анилины, гидразиды, имиды, акрилонитрилы, имины, азотсодержащие пятичленные и шестичленные гетероциклы [4]. Большинство ингибиторов солеобразования являются фосфорными соединениями: органическими фосфатными эфирами, органическими фосфонатами, органическими аминофосфатами, неорганическими полифосфатами и органическими полимерами. Эти химические соединения сводят к минимуму осаждение солевых отложений посредством сочетания диспергирования кристаллов и стабилизации отложений [5, 6]. Оптимальный выбор ингибитора для защиты стального оборудования от солеотложений и коррозии в настоящее время актуальная задача [7, 8].

Целью настоящей работы является получение реагентов на основе ортофосфорной кислоты и аминоспиртов, с добавлением алюминиевой наночастицы, а также исследование их в качестве ингибиторов солеотложения.

Основные вопросы, рассматриваемые в работе, является разработка ингибитора отложений минеральных солей безотходным способом более простым путем, повышение эффективности защиты нефтепромышленного оборудования и трубопроводов от минеральных отложений.

Разработаны ингибиторы отложений минераль-

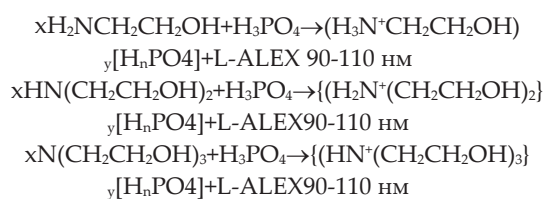
*E-mail: nurlan.xalilov1@gmail.com

<http://dx.doi.org/10.5510/OGP20220200676>

ных солей, с добавлением наночастицы работающие в минерализованных средах. Способ получения ингибитора отложений минеральных солей, включающий взаимодействие аминоксодержащего соединения с 85%-ной ортофосфорной кислотой, где в качестве аминоксодержащего соединения используют моно, ди и триэтанолламины. Взаимодействие реагентов осуществляют при температуре 60-65 °С, мольном соотношении аминоксодержащих соединений и 85%-ной ортофосфорной кислоты соответственно равном (1-3):1. После чего полученные моно, ди- и триэтанолламиний фосфаты охлаждают до 20-25 °С, и разбавляют водой до образования 2%-ного раствора, после чего добавляют 0.005% алюминиевую наночастицу марки «L-ALEX 90-110нм».

Ингибиторы отложений минеральных солей получают по одностадийной реакционной схеме, и полученные химические соединения разбавляются водой. В процессе получения ингибиторов отложений минеральных солей отходы не образуются и поэтому загрязнение окружающей среды не происходит.

Для получения ингибиторов солей отложений в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и делительной воронкой, по отдельности помещают 1-3 моля (моно-, ди-, три-) этаноламины. Колба с содержимым подогревается до 60-65 °С, включается механическая мешалка и через делительную воронку по каплям подается ортофосфорная кислота в количестве 1 моля. После полной подачи рассчитанной ортофосфорной кислоты при указанной температуре и вращением мешалки реакция продолжается еще 2 часа. Продукты синтеза этаноламмонийфосфаты охлаждаются до 20-25 °С, затем добавляют алюминиевую наночастицу и разбавляют водой до образования 2%-ного раствора. Схемы реакции получения НСК этаноламмонийфосфатов приведены ниже:



в реакционных схемах $x = 1 - 3$, $y = 1 - 3$, $n = 0 - 2$.

Полученные путем синтеза этаноламмонийфосфаты являются прозрачными жидкостями темно-желтого цвета.

Испытания по определению защитного эффекта НСК приготовленных ингибиторов отложений минеральных солей были проведены в модели пластовых вод для предотвращения отложений сульфата кальция и магния. Для моделирования образования отложений использованы нижеследующие соединения.

CaCl ₂	13.6 г/дм ³
MgCl ₂ ·6 H ₂ O	1.24 г/дм ³
Na ₂ SO ₄	13.0 г/дм ³
NaCl	18.8 г/дм ³

По методике испытаний [9] после подачи ингибитора в модель пластовых вод пробы с ингибитором НСК и без него - «холодная» проба, держится в термостате при температуре 80 °С в течение 5 часов. После охлаждения пробы отфильтровывался выпавший осадок. Остаточное содержание в растворе катионов кальция и магния определялось трилонометрическим титрованием. Эффективность ингибирования (Э, %) рассчитывалась по формуле:

$$\text{Э} = (C_u - C_x) \cdot 100 / (C_0 - C_x), \%$$

где C_u - содержание ионов кальция и магния в пробе с ингибитором после термостатирования, мг/л; C_x - содержание ионов кальция и магния в «холодной» пробе, мг/л; C_0 - содержание ионов кальция и магния в исходном растворе, мг/л.

Результаты испытаний по определению защитного эффекта отложений минеральных солей полученных ингибиторов с НСК и без него приведены в таблицах 1 и 2.

Из таблицы видно, что разработанные НСК ингибиторы отложений минеральных солей при расходе 20-30 мг/л проявляют высокую эффективность для предотвращения отложений сульфата кальция и магния в модели пластовых вод. Защитный эффект ингибирования в этих случаях составляет 86.3-99.4%. Как известно, ингибитор рекомендуют к опытно-промышленным испытаниям, если при лабораторных испытаниях защитный эффект ингибирования составляет 75-90% при концентрации ингибитора 5-30 мг/л [10]. С увеличением концентрации НСК ингибитора от 20 мг/л до 30 мг/л эффективность ингибирования повышается. Из таблицы выясняется, что увеличение количества НСК благоприятствует эффективности ингибирования отложений.

Результаты определения защитного эффекта ингибитора отложений солей производны этаноламмонийфосфатов с НСК и без него отражено на рисунках 1-6.

Таким образом, разработаны НСК ингибиторы отложений минеральных солей. Способ получения ингибитора отложений минеральных солей, включает взаимодействие аминоксодержащего соединения ортофосфорной кислотой с образованием этаноламмоний фосфатов и алюминиевой наночастицы и в дальнейшем их разбавления водой до образования 2%-ного раствора. Композиция, содержащая наночастицы получена на основе аминоксодержащих и ортофосфорной кислоты при мольном соотношении, соответственно, равном (1-3):1.

Установлено, что разработанные наноконпозиции для отложений минеральных солей при расходе 20-30 мг/л проявляют высокую эффективность для предотвращения отложений минеральных солей в пластовых водах. Защитный эффект ингибирования в этих случаях составляет 86.3-99.4 %.

Выводы

На основе аминоксодержащих, ортофосфорной кислоты и различных наночастиц получены наносодержащие композиции ингибиторы солей отложений, среди которых более активным является алюминиевая наносодержащая композиция.

Проведенные исследования показали, что наносодержащие композиции при расходе 20-30 мг/л проявляют максимальные ингибирующие свойства солей отложений.

Таблица 1

Результаты испытаний защитного эффекта ингибиторов без НСК

№	Ингибитор	Мольное соотношение веществ, входящие в состав ингибитора			Расход ингибитора мг/л	Защитный эффект ингибитора, %		
		Аминосодержащее соединение	Ортофосфорная кислота	Вода				
1	Моноэтанол-аммонийфосфат	0.1	0.1	43.37	20	66.3		
					25	75.6		
					30	78.3		
2		Моноэтанол-аммонийфосфат	0.2	0.1	59.98	20	68.4	
						25	76.7	
						30	78.6	
3			Моноэтанол-аммонийфосфат	0.3	0.1	76.59	20	69.6
							25	77.2
							30	78.8
4	Диэтанол-аммонийфосфат			0.1	0.1	55.35	20	66.5
							25	75.8
							30	78.8
5		Диэтанол-аммонийфосфат		0.2	0.1	83.95	20	69.1
							25	77.3
							30	79.0
6			Диэтанол-аммонийфосфат	0.3	0.1	112.55	20	69.7
							25	77.7
							30	79.2
7	Триэтанол-аммонийфосфат			0.1	0.1	67.33	20	66.8
							25	76.5
							30	79.1
8		Триэтанол-аммонийфосфат		0.2	0.1	107.91	20	69.2
							25	76.7
							30	79.3
9			Триэтанол-аммонийфосфат	0.3	0.1	148.49	20	69.7
							25	76.8
							30	79.4

Таблица 2

Результаты испытаний защитного эффекта ингибиторов с НСК

№	Ингибитор	Мольное соотношение веществ, входящие в состав ингибитора			Расход ингибитора мг/л	Защитный эффект ингибитора, %		
		Аминосодержащее соединение	Ортофосфорная кислота	Вода				
1	Моноэтанол-аммонийфосфат +алюминиевая наночастица	0.1+0.005% Al(90-110 нм)	0.1	43.37	20	86.3		
					25	95.6		
					30	98.3		
2		Моноэтанол-аммонийфосфат +алюминиевая наночастица	0.2+0.005% Al(90-110 нм)	0.1	59.98	20	88.4	
						25	96.7	
						30	98.6	
3			Моноэтанол-аммонийфосфат +алюминиевая наночастица	0.3+0.005% Al(90-110 нм)	0.1	76.59	20	89.6
							25	97.4
							30	98.8
4	Диэтанол-аммоний фосфат +алюминиевая наночастица			0.1+0.005% Al(90-110 нм)	0.1	55.35	20	86.5
							25	95.8
							30	98.8
5		Диэтанол-аммоний фосфат +алюминиевая наночастица		0.2+0.005% Al(90-110 нм)	0.1	83.95	20	89.1
							25	97.3
							30	99.0
6			Диэтанол-аммоний фосфат +алюминиевая наночастица	0.3+0.005% Al(90-110 нм)	0.1	112.55	20	89.7
							25	97.7
							30	99.2
7	Триэтанол-аммонийфосфат +алюминиевая наночастица			0.1+0.005% Al(90-110 нм)	0.1	67.33	20	86.8
							25	96.5
							30	99.1
8		Триэтанол-аммонийфосфат +алюминиевая наночастица		0.2+0.005% Al(90-110 нм)	0.1	107.91	20	89.2
							25	96.6
							30	99.3
9			Триэтанол-аммонийфосфат +алюминиевая наночастица	0.3+0.005% Al(90-110 нм)	0.1	148.49	20	89.7
							25	96.8
							30	99.4

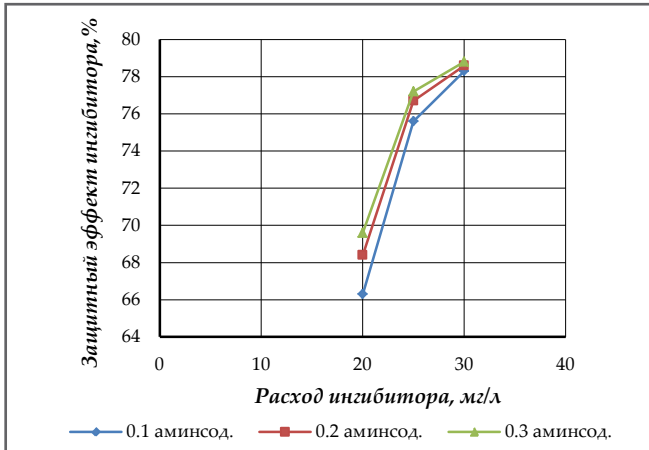


Рис.1. Защитный эффект ингибитора отложений солей моноэтаноламмонийфосфата без НСК

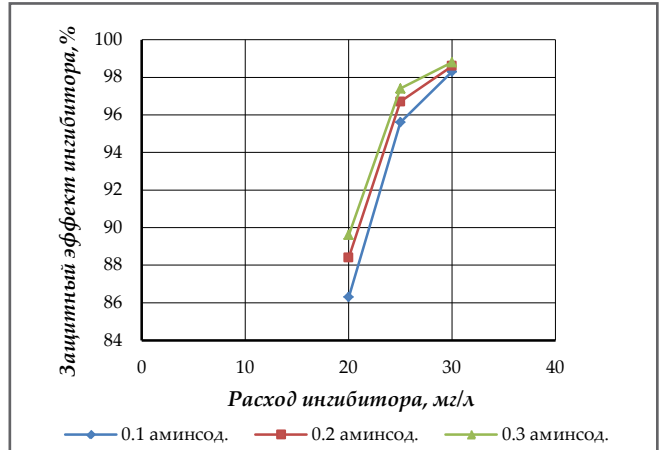


Рис.2. Защитный эффект ингибитора отложений солей моноэтаноламмонийфосфата с НСК

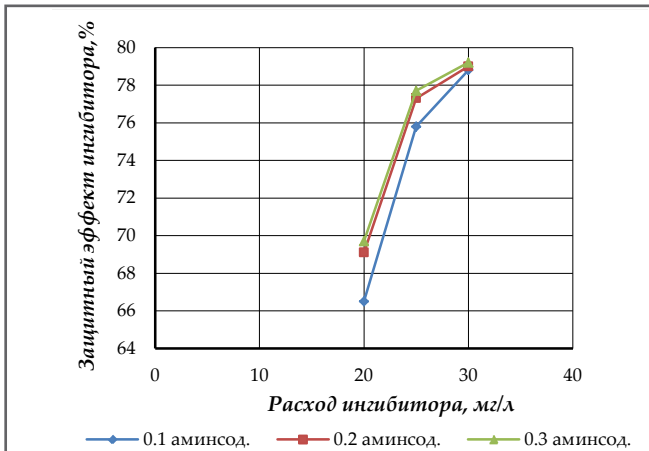


Рис.3. Защитный эффект ингибитора отложений солей диэтаноламмонийфосфата без НСК

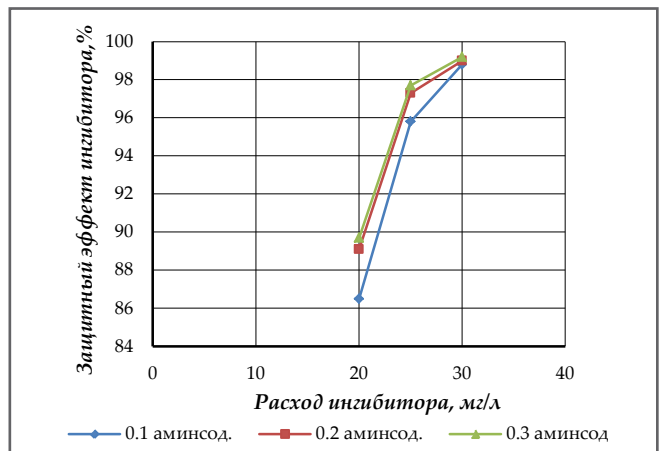


Рис.4. Защитный эффект ингибитора отложений солей диэтаноламмонийфосфата с НСК

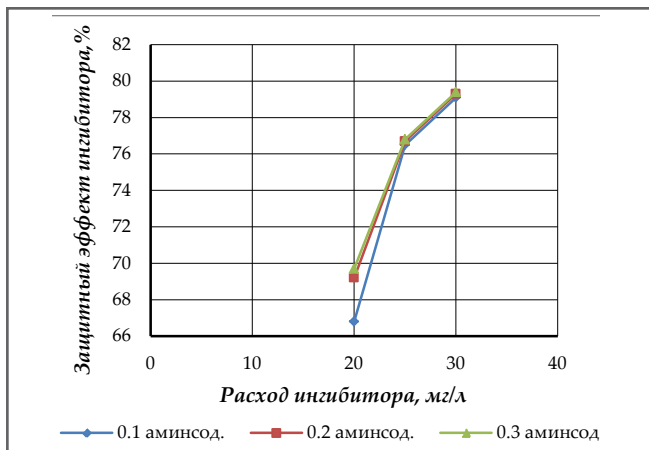


Рис.5. Защитный эффект ингибитора отложений солей триэтаноламмонийфосфата без НСК

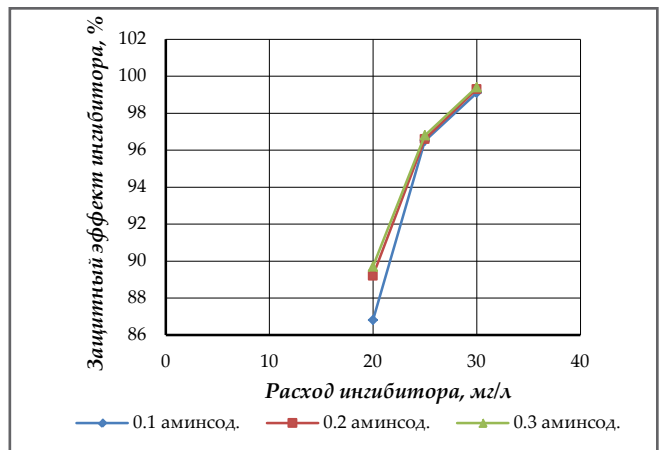


Рис.6. Защитный эффект ингибитора отложений солей триэтаноламмонийфосфата с НСК

Литература

1. Шахбазов, Э. Г. (2012). Нанотехнологии в нефтяной промышленности. *Баку: SOCAR.*
2. Шахбазов, Э., Гулиев, А. (2017). Нанотехнологии в нефтепереработке: негативные факторы и защита от коррозии. *Баку: SOCAR.*
3. Глущенко, В. Н., Денисова, А. В., Силин, М. А., Пташко, О. А. (2013). Ингибиторная защита нефтепромыслового оборудования от коррозии и солеотложения. *Уфа: Kitap.*
4. Хайдарова, Г. Р. (2014). Ингибиторы коррозии для защиты нефтепромыслового оборудования. *Современные проблемы науки и образования, 6, 286.*
5. Nancollas, G. H., Kazmierczak, T. F., Schuttringer, E. (1981). A controlled composition study of calcium carbonate growth: the influence of scale inhibitors. *Corrosion-NACE 37, 2, 76-81.*
6. Дятлова, Н. М., Темкина, В. Я., Попов, К. И. (1988). Комплексоны и комплексонаты металлов. *Москва: Химия.*
7. Чаусов, Ф. Ф. (2008). Эффективность фосфонатоцинкатных ингибиторов солеотложений и коррозии. Сравнительные лабораторные исследования. *Экология и промышленность России, 9, 28-33.*
8. Чаусов, Ф. Ф. (2008). Сравнение эффективности защиты стали от коррозии и солеотложений различными ингибиторами. *Новости теплоснабжения, 9, 40-45.*
9. Бикчантаева, Н. В., Монахова, Н. В., Алешкина, И. В. (2000). Исследование свойств нового ингибитора солеотложений СНПКХ-5312 (марок С и Т). *Нефтяное хозяйство, 11, 39-40.*
10. Маркин, А. Н., Низамов, Р. Э., Суховерхов, С. В. (2011). Нефтепромысловая химия: практическое руководство. *Владивосток: «Дальнаука» ДВО РАН.*

References

1. Shahbazov, E. G. (2012). Nanotechnology in the oil industry. *Baku: SOCAR.*
2. Shahbazov, E., Guliyev, A. (2017). Nanotechnologies in oil refinery: negative factors and corrosion protection. *Baku: SOCAR.*
3. Glushchenko, V. N., Denisova, A. V., Silin M. A., Ptashko, O. A. (2013). Protection with inhibitor of oilfield equipment from corrosion and scale. *Ufa: Kitap.*
4. Khaydarova, G. R. (2014). Corrosion inhibitors for oil-field equipment. *Modern Problems of Science and Education, 6, 286.*
5. Nancollas, G. H., Kazmierczak, T. F., Schuttringer, E. (1981). A controlled composition study of calcium carbonate growth: the influence of scale inhibitors. *Corrosion-NACE 37, 2, 76-81.*
6. Dyatlova, N. M., Temkina, V. Ya., Popov, K. I. (1988). Complexons and complexonates of metals. *Moscow: Chemistry.*
7. Chausov, F. F. (2008). Efficiency of phosphonatoincate inhibitors of scale and corrosion. Comparative laboratory studies. *Ecology and Industry of Russia, 9, 28-33.*
8. Chausov, F. F. (2008). Comparison of the effectiveness of steel protection against corrosion and scale deposits by various inhibitors. *Novosti Teplosnabjeniya, 9, 40-45.*
9. Bikchantaeva, N. V., Monakhova, N. V., Aleshkina, I. V. (2000). Investigation of the properties of a new scale inhibitor SNPKh-5312 (grades C and T). *Oil Industry, 11, 39-40.*
10. Markin, A. N., Nizamov, R. E., Sukhoverkhov, S. V. (2011). Oilfield chemistry: a practical guide. *Vladivostok: «Dalnauka» FEB RAS.*

Наносодержащие ингибиторы солеотложения на основе этаноламмонийфосфатов

Э. Г. Шахбазов¹, Х. И. Гасанов², Н. Н. Халилов^{*2}

¹Институт систем управления, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

²НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Реферат

Разработаны наносодержащие композиции (НСК) ингибиторы отложений минеральных солей. Способ получения НСК ингибитора отложений минеральных солей, включает взаимодействие аминоспиртов с ортофосфорной кислотой с добавлением наночастиц и в дальнейшем их разбавления водой до образования 2%-ного раствора. Установлено, что разработанные НСК ингибиторы отложений минеральных солей при расходе 20-30 мг/л проявляют высокую эффективность для предотвращения отложений сульфата кальция и магния в модели пластовых вод. Защитный эффект ингибирования в этих случаях составляет 86.3-99.4 %.

Ключевые слова: ингибитор; аминоксодержащее соединение; ортофосфорная кислота; отложения минеральных солей; наночастицы.

Etanolammoniumfosfat əsaslı nanotərkibli duzçökmə inhibitorları

E. Q. Şahbazov¹, X. İ. Həsənov², N. N. Xəlilov²

¹AMEA-nın İdarəetmə Sistemləri İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

²«Neftqazəlmətdiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Mineral duz çöküntülərinin nano tərkibli kompozisiya (NTK) inhibitorları hazırlanmışdır. Mineral duz çöküntülərinin NTK inhibitorunun alınma üsuluna amin spirtlərinin ortofosfat turşusu və nanohissəciyin əlavə edilməsi ilə qarşılıqlı təsiri, daha sonra isə 2%-li məhlul alınana qədər su ilə durulaşdırılması daxildir. Müəyyən edilmişdir ki, hazırlanmış mineral duz çöküntülərinin NTK inhibitorlarını lay suyu modelinə 20-30 mq/l dozada əlavə etməklə kalsium və maqnezium sulfat çöküntülərinin qarşısını almaqda yüksək effektivlik göstərir. Bu hallarda inhibitorun müdafiə effekti 86.3-99.4% təşkil edir.

Açar sözlər: inhibitor; amintərkibli birləşmələr; ortofosfat turşusu; mineral duz çöküntüləri; nanohissəciklər.