

УДК 541.49+546.43+543.435

С. П. Чернова, М. В. Дидик, А. С. Ложкин,  
В. И. Корнев

## ИНГИБИРОВАНИЕ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ КАРБОНАТА БАРИЯ КОМПЛЕКСОНАМИ И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

*Ключевые слова:* комплексоны, фосфорсодержащие реагенты, карбонат бария, ингибиторы солеотложения.

В работе проведено сравнительное изучение комплексонов и фосфорсодержащих реагентов в качестве ингибиторов солеотложений карбоната бария в приближенных к нефтепромысловым условиях. Показано, что из двух комплексонов (ЭДТА и ГМДТА) большую эффективность при 40°C показывает ЭДТА, что объясняется большей устойчивостью образуемых им комплексов, оцененную из потенциометрических измерений. При 70°C оба комплексона проявляют достаточно высокое ингибирующее действие, снижая степень осаждения до 5-10% в течении получаса при  $C_{\text{инг}} > 100 \text{ мг/дм}^3$ . По сравнению с ЭДТА и ГМДТА фосфорсодержащие реагенты НТФ и ОЭДФ более эффективны – они менее чувствительны к изменению температуры, начинают работать при меньших, близких к «пороговым», концентрациях. Так, наименьшая эффективная концентрация ЭДТА при 40°C составляет 120 мг/дм<sup>3</sup>, а для НТФ – 1,5 мг/дм<sup>3</sup>. Выявленный эффект связан с различным механизмом действия поликарбоксилатов и фосфорсодержащих реагентов – первые образуют хорошо растворимые комплексы осадка за счет адсорбции на зародышах твердой фазы. При концентрациях, близких к стехиометрическим, фосфорсодержащие реагенты и комплексоны проявляют практически одинаковое действие на осадкообразование карбоната бария – по-видимому, за счет связывания осадкообразующих ионов в устойчивые растворимые хелаты. Отмечено, что с увеличением температуры с 40°C до 70°C для эффективного устойчивого ингибирования осадкообразования карбоната бария требуется уменьшение дозы комплексонов и повышение концентрации фосфорсодержащих ингибиторов.

S. P. Chernova, M. V. Didik, A. S. Lozhkin?  
V. I. Kornev

## INHIBITION OF BARIUM CARBONATE SALT DEPOSITS BY COMPLEXONES AND PHOSPHORUS-CONTAINING REAGENTS

*Key words:* complexones, phosphorus-containing reagents, barium carbonate, scale inhibitors.

A comparative study of polyamine carboxylic complexones and phosphorus-containing reagents as inhibitors of the barium carbonate scale deposition under the conditions close to that of oilfields has been carried out. By comparing two carboxylic complexones it was shown, that ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) shows a higher efficiency at 40°C than hexamethylenediaminetetraacetic acid (HMDTA), which is explained by the higher stability of its complexes determined from potentiometric measurements. At 70°C, both complexones exhibit a fairly high inhibitory effect, reducing the degree of precipitation up to 5-10% within 30 min at  $C_{\text{инг}} > 100 \text{ mg/dm}^3$ . Compared to EDTA and HMDTA, the phosphorus-containing reagents, nitrilotrimethylphosphonic acid (NTP) and oxyethylidene diphosphonic acid (OEDPA), are more effective. They are less sensitive to temperature changes and begin to work at lower, close to the "threshold", concentrations. Thus, the lowest effective concentration at 40°C is 120 mg/dm<sup>3</sup> for the EDTA, and it is 1,5 mg/dm<sup>3</sup> for the NTP. The revealed effect is associated with the different mechanism of carboxylic and phosphorus-containing reagents action: the first one forms well soluble complexonates in the solution, while the second one prevents the growth of precipitate crystals due to adsorption on the nuclei of the solid phase. At concentrations close to stoichiometric, phosphorus-containing and carboxyl-containing reagents exhibit practically the same effect on the precipitation of barium carbonate, apparently due to the binding of precipitating ions into stable soluble chelates. It is noted that with an increase of temperature from 40°C to 70°C for effective stable inhibition of barium carbonate precipitation, a decrease in the dose of carboxylic complexones and an increase in the dose of phosphorus-containing inhibitors are required.

### Введение

Практически ни одно нефтедобывающее предприятие в РФ не обходится без использования ингибиторов солеотложений [1].

Такая практика оправдывает себя, поскольку затраты на ликвидацию последствий и убытки от не добытой нефти колоссальны. Поэтому поддержание скважины в рабочем состоянии является самым эффективным способом повышения нефтеотдачи.

Выпадение минеральных солей (в основном, карбонатов, сульфатов кальция и бария) происходит из пересыщенных растворов пластовых вод, образующихся вследствие испарения, смешения химиче-

ски несовместимых вод, изменения термобарических условий, антропогенной деятельности и др.

Приоритетное распространение для предотвращения солеотложений получили ингибиторные способы защиты скважин и оборудования. По механизму своего действия ингибиторы делятся на комплексообразующие, хелатообразующие, ингибиторы порогового действия. Действие первых двух типов основано на связывании осадкообразующих катионов в водорастворимые комплексы и удержании их в общем потоке. В связи с этим логично использование для этих целей комплексонов (ЭДТА и ее производных), образующих растворимые комплексы с кальцием, барием, магнием. Эффективность таких реагентов находится в прямой зависимости от сте-

хиометрии и определяется исходным содержанием осадкообразующих катионов. Напротив, пороговые ингибиторы солеобразования химически взаимодействуют с центрами кристаллизации и значительно снижают скорость роста кристаллов, они работают при концентрациях примерно в 1000 раз меньших, чем стехиометрические количества, что позволяет значительно сократить затраты на обработку нефтяных скважин. К соединениям подобного типа относятся органические фосфаты и полифосфаты.

В литературе представлены результаты многочисленных исследований по применению различных классов ингибиторов, предотвращающих осадкообразование  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  – изучены механизмы действия комплексонов, установлены температурные и концентрационные зависимости, выявлены корреляционные зависимости эффективности ингибирования от строения комплексона и устойчивости образующихся комплексов, проведен сравнительный анализ действия ингибиторов разных классов [2-4]. Единичные и разрозненные сведения в этом вопросе имеются в отношении карбоната бария. Между тем, на некоторых действующих нефтяных месторождениях именно эта соль является сопутствующей карбонату кальция [5].

В настоящей работе сопоставлено ингибирующее действие комплексонов и фосфорсодержащих реагентов по отношению к осадкообразованию карбоната бария в нейтральных водных средах.

### Экспериментальная часть

Используемые в работе фосфорсодержащие реагенты и комплексоны представлены в таблице 1 и имели квалификацию х.ч.

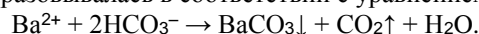
**Таблица 1 - Названия и структурные формулы реагентов**

Название	Структурная формула
Нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ)	
Оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ)	
Динатриевая соль этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты (Трилон Б)	
Гексаметилендиамин-тетрауксусная кислота (ГМДТА)	

Раствор хлорида бария готовили из продажного препарата  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  квалификации х.ч. Концентрацию приготовленного раствора устанавливали турбидиметрическим методом [6]. Значения оптической плотности измеряли на спектрофотометре

UNICO 1201 в кювете с длиной поглощающего слоя 30 мм.

Модельные системы получали путем смешивания растворов хлорида бария ( $50 \text{ ммоль/дм}^3$ ) и гидрокарбоната натрия ( $100 \text{ ммоль/дм}^3$ ). Твердая фаза образовывалась в соответствии с уравнением:



Изучение осаждения карбоната бария проводилось по методике, основанной на турбидиметрическом определении остаточной концентрации ионов  $\text{Ba}(\text{II})$  в растворе после отделения осадка.

В модельные растворы, содержащие ионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$  (рН = 7-8), вводили ингибиторы в диапазоне концентраций  $0,2 - 500,0 \text{ мг/дм}^3$  (НТФ, ОЭДФ, ЭДТА, ГМДТА), растворы термостатировали в течение часа в интервале температур  $25-70^\circ\text{C}$ . Через каждые 10 мин отбирали определенный объем раствора, охлаждали до комнатной температуры, после чего производили фильтрование охлажденного раствора через фильтр «синяя лента». Далее выполняли количественное определение содержания ионов бария турбидиметрическим методом. Степень осаждения карбоната бария R рассчитывали по формуле:

$$R, \% = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{исх}}} \times 100\%,$$

где  $C_{\text{исх}}$  – исходная концентрация ионов  $\text{Ba}^{2+}$  в модельном растворе,  $\text{моль/дм}^3$ ;  $C_{\text{ост}}$  – остаточная концентрация ионов  $\text{Ba}^{2+}$  в модельном растворе,  $\text{моль/дм}^3$ .

Для изучения комплексообразования в системах  $\text{Ba}(\text{II})$  – реагент использовали метод рН-метрического титрования. Титрование проводилось стандартным раствором  $\text{NaOH}$  ( $0,1 \text{ моль/дм}^3$ ) при постоянной ионной силе  $I = 0,1$  ( $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCl}$ ). Кислотность растворов (рН) измеряли на иономере И-160МИ с использованием рабочего электрода ЭС-10601/7 и электрода сравнения ЭСр-10101 (погрешность измерения рН составляла  $\pm 0,001$ ).

Математическая обработка кривых рН-метрического титрования проводилась с помощью компьютерных программ Hyperquad 2008 и Hyss 2009.

### Результаты и их обсуждение

Анализ ИК-спектра образующегося в модельных системах осадка дает основания утверждать о его принадлежности к карбонату бария (рис. 1).

Выраженный пик при  $1452 \text{ см}^{-1}$  относится к асимметричным валентным колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$  в карбонат-ионе, деформационные плоскостные и внеплоскостные колебания  $\delta_{\text{O-C-O}}$  имеют пики при  $692$  и  $856 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Небольшая полоса при  $1752 \text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$ . Широкая полоса при  $3433 \text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям связи  $\text{O-H}$  в адсорбированных молекулах воды [7].

Графическая зависимость степени осаждения карбоната бария от времени при разных температурах представлена на рис.1. Как видно, осадкообразование усиливается с  $40\%$  до  $65\%$  с повышением температуры от  $25^\circ\text{C}$  до  $70^\circ\text{C}$  соответственно. Для дальнейших экспериментов выбраны повышенные температуры  $40^\circ\text{C}$  и  $70^\circ\text{C}$ , при которых происходит добыча нефти в некоторых регионах страны.

Установлено, что ЭДТА при 40°C препятствует образованию карбоната бария в модельных растворах с течением времени и повышением концентрации комплексона (рис.3). При этом степень осаждения снижается примерно до 8%. В случае ГМДТА степень осаждения составляет 15-20%.

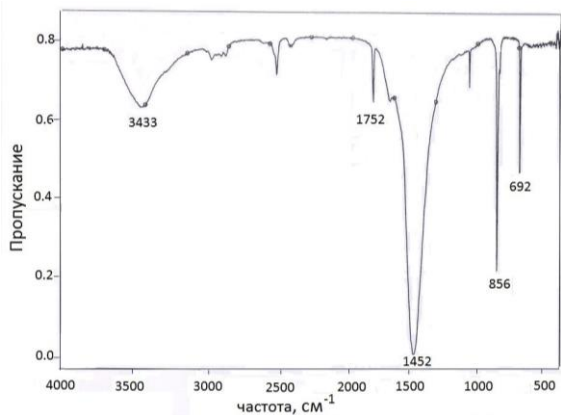


Рис. 1 – ИК-спектр осадка карбоната бария

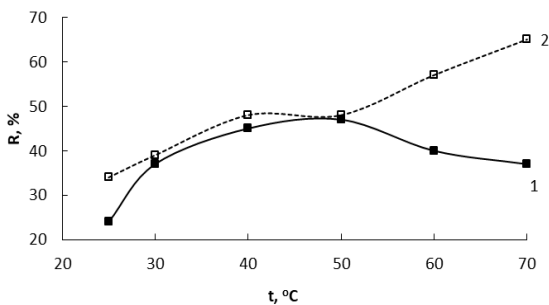


Рис. 2 – Зависимость степени осаждения карбоната бария от температуры после 20 мин (1) и 50 мин (2) совместного присутствия осаждающих ионов в растворе.  $C(\text{Ba}^{2+}) = 50 \text{ ммоль/дм}^3$ ,  $C(\text{НСО}_3^-) = 100 \text{ ммоль/дм}^3$

ЭДТА является универсальным комплексонам, который образует большое количество комплексных соединений со многими металлами [8,9]. ГМДТА, представляя собой гомолог ЭДТА, так же образует довольно прочные комплексные соединения с катионами металлов разных зарядов [10]. Выполненное нами потенциометрическое исследование показало, что в системе  $\text{Ba}^{2+}$  – ЭДТА при  $\text{pH} = 11-12$  образуется средний комплекс мольного состава 1:1  $\text{BaY}^{2-}$ . Константа устойчивости комплекса имеет значение  $\lg \beta = 8,27 \pm 0,79$ . Комплекс  $\text{Ba}^{2+}$  с ГМДТА так же образуется в щелочной среде ( $\text{pH} > 10$ ) и имеет состав  $\text{BaL}^{2-}$ . Рассчитанная константа устойчивости  $\lg \beta = 2,92 \pm 0,09$ . Полученные константы устойчивости комплексов близки к литературным данным [9,10].

Таким образом, ЭДТА в большей степени предотвращает образование осадка карбоната бария, чем ее гомолог ГМДТА, что объясняется большей устойчивостью ее комплекса с  $\text{Ba}^{2+}$  по сравнению с ГМДТА.

При 70°C ингибирующий эффект ЭДТА сохраняется, но комплексон начинает работать при более низких  $C < 100 \text{ мг/дм}^3$ , эффективно снижая R до

10% в течении получаса (рис. 3), поэтому можно рекомендовать двух-, трехкратное уменьшение расхода ингибитора при повышенных температурах. Отмечено, что с ростом концентрации комплексона эффективность ингибирования растет, вероятно, за счет увеличения количества комплекса в растворах.

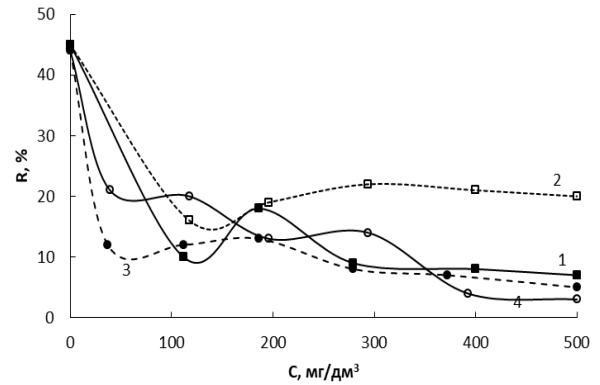


Рис. 3 – Зависимость степени осаждения карбоната бария от концентрации ЭДТА и ГМДТА при 40°C (1 - ЭДТА, 2 - ГМДТА) и 70°C (3 - ЭДТА, 4 - ГМДТА) после 30 минут совместного присутствия компонентов

Другой комплексон при 70°C тоже показывает хорошее ингибирующее действие на солеотложение карбоната бария (рис. 3). Увеличение концентрации ГМДТА в модельных растворах препятствует образованию осадка карбоната бария – степень осаждения при низких концентрациях ингибитора (до 100 мг/дм³) составляет около 20%, а при высоких – падает до 5-6%. Таким образом, при повышенных температурах различия в ингибирующей способности двух гомологов нивелируются.

НТФ и ОЭДФ одинаково эффективно препятствуют осадкообразованию карбоната бария во всем изученном интервале температур (рис.4), причем устойчивое ингибирование наблюдается при концентрациях выше 60 мг/дм³.

Однако по сравнению с карбоксилсодержащими комплексонами ингибирующий эффект фиксируется и при меньших  $C_{\text{инг}}$  (0,2-20 мг/дм³). Так, наименьшая эффективная концентрация НТФ при 40°C составляет 1,5 мг/дм³, ОЭДФ – 1 мг/дм³, а при 70°C – 15,0 мг/дм³ в случае НТФ и 10 мг/дм³ – для ОЭДФ. Согласно литературным данным [9,11,12], многие фосфорсодержащие реагенты являются ингибиторами субстехиометрического действия, работающие при «пороговых» концентрациях – на уровне  $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  моль/л. Настоящие исследования подтверждают данный факт. Общеизвестно, что этот класс веществ способен адсорбироваться на активных центрах зародышей осадка (причем степени заполнения поверхности для эффективного торможения процесса могут составлять всего 5-10%), тем самым препятствуя дальнейшему развитию кристалла. Заметим, что в отличие от изученных представителей аминокислот для фосфонатов повышение температуры с 40°C до 70°C требует десяти-

кратного увеличения дозы ингибитора для проявления его защитного действия.

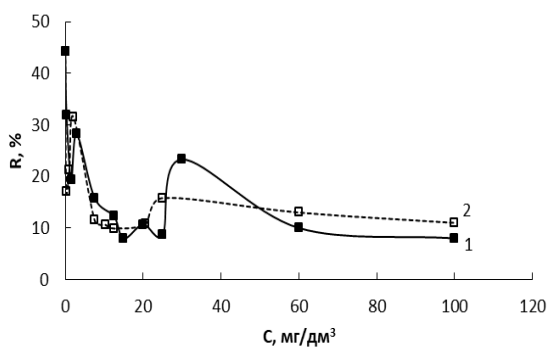


Рис. 4 – Зависимость степени осаждения карбоната бария от концентрации ОЭДФ и НТФ при 70 °C после 30 мин: 1-НТФ, 2-ОЭДФ

Если сравнить ингибирующее действие комплексонов и фосфорсодержащих реагентов в одинаковых условиях (рис. 5), то можно заметить, что при  $C_{\text{инг}} < 100 \text{ мг/дм}^3$  вид зависимости для фосфорсодержащих реагентов отличается от таковой для комплексонов. Такое различие в области низких концентраций ингибиторов связано с разным механизмом действия реагентов. Фосфорсодержащие реагенты тормозят процессы зародышеобразования на стадии роста кристаллов, уменьшая скорость образования осадка, что делает возможность их применения в значительно меньших концентрациях [13], в то время как поликарбоксилаты образуют с ионами бария растворимые комплексы согласно стехиометрии в уравнении реакции. При  $C_{\text{инг}} > 100 \text{ мг/дм}^3$  фосфорсодержащие реагенты и комплексоны проявляют практически одинаковое действие на осадкообразование карбоната бария.

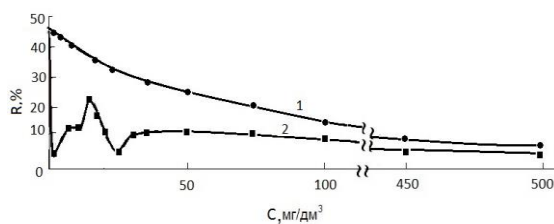


Рис. 5 – Зависимость степени осаждения карбоната бария от концентрации ингибиторов при 40 °C: 1 - ЭДТА, 2 - НТФ

По-видимому, при значительном (близком к стехиометрическому) содержании в растворе фосфорсодержащих реагентов, они «работают» по тому же принципу, что и аминополикарбоксилаты – связывают осадкообразующие ионы в устойчивые растворимые хелаты. Потенциометрическим методом нами установлено, что при взаимодействии ионов  $\text{Ba}^{2+}$  ( $C = 137 \text{ мг/дм}^3$ ) с ОЭДФ ( $C = 412 \text{ мг/дм}^3$ ) в области pH 7,5 – 14 образуется и существует растворимый средний комплекс мольного состава 1:1 ( $\text{BaHedp}^{2-}$ ). Комплекс характеризуется константой устойчивости  $\log \beta = 6,8 \pm 0,8$ . В системе  $\text{Ba}^{2+}$  - НТФ при  $C$  (НТФ) =  $598 \text{ мг/дм}^3$  комплекс аналогичного мольного состава ( $\text{BaNtf}^{4-}$ ) образуется и существует в интервале pH от 6 до 10. Константа устойчивости данного комплекса имеет значение  $\log \beta = 6,8 \pm 0,8$ .

### Литература

1. В.Н. Глушенко, М.А. Силин, Призабойная зона пласты и техногенные факторы ее состояния. Т.3. Интерконтакт Наука, Москва, 2010. 650 с.
2. W.G. Benton, Faraday Discuss., 5, 281-297 (1993).
3. J. Moghadasi, H. Müller-Steinhagen, M. Jamialahmadi and A. Sharif, Engineering Conferences International, RP5, 1-6 (2007).
4. А.Н. Маркин, Р.Э. Низамов, С.В. Суховерхов, Нефтепромышленная химия: практическое руководство. Владивосток: Дальнаука, 2011. 288 с.
5. В.Е. Качавцев, И.Т. Мищенко, Солеобразование при добыче нефти. М.: «Орбита-М», 2004. 432 с.
6. ПНД Ф 14.1.2:3:4.264-2011, ФБУ Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия, Москва, 2011. 18 с.
7. M.Sabet, M.Salavati-Niasari, Z.Asgari-Fard, Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry, 3, (2016).
8. Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш, Комплексные соединения в аналитической химии. Мир, Москва, 1975. 531 с.
9. Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов, Комплексоны и комплексоны металлов. Химия, Москва, 1988. 544 с.
10. Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, И.Д. Колпакова, Комплексоны. Химия, Москва, 1970. 417 с.
11. А. Хормали, Дисс. канд. тех. наук, Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина. Москва, 2018. 175 с.
12. А.И. Волошин, В.Н. Гусаков, А.В. Фахреева, В.А. Докичев, Нефтепромышленное дело, 11, 60-72 (2018).
13. М. Крабтри, Д. Эсмингер, Ф. Флетчер, М. Миллер, Нефтегазовое обозрение, 2, 52-73 (2002).

© С. П. Чернова – канд. хим. наук, доц. каф. фундаментальной и прикладной химии, Институт естественных наук, ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», cher\_cveta@mail.ru; М. В. Дидик – канд. хим. наук, доц. той же кафедры, chemscience@yandex.ru; А. С. Ложкин – инж. лаб. экспериментальной и теоретической химии той же кафедры, lexa.lojkin2015@gmail.com; В. И. Корнев – д-р хим. наук, проф. той же кафедры, nah@uni.udm.ru.

© S. P. Chernova – Candidate of Chemistry, Associate Professor, Departments of fundamental and applied chemistry, Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education «Udmurt State University», e-mail: cher\_cveta@mail.ru; M. V. Didik – Candidate of Chemistry, Associate Professor, Departments of fundamental and applied chemistry, Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education «Udmurt State University», e-mail: chemscience@yandex.ru; A. S. Lozhkin – Engineer of the Laboratory of Experimental and Theoretical Chemistry, Departments of fundamental and applied chemistry, Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education «Udmurt State University», e-mail: lexa.lojkin2015@gmail.com; V. I. Kornev – Doctor of chemistry, Professor, Departments of fundamental and applied chemistry, Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education «Udmurt State University», e-mail: nah@uni.udm.ru.