

УДК628.164

*Гомеля М.Д., д.т.н., професор,  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені ІгоряСікорського»  
Степова О.В., к.т.н., доцент,  
Національний університет  
«Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»*

## **РОЗРОБКА ІНГІБІТОРІВ ОСАДКОВІДКЛАДЕНЬ У ВОДАХ З ВИСОКОЮ МІНЕРАЛІЗАЦІЄЮ**

*Вивчено процеси осадковідкладень у слабо- та високо мінералізованих водах. 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 нітрилоксиетилен 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 накипоутворення 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.*

UDC628.164

*Gomelya M.D., Doctor of Technical Sciences, professor,  
National Technical University of Ukraine"  
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"  
Stepova O.V., Candidate of Technical Sciences, associate professor,  
Yuriy Kondratyuk National University of Poltava*

## **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 / dm<sup>3</sup> 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.*

**Keywords:** *corrosion, inhibitor, water mineralization, degree of corrosion protection, stabilization effect*

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 із високою вартістю будівництва і забезпечення експлуатації станцій пом'якшення та знесолення води, застосування ефективних інгібіторів осадковідкладень є більш перспективним. З іншого боку, враховуючи те, що відомі високоефективні добавки є дорого вартісними, 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.

Найбільш широко інгібітори корозії та осадковідкладень використовуються у водоциркуляційних системах охолодження та теплопостачання [7, с. 25 – 42] та в технологіях газо- та нафтовидобування [8, с. 24 – 37].

На сьогодні добре вивчені інгібітори осадковідкладень на основі неорганічних полі- і метафосфатів, ефірів фосфорної кислоти, фосфонових та амінофосфонових кислот [9, с. 47 – 48, 10, с. 192].

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

У роботі використані відомі та синтезовані реагенти. Серед відомих реагентів-інгібіторів накипоутворення та корозії були використані оксиетилидендифосфонова кислота (ОЕДФК) та нітрилтриметилфосфонова кислота (НТМФК) та їх натрієві солі. Крім них використовували синтезовану із параформу та гіпофосфіту натрію натрієву сіль диметиллофосфонової кислоти (НДМФК), синтезовану із НДМФК та сульфіту натрію натрієву сіль диметилсульфонатфосфінової кислоти (НДМСФН) та отриману із моноетаноламіну та фосфористої кислоти нітрилоксиетилдиметилфосфонову 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/дм<sup>3</sup>.

Для оцінки стабільності води щодо осадковідкладень розчини модельні розчини, нагрівали протягом 6 годин при 95<sup>0</sup>С. Воду після нагрівання охолоджували, освітлену при відстоюванні воду фільтрували через фільтр із синьою стрічкою та визначали залишкову

жорсткість і лужність води. Модельні розчини, що близькі за складом до вод із свердловин нафтових родовищ, які мали лужність на рівні 4,0-4,5 мг-екв/дм<sup>3</sup> при високих концентраціях кальцію (> 21 мг-екв/дм<sup>3</sup>), але при відносно невисоких концентраціях сульфатів (< 20 мг-екв/дм<sup>3</sup>) були схильні до осадко утворення за рахунок виділення карбонатних відкладень.

Звичайно, 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/дм<sup>3</sup>, а залишкова концентрація гіпсу може знижуватись до 30 – 35 мг-екв/дм<sup>3</sup> при початкових концентраціях 318 – 490 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

Очевидно, що у даних 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/дм<sup>3</sup>. Тому ефективність розроблених інгібіторів щодо карбонатних відкладень можна було б оцінити за результатами отриманих артезіанській воді. Інгібітори ОЕДФК та НТМФК забезпечували високий рівень стабілізаційного ефекту при використанні у дозах 2 – 5 мг/дм<sup>3</sup>. Високою також була ефективність синтезованих інгібіторів ДМСФН та НОЕДМФК. Дещо нижчою була ефективність диметиллолфосфінової кислоти. Пояснити це можна тим, що вона може утворювати хелатні сполуки лише в лужному середовищі за рахунок дисоціації метилольних груп.

Для оцінки впливу на ефективність інгібіторів осадковідкладення різного рівня мінералізації води було досліджено їх ефективність у 10%-ому розчині хлориду натрію в артезіанській воді. Підвищення загального рівня мінералізації води, без зміни концентрацій іонів кальцію та гідрокарбонат аніонів, ефективність інгібіторів накипоутворення не змінилася. При використанні інгібіторів для стабілізації модельного розчину №1, в якому мінералізація сягала ~ 25 г/дм<sup>3</sup>, а жорсткість сягала 39,1 мг-екв/дм<sup>3</sup>, концентрація кальцію – 21 мг-екв/дм<sup>3</sup>, ефективність інгібіторів була досить високою. Це пов'язано з тим, що в основному при нагріванні розчину без інгібіторів в осад випадав лише карбонат кальцію.

Не дивлячись на високу концентрацію іонів кальцію в розчині №2 (180 мг-екв/дм<sup>3</sup>), вміст сульфатів був занижким (17,5 мг-екв/дм<sup>3</sup>) для того, щоб відбувалося виділення осаду гіпсу. Зміна жорсткості в даному випадку була на рівні 4,2 мг-екв/дм<sup>3</sup> при початковій гідрокарбонатній лужності 5,6 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Тому ефективність фосфонатних та фосфінатних інгібіторів була досить високою. Уже при концентрації інгібіторів 1 мг/дм<sup>3</sup> стабілізаційний ефект сягав 45 – 59%. При 5 мг/дм<sup>3</sup> стабілізаційний ефект для всіх інгібіторів перевищував 80%.

Модельні розчини №3 та №4 характеризувались високими концентраціями сульфатів – відповідно 166 та 350 мг-екв/дм<sup>3</sup> при концентрації кальцію відповідно 180 та 190 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Це значно вищі концентрації від розчинності гіпсу ~ 30 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Тому, в обох випадках ефективність інгібіторів була низькою при невисоких концентраціях інгібіторів.

ОЕДФК та ДМСФН в розчині №3 забезпечували стабілізаційний ефект > 90% при концентраціях вищих 30 мг/дм<sup>3</sup>, а нітрилфосфонові кислоти при концентраціях > 20 мг/дм<sup>3</sup>. Дещо вищою була ефективність нітрилфосфонових кислот і в розчині №4. Це пов'язано з тим, що дані 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, по відношенню до осадковідкладення.

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

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

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

Інгібітор осадковідкладень на основі диметиллолфосфінової кислоти отримали при обробці диметиллолфосфіату 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 – оксиетилидендифосфоновій кислоті.

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

### *Література*

1. *Потапов С. Предотвращение накипеобразования и коррозии в системах теплоснабжения при работе на жесткой недеаэрированной воде, стабилизированной композицией ККФ. Казань: Водоочистка, 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. *Гомеля М.Д., Радовенчик В.М., Шаблій Т.О. Сучасні методи кондиціонування та очистки води в промисловості. К.: Графіка. 2007. 168с.*
8. *Елисов А.А. Методы борьбы с отложениями неорганических солей в оборудовании подготовки нефти. М.: ВНИИОЭНГ. 1988. 50 с.*
9. *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.*
10. *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.*