

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

УДК 661.862'022:628.54

На правах рукописи

ИСАБАЕВ ЕРЖАН АРЫНГАЗЫЕВИЧ

**«Новые ингибиторы и коагулянты на основе фосфорорганических
веществ и активированного алюминия для предотвращения
солеотложения и очистки воды»**

Специальность 6D072100 – Химическая технология органических веществ

Диссертация на соискание степени доктора философии PhD

Научные консультанты:
Шайхутдинов Е.М.,
доктор химических наук,
профессор, академик НАН РК

Бойко Г.И.
доктор химических наук,
профессор

Hervé Muhr
PhD, professor

Республика Казахстан,
Алматы, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Солеотложение. Виды солеотложения	13
1.1.1 Отложения карбонатов кальция и магния и механизмы образования карбонатных солей	15
1.1.2 Механизмы образования сульфатных солей. Отложения сульфата кальция, бария, стронция	17
1.1.3 Отложения хлористого натрия	21
1.2 Методы предотвращения отложения неорганических солей	22
1.2.1 Химические методы предотвращения солеотложения	23
1.2.2 Механизмы действия ингибиторов солеотложения	26
1.3 Получение аминометилфосфоновых кислот	29
1.3.1 Реакция Манниха для получения аминометилфосфонатов	30
1.3.2 Метод энантиоселективного синтеза для получения аминометилфосфонатов	32
1.3.3 Синтез аминометилфосфонатов реакцией Кабачника-Филдса	33
1.3.4 Получение аминометилфосфонатов в условиях микроволнового излучения	33
1.3.5 Получение аминометилфосфоновых кислот из эфиров аминометилфосфоновых кислот	34
1.3.6 Процедура Энгельмана и Пика	36
1.3.7 Прямое получение аминометилфосфоновых кислот реакцией Моэдритцера-Ирани	36
1.4 Технология применения ингибиторов солеотложения	37
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	41
2.1 Реактивы и материалы	41
2.2 Приготовление растворов	42
2.3 Синтез α -аминофосфоновых кислот.	44
2.3.1 Прямое одностадийное получение – реакция Моэдритцера-Ирани	44
2.3.2 Получение из эфиров α -аминофосфоновых кислот	45
2.4 Физико-химические методы исследования аминометилфосфоновых кислот	46
2.5 Объекты и методы исследования	46
2.5.1 Титриметрические методы определения карбонатов и гидрокарбонатов. Метод визуального титрования	47
2.5.2 Аргентометрический метод определения хлоридов	47
2.5.3 Спектрофотометрический метод определения сульфат-ионов в пластовой воде	48
2.5.4 Спектрометрический метод определения катионов металлов в	49

	пластовой воде	
2.5.5	Статические испытания ингибирования солеотложения	49
2.6	Коагулянты на основе активированного сплава алюминия для очистки воды и предотвращения солеотложения	50
3	РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	52
3.1	Синтез новых α -аминонофосфоновых кислот и их эфиров на основе гибкоцепных ароматических диаминов	52
3.2	Исследование состава и свойств, синтезированных α -аминофосфоновых кислот	59
3.3	Оценка эффективности ингибирования синтезированных кислот на отложения карбонатов и сульфатов кальция в статических условиях	73
3.4	Характеристика морфологии и полиморфизма кристаллов CaCO_3 , CaSO_4 и BaSO_4 на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ)	76
3.5	Элементный анализ кристаллов с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-спектроскопия)	81
3.6	Рентгеноструктурный анализ осадков кальция карбоната	82
3.7	Определение химического состава и свойств пластовых вод нефтегазовых месторождений Западного Казахстана	84
3.8	Коагулянты на основе активированного алюминия для предотвращения солеотложения и очистки воды	89
4	ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	94
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	98
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	101

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 6.38-90 Унифицированные системы документации. Система организационно-распорядительной документации. Требования к оформлению документов.

ГОСТ 7.1-2003 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Библиографическое описание.

Общие требования и правила составления.

ГОСТ 7.12-93 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращения слов на русском языке. Общие требования и правила.

ГОСТ 7.32-2001 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет по научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 7.9-95 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Реферат и аннотация. Общие требования.

ГОСТ 8.417-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

НКТ	насосно-компрессорные трубы
ГРП	гидроразрыв пласта
НОС	неорганические отложения солей
ПАА	полиакриламид
ТПФН	триполифосфат натрия
ГМФН	гексаметафосфат натрия
ОЭДФ	оксиэтилендифосфоновая кислота
НПО	научно-производственное объединение
ШГН	штанговый насос
ДМСО	диметилсульфоксид
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТГА	термогравиметрический анализ
ДСК	дифференциально-сканирующая калориметрия
ЯМР	ядерно-магнитный резонанс
ПЗП	призабойная зона пласта
ПАА	полиакриламид
ГМФН	гексаметафосфат натрия
ТПФН	триполифосфат натрия
ОЭДФ	оксиэтилидендифосфоновая кислота
ШГН	штанговый глубинный насос
АСА	активированный сплав алюминия
АСПО	асфальтосмолопарафиновые отложения

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы.

- Работа посвящена разработке и синтезу новых фосфорорганических веществ – α -аминофосфоновых кислот и их эфиров путем конденсации гибкоцепных ароматических диаминов с альдегидами, фосфористой кислотой и ее производными и изучению возможности применения их в качестве ингибиторов солеотложения.

- Получение активированных сплавов алюминия и разработка способов применения их в качестве коагулянтов для очистки пластовых, технических и отстойных вод.

- Комплексный физико-химический анализ пластовых вод Западного Казахстана.

Актуальность темы исследования.

Большинство крупных нефтяных месторождений Казахстана вступили на завершающую стадию разработки. В условиях эксплуатации находятся залежи с трудноизвлекаемыми запасами углеводородного сырья, добыча которого осложнена отложением солей, парафинов, образованием стойких эмульсий, высоким газовым фактором, значительным количеством механических примесей, повышенной коррозионной активностью добываемой продукции.

Солеобразование в разработки и эксплуатации нефтяных месторождений является сложнейшей проблемой и еще остается недостаточно изученной. Отложения неорганических солей, особенно в скважинном глубинно-насосном оборудовании, встречаются практически во всех регионах добычи нефти и существенно снижают межремонтный период работы, и увеличивают простои скважин, что приводит к уменьшению дебита нефти, ухудшению технико-экономических показателей, удорожанию себестоимости добычи нефти.

Процесс отложения неорганических солей рассматривается как массовая кристаллизация, обусловленная наличием пересыщенных солями растворов и включающие этапы зародышеобразования, роста кристаллов и перекристаллизации солевого осадка, которые могут протекать поочередно, либо одновременно [1].

При разработке и эксплуатации месторождений нефти солевые отложения происходят с преобладанием следующих типов солей: кальцита – CaCO_3 , гипса – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрита – CaSO_4 , барита – BaSO_4 , баритоцелестина – $\text{Ba}(\text{Sr})\text{SO}_4$, галита – NaCl . На поздних стадиях разработки залежей проявляются отложения сульфидных солей, главным образом, сульфида железа. В целом осадки солевых отложений не являются мономинеральными и имеют сложный петрографический состав, включающий как минеральную, так и органическую часть. По структуре солевых отложений выделяются микро- и мелкокристаллические осадки, плотные слоистые осадки

с различной степенью кристаллизации с включением углеводородов и крупнокристаллические осадки [2].

В настоящее время нефтяными компаниями активно проводится стратегия интенсификации добычи, которая приводит к снижению забойного давления и интенсивной дегазации, способствует смещению области начала отложения солей ближе к забою скважины. Реагентная обработка воды для предотвращения солеотложений является наиболее эффективной и доступной, поскольку не требует значительных капитальных вложений, а узлы приготовления и дозирования реагентов достаточно просты и надежны в эксплуатации. Значительную долю в этом производстве составляют органофосфонаты (ОФ) – эффективные ингибиторы солеотложений. Однако следует отметить, что многие ингибиторы имеют ряд недостатков при использовании в условиях казахстанских месторождений. Большинство их плохо совместимы с пластовыми водами, в которых содержание солей значительно выше, чем на месторождениях ряда зарубежных стран. Многие несовместимы с антифризами и, следовательно, не могут быть использованы в условиях низких температур. Не всегда препараты обладают универсальностью действия в отношении отложений смешанного состава [3].

Немаловажную роль в последнее время играют и экологические аспекты, с каждым годом повышаются требования по содержанию ингибиторов в сбрасываемых сточных водах, что требует получения реагентов, обладающих наибольшей эффективностью и не создающих больших экологических нагрузок. Считается в этой роли могут выступать коагулянты.

При разработке нефтяных месторождений образуются производственные сточные воды, содержащие большое количество нефти. Бурение нефтяных скважин, при котором расходуются значительные количества воды, является источником получения стоков, в которых содержится буровой шлам и отработанные буровые растворы. Для выделения мелких частиц взвесей и эмульсий при очистке воды от нефти водные стоки, прошедшие стадию механической очистки, подвергаются воздействию коагулирующих реагентов. С помощью коагулянтов нарушается стабильность нефтяной эмульсионной фазы. Для обеспечения максимального выделения частиц нефти из тонкой эмульсии, в первую очередь требуется дестабилизация коллоидных частиц с помощью введения коагулирующих добавок [4].

Наиболее распространенными из них являются алюмосодержащие реагенты [5,6]

Коагуляция - один из основных методов предварительной очистки воды - является сложной совокупностью физико-химических процессов, которые характеризуют превышение силами молекулярного притяжения между частицами дисперсной фазы сил электростатического отталкивания. Упрощенные представления о коагуляции, как о «механическом захвате» загрязнений осаждающимися хлопьями или как о следствии появления в системе новой кинетически неустойчивой фазы, не позволяют в полной мере отразить всей совокупности явлений процесса. Для повышения эффективности

процесса коагуляции химической промышленностью предлагаются новые реагенты, которые зачастую представляют собой целые семейства современных коагулянтов, производство и принцип действия которых одинаковы, но результаты процесса обработки воды, которыми могут различаться. Следовательно, также необходимы исследования, на основании которых можно будет выбирать тот или иной коагулянт в зависимости от определенных условий и делать прогноз качества получаемой осветленной воды [7].

Таким образом, актуальным является создание эффективных ингибиторов солеотложения и коагулянтов, не содержащих тяжелые металлы, что дает возможность использовать их даже при ужесточении требований к качеству сточных вод.

Цель и задачи исследования

Целью работы является создание новых ингибиторов солеотложения на основе гибкоцепных ароматических диаминов, а также нового поколения коагулянтов для очистки и понижения коррозирующей активности пластовых, оборотных и сточных вод.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

- синтез новых фосфорорганических соединений на основе гибкоцепных ароматических аминов, альдегидов и фосфористой кислоты, а также ее аналогов. Определение оптимальных условий реакции, установление строения синтезированных реагентов комбинированным использованием современных физико-химических методов;
- проведение мониторинга синтеза фосфорорганических соединений и определение кинетических параметров процесса;
- изучение ингибирующей солеотложения активности разработанных реагентов на модельных водно-солевых растворах и сравнительный анализ их активности с промышленно-производимыми ингибиторами;
- исследование влияния новых реагентов на механизм формирования кристаллов и их морфологию методом сканирующей электронной микроскопии;
- комплексный физико-химический анализ пластовых вод нефтяных месторождений Западного Казахстана;
- получение новых коагулянтов на основе активированных сплавов алюминия и испытания их на пластовых водах Западного Казахстана;
- разработка технологической схемы получения новых фосфорорганических реагентов.

Объектами исследования являются фосфорорганические соединения из гибкоцепных ароматических диаминов, кетонов, фосфористой кислоты и ее производных. Сплавы алюминия, активированные металлами индием, галлием и оловом.

Предметом исследования являются процессы производства α -аминофосфоновых кислот, активированных сплавами алюминия, а также процессы очистки и водоподготовки пластовых, сточных и оборотных вод с применением разработанных реагентов.

Методы исследования.

Методология исследования базируется на научно-техническом подходе к анализу процессов получения различными методами конденсации и испытание ингибиторов солеотложения.

Исследование ингибиторов, активированных сплавов алюминия и пластовых вод современными физико-химическими методами: ИК-, ^1H -, ^{31}P -спектроскопии, масс-спектроскопии, СЭМ, ДСК, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, ТГ/ДСК анализа. Тестирование ингибирующей активности синтезированных ингибиторов солеотложения.

Научная новизна диссертации заключается:

- впервые теоритически обоснован и экспериментально осуществлен синтез новых фосфорорганических соединений – α -аминофосфоновых кислот путем аминотилфосфорилирования гибкоцепных ароматических диаминов, кетонов, фосфористой кислотой и ее производными. Выявлены оптимальные условия реакции и установлено их строение комбинированным использованием современных физико-химических методов - ИК-спектрометрией с преобразованием Фурье, ^1H -, ^{31}P - ЯМР- спектрометрии, масс-спектроскопии, ТГ/ДСК анализа и др.;
- впервые осуществлен мониторинг синтеза α -аминофосфоновых кислот, и определены кинетические параметры процесса;
- впервые изучена ингибирующая солеотложения активность разработанных реагентов на модельных водно-солевых растворах и сравнительное изучение их с промышленно-производимыми ингибиторами солеотложения;
- впервые изучено влияния полученных соединений на механизм образования кристаллов и их морфологии методом сканирующей электронной спектроскопией;
- впервые проведен комплексный физико-химический анализ пластовых вод Западного Казахстана;
- впервые получены новые коагулянты и испытаны на пластовых водах Западного Казахстана;
- впервые разработана оптимальная технологическая схема получения из гибкоцепных ароматических диаминов новых α -аминофосфоновых кислот.

Обоснованность и достоверность полученных данных подтверждены результатами неоднократного повторения экспериментов с применением наиболее современного и надежного оборудования (ИК-, ^1H -, ^{31}P -спектроскопия, масс-спектроскопия, СЭМ, ДСК, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, ТГ/ДСК анализ). Метод сканирующей электронной микроскопии позволяет оценить формы и размеры образцов кристаллов, а энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия обеспечила идентификацию их состава. Достоверность разработанных научных положений осуществлялась сравнением результатов, полученных различными методами. Результаты исследования подтверждены использованием современного

оборудования, имеющих класс точности 0,25-0,5, и методов анализа, а также воспроизводимостью результатов исследований.

Связь работы с планом государственных научных программ. Данная диссертация выполняется согласно научно-технических программ, а также хозяйственных договоров:

«Научно-техническое обоснование инноваций химического кластера в области создания новых материалов и технологий для повышения эффективности и экологической устойчивости промышленного производства». Номер проекта 2018/BR053630. Договор № 259 от 28.03.2018 г.

«Водородная энергетика активированных сплавов металлов в решении сложных экологических проблем». Номер проекта 2018/AP0513541. Договор №110 от 5 марта 2018 г.

«Разработка комплексной экологически безопасной технологии утилизации промышленных отходов нефтепереработки ТОО «АНПЗ», деметаллизации и очистки от серы тяжелых нефтей и нефтепродуктов с использованием водородной энергетике ЭАВ нового поколения». Договор № 359-18 от 19.04.2018 г.

«Услуги по определению возможности применения способов удаления АСПО нефти в прудах дополнительного отстоя ТОО «АНПЗ»». Договор №943-17 от августа 2017 г.

«Разработка способа химического разрушения донных отложений в мазутных резервуарах ТОО «ПНХЗ»» Договор №15146.06 от 30 марта 2017

Основные положения, выносимые на защиту:

- разработка и синтез новых α -аминофосфоновых кислот, полученных конденсацией ароматических гибкоцепных диаминов, с кетонами и фосфористой кислотой и ее производными для ингибирования солеотложения высокоминерализованных пластовых, оборотных и сточных вод;

- установление строения α -аминофосфоновых кислот методами ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием модели, ^1H -, ^{31}P -ЯМР-спектроскопии, масс-спектроскопии, ТГ/ДСК анализа и др;

- мониторинг реакции синтеза α -аминофосфоновых кислот и расчет кинетики процесса на его основе;

- ингибирующая солеотложения активность разработанных реагентов на модельных водно-солевых растворах и сравнительное изучение их с промышленно-производимыми ингибиторами солеотложения;

- влияние полученных соединений на механизм образования кристаллов и их морфологии методом сканирующей электронной спектроскопии;

- комплексный физико-химический анализ пластовых вод Западного Казахстана;

- получение новых коагулянтов и их испытания на пластовых водах Западного Казахстана;

- технологическая схема получения новых α -аминофосфоновых кислот на основе гибкоцепных ароматических диаминов.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы заключается в разработке методов синтеза α -аминофосфоновых кислот, установлении методами ИК-, ^1H -, ^{31}P -ЯМР-спектроскопии и масс-спектроскопии строения новых α -аминофосфоновых кислот.

Практическая значимость работы заключается в синтезе новых α -аминофосфоновых кислот и в использовании их в качестве ингибиторов солеотложения. Получение активированных сплавов алюминия и их применение в качестве коагулянтов для очистки пластовых вод Западного Казахстана.

Апробация результатов диссертационной работы.

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на научных конференциях и симпозиумах: - Международный конгресс - 6th International Congress "Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances Safety - Toxicology and Ecology Issues". (3-10 мая, 2015 г., Гераклион, Крит, Греция); - Международные Сатпаевские чтения «Роль и место молодых ученых в реализации новой экономической политики Казахстана». Апрель, 2015, Алматы, Казахстан; - Международный конгресс - 7th International Conference «Biomaterials and Nanobiomaterials Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues». (8-15 мая, 2016. Гераклион, Крит, Греция; - «Современные проблемы высшего образования и науки в области химии и химической инженерии» (Алматы: КазНУ им аль-Фараби); - Научно-практическая конференция "Новые достижения в проектировании: взгляд в будущее". - ТОО НИПИ "Каспиймунайгаз"-2016 г апрель, Атырау, Казахстан; – Международная конференция - Международный Беремжановский съезд по химии и химической технологии, 9-10 декабря 2016, Алматы, Казахстан; - Международная конференция - International workshop on UK research collaboration with Kazakhstan "Utilization and treatment of wastes arising from mining activities, oil and other industries" Newton-Al-Farabi. – 2016, Алматы, Казахстан; - Международный конгресс - Congress "Société Française de Génie des Procédés" (12-13 июля 2017 г. Нанси, Франция); - Международные Сатпаевские чтения «Инновационные решения традиционных проблем: инженерия и технология, 2018, Алматы, Казахстан; - Международная научно-практическая конференция «Современные тренды высшего образования и науки в области химической и биохимической инженерии», 13-14 сентября 2018, Алматы, Казахстан.

Публикации.

По результатам диссертации опубликовано 14 работ.

Основные результаты исследования Исабаева Е.А. изложены в 1 статье в изданиях из перечня, утвержденных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Республики Казахстан, 2 инновационных патента РК приравненных к статьям утвержденных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Республики Казахстан, 1 статье в журнале входящих в базу данных «Scopus», 1 статье в журнале входящий в базу данных «Thomson

Reuters», 9 тезисов докладов в международных конференциях, в том числе, 3 тезиса в странах дальнего зарубежья.

Личный вклад автора.

Осуществлен обзор и анализ литературы по тематике диссертации, проведены экспериментальные исследования, анализ полученных результатов, их интерпретация и обсуждение.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из 4 разделов, заключения, списка использованных источников из 148 наименований. Работа изложена на 111 страницах, включает 36 рисунков и 14 таблиц.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Солеотложение. Виды солеотложения

Интенсификация процессов добычи и подготовки нефти заводнением нефтяных пластов и применением тепловых методов воздействия на нефтяные эмульсии позволяет резко увеличить нефтедобычу и получать товарную нефть высокого качества. Однако, наблюдаемое при этом нарушение равновесия в насыщенных солями пластовых водах, связанное с опреснением их, приводит к образованию отложений во всей технологической цепи оборудования – от нефтяной скважины до установки подготовки нефти. Отложения солей разнообразны по своему составу, но в основном это карбонат кальция, сульфат кальция и сульфат бария. Выпадение солей щелочноземельных металлов в виде карбонатов и сульфатов вызывает особую озабоченность, поскольку эти соли обычно имеют обратную растворимость, то есть их растворимость уменьшается с увеличением температуры. Вода, находящаяся в породах из карбоната или известковистого песчаника, обычно содержит избыток катионов двухвалентного кальция (Ca^{2+}) и магния (Mg^{2+}). Пластовые воды в песчанике обычно содержат катионы бария (Ba^{2+}) и стронция (Sr^{2+}) [1-12]. В Казахстане минерализованная вода на нефтяных месторождениях достигает 20-80% [13]. В некоторых случаях минерализация достигает уровня 220-250 г/т, что приводит к высокому осаждению солей [14].

В работе [15] указывается, что пластовые воды нефтяных месторождений, как правило, представляют собой сложные многокомпонентные системы, содержащие:

- Ионы растворимых солей:
 - анионы: OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- ;
 - катионы: H^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и др.;
 - микроэлементов: Br^- , I^- , F^- и др.;
- коллоидные частицы: SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 ;
- растворенные газы: CO_2 , H_2S , CH_4 , H_2 , N_2 и др.;
- нафтеновые кислоты и их соли.

Отмечается также [15, – С.161], что количественные соотношения между содержанием ионов в воде определяют тип пластовых и нефтепромысловых сточных вод. Классификация пластовых вод производится по степени их минерализации и химическому (ионному) составу.

Описывается [16], что в процессе разработки и эксплуатации нефтяных месторождений возникают солевые отложения с преобладанием следующих типов солей: кальцита – CaCO_3 , гипса – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрита CaSO_4 , бассанита - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, барита - BaSO_4 , баритоцелестина – $\text{Ba}(\text{Sr})\text{SO}_4$, галита NaCl . На поздних стадиях разработки залежей проявляются отложения сульфидных солей, главным образом, сульфида железа. В целом осадки солевых отложений не являются мономинеральными и имеют сложный петрографический состав, включающий как минеральную, так и органическую часть, которая при химических анализах квалифицируются как «потери при

прокаливании». Наряду с углеводородными компонентами и продуктами коррозии, по данным исследователей, в составе солевых отложений могут присутствовать десятки различных минералов.

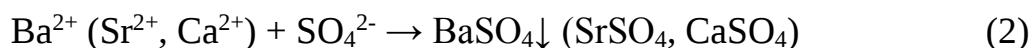
Известно [17-18], что к основным причинам образования солей в нефтяных скважинах при разработке месторождений являются:

- снижение давления и увеличение температуры добываемых флюидов, что приводит к выделению растворенного углекислого газа в газовую фазу и выпадению осадка:



Снижение содержания CO_2 в растворе приводит к уменьшению концентрации угольной кислоты, что увеличивает показатель pH раствора, и, как следствие значительно снижает растворимость CaCO_3 .

Смешение несовместимых вод (обычно добываемая вода содержит катионы кальция, бария и стронция и смешение их с закачиваемой водой, содержащей сульфат ионы, приводит к образованию нерастворимых сульфатов, таких как барит, целестин, гипс и ангидрит):



Решение проблемы предотвращения солеобразования при добыче нефти является актуальной задачей для всех крупных нефтяных стран мира - США, Канады, Великобритании (в акватории Северного моря), странах Южной Америки, Африки, Юго-Восточной Азии, на Ближнем Востоке (зона Суэцкого залива), России, Азербайджана, Казахстана и другим странам.

На территории Казахстана самым распространенным видом отложений на нефтепромысловом оборудовании и в скважинах являются отложения, содержащие в основном сульфат кальция (60-80%), карбонаты кальция и магния (5-16%). Влага и углеводородные соединения составляют 7-27%. При определенных условиях каждая молекула сульфата кальция связывает две молекулы воды, в результате чего образуются кристаллы гипса, поэтому такие осадки называют гипсовыми отложениями. Если при этом в составе осадков содержится более 15% твердых и тяжелых углеводородных соединений нефти, то они классифицируются как гипсоуглеводородные отложения. В составе отложений в виде примесей присутствуют до 0,5–4,5% окислов железа и до 0,5–3,0% кремнезема, наличием которых объясняется коррозия оборудования и вынос песчинок жидкостью в процессе эксплуатации скважины [2, - С.15].

Анализ структуры и минерального состава солевых отложений, проведенный авторами [19-20], показал, что солевые отложения в процессе разработки и эксплуатации нефтегазовых месторождений имеют сложный состав и структуру в зависимости от гидрохимических и термобарических условий их образования, хемогенной среды, характера и режима движения газожидкостной смеси по стволу скважины, особенностей освоения залежей.

1.1.1 Отложения карбонатов кальция и магния и механизмы образования карбонатных солей

Известно [21-22], что в пластовых водах углекислый газ находится как в свободной, так и растворенной формах. Он может присутствовать в виде недиссоциированных молекул угольной кислоты H_2CO_3 , гидрокарбонат — ионов HCO_3^- и карбонатных ионов CO_3^{2-} . В кислых и слабокислых водах ($pH=1-3$ и $pH=4-6$), доминирует недиссоциированная кислота; в нейтральных и слабощелочных водах ($pH=6-8$ и $pH=8-10$) — ион HCO_3^- , в сильно щелочных водах ($pH=11-14$) — ион CO_3^{2-} . Карбонат кальция (кальцит) $CaCO_3$ - часто встречаемый осадок. В ряде работ [23-24] установлено, что растворимость в дистиллированной воде очень низка, при температуре $25^\circ C$ растворимость $CaCO_3$ составляет 0,053 г/л, что примерно в 40 раз меньше растворимости гипса. С повышением температуры растворимость кальцита существенно уменьшается. Поэтому по мере повышения температуры возможность отложения $CaCO_3$ увеличивается. Влиянием температурного фактора можно объяснить образование карбонатных осадков в некоторых глубоких нагнетательных скважинах с высокой пластовой температурой, куда закачивается вода, насыщенная карбонатом кальция в поверхностных условиях. Этим же обусловлено образование накипи на поверхности нагревателей водонефтяных эмульсий, в теплообменниках и т.д.

Выявлено [26], что присутствие в воде CO_2 оказывает существенное влияние на растворимость кальцита. В дистиллированной воде, полностью лишенной CO_2 , растворимость карбоната кальция при $25^\circ C$ составляет всего 0,014 г/л, т.е. снижается примерно в 4 раза по сравнению с растворимостью в воде, находящейся в равновесии с воздухом.

При растворении кальцита в воде, содержащей двуокись углерода, происходит химическая реакция с образованием хорошо растворимого бикарбоната кальция $Ca(HCO_3)_2$:

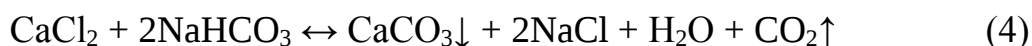


На основании полученных результатов авторы работ [27-29] пришли к выводу, что для образования бикарбоната кальция и предотвращения отложения кальцита из раствора необходимо некоторое количество свободной двуокиси углерода в воде. Отмечается, что снижение давления в системе газ - вода, приводящее к соответствующему снижению парциального давления CO_2 , может быть одной из причин уменьшения растворимости кальцита и выпадения его в осадок. Именно этот процесс вызывает частое отложение кальцита на стенках НКТ в добывающих скважинах выше глубины начала разгазирования нефти или выше точки ввода газа в НКТ в газлифтных скважинах.

Наряду с этим установлено [30-32], что в добывающих скважинах по мере подъема продукции происходит снижение температуры (при этом растворимость карбоната кальция увеличивается) и уменьшение давления (что вызывает понижение растворимости карбоната кальция). Согласно [28], при

выяснении причин отложения карбонатных осадков в добывающих скважинах и системе сбора и подготовки нефти необходимо учитывать совместное проявление этих двух противоположно направленных факторов, а также pH среды. В кислой среде растворимость кальцита значительно больше, чем в щелочной. По мере увеличения pH воды вероятность выпадения карбонатных осадков повышается [33]. Это связано с тем, что растворимость CO₂ также зависит от pH водных растворов: чем более кислая среда, тем больше в ней может быть растворено двуокиси углерода.

Одной из причин пресыщения попутных вод кальцитом является процесс смешивания различных типов несовместимых вод по химической реакции [34-35]:

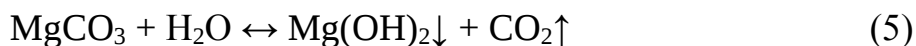


Как показали исследования ряда авторов [36] условия и причины отложения карбонатных солей гораздо более многообразны чем причины отложения всех других солей, встречающихся в нефтепромысловой практике. Например, исследованиями [37] установлено, что на карбонатное равновесие существенное влияние могут оказывать природные амфотерные соединения, переходящие из нефти в воду. Так, выделенные из нефти кислотные соединения при наличии нафтеновых и карбоновых кислот обладают эффективностью осаждения ионов кальция и магния из растворов на 90-100 % [38]. В этой же работе была выявлена ингибирующая активность компонентов нефти, выделенных из осадков и содержащих амфотерные соединения, которые состояли в основном из карбоновых кислот. Они, так же, как и кислотные соединения из нефти, обладали эффективностью осаждения. При содержании их в растворе 0,01 % (по массе) эффективность осаждения иона кальция достигала 93 %, а иона магния – 63 %.

В некоторых случаях [25, - С.463] в составе отложений при добыче нефти встречены осадки карбоната магния. Растворимость карбоната магния в дистиллированной воде составляет 0,223 г/л, т.е. почти в 4 раза превышает растворимость карбоната кальция. Как и для кальцита, растворимость карбоната магния растет с увеличением парциального давления CO₂ и уменьшается при повышении температуры.

Обычно карбонат магния не представляет такой опасности, как осадки карбоната кальция. Как правило, природные воды, содержащие магний, имеют в своем составе и кальций. Любое, нарушение равновесия в воде, направленное на уменьшение растворимости карбоната магния, будет также уменьшать и растворимость карбоната кальция, который, как менее растворимый, первым начнет выпадать в осадок, что приведет к соответствующему снижению содержания карбонат - ионов в растворе. Поэтому, несмотря на существенное нарушение условий карбонатного равновесия, пластовые воды, содержащие кальций и магний, обычно выделяют осадки карбоната кальция [39].

Автор отмечает [25, – С.463], что исключения из этого правила могут быть при смешении вод, одна из которых находится в равновесном состоянии по отношению к ионам Ca^{2+} , Mg^{2+} и CO_3^{2-} , а другая обогащена магнием. В этом случае карбонат магния может выпадать в осадок раньше карбоната кальция. При температуре выше 82°C карбонат магния разлагается с образованием гидрооксида магния по уравнению:



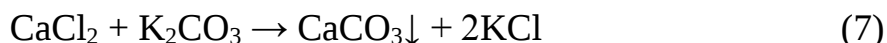
Если из попутных вод выпадают и сульфатные, и карбонатные соли, то обычно наблюдается четкая локализация осадков: в НКТ, особенно в нижней половине скважины, преобладают сульфаты кальция и бария, а в наземных сооружениях отлагаются углекислые соли кальция и отчасти магния.

На основании анализа научно - технической литературы [40-41] можно выделить следующие причины образования карбонатных солей:

- снижение давления при подъеме скважинной продукции;
- повышение температуры, например, за счет теплоотдачи погружного электродвигателя;
- пересыщение раствора растворимой солью по причине изменения давления и температуры или смешения вод одного типа, но с разной концентрацией ионов; например, при закачке воды, содержащей гидрокарбонат кальция, в пласты с высокой температурой равновесие реакции сдвигается вправо и в результате реакции образуется малорастворимый карбонат кальция:



- изменение химического состава воды при смешении вод различных типов:



1.1.2 Механизмы образования сульфатных солей. Отложения сульфата кальция, бария, стронция

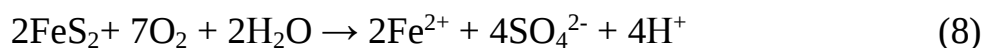
При изучении механизма образования сульфатных солей в нефтепромысловом оборудовании исследователи как правило, устанавливают причины увеличения концентрации сульфат - ионов в нагнетаемых в пласт водах, а также к изучению характера изменения растворимости осадкообразующих ионов в связи с изменившимися термодинамическими условиями при фильтрации жидкости в пласте, подъеме жидкости с забоя скважины на дневную поверхность и движении по промысловым коммуникациям [42].

Многие исследователи [43-45] приходят к мнению, что одной из причин увеличения содержания сульфат - ионов в попутной воде по сравнению с

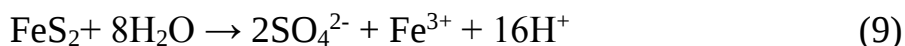
нагнетаемой являются растворение и выщелачивание породообразующих минералов породы продуктивного пласта. Обогащение движущейся в продуктивном пласте опресненной воды сульфат - ионами возможно за счет выщелачивания гипса и ангидрита, содержащихся в скелете пласта.

Авторы работ [25, – С.453] считают, что основными факторами, влияющими на увеличение концентрации иона SO_4 , являются: растворение сульфатсодержащих минералов продуктивного пласта: окисление рассеянного во вмещающих породах пирита кислородом, растворенным в закачиваемых водах; окисление сероводорода и других соединений серы, растворенных в пластовой воде до сульфатов серобактериями и тиобактериями; десорбция сульфатов из нефти: обогащение воды сульфатами при взаимодействии ее с вмещающими породами, в частности, в связи с десорбцией обменных оснований.

Одним из факторов, влияющих на изменение концентрации ионов SO_4 при фильтрации пластовых вод через породу, содержащую гипс, является окисление находящихся в породах продуктивного пласта сульфидов, в частности пирита [46]. Нагнетаемая в продуктивные пласты вода содержит в значительных количествах кислород (до 12 мг/л и выше), что способствует окислению по следующей схеме:



при отсутствии свободного кислорода



Автор статьи [25, – С.454, 47] о возможности обогащения закачиваемых вод сульфат - ионами за счет окисления рассеянных во вмещающих породах сульфатов кислородом, растворенным в закачиваемой воде, придерживается различных мнений по данному вопросу.

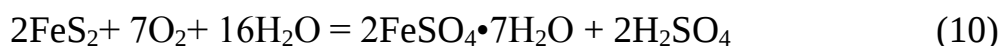
При изучении особенностей характера выщелачивания сульфатных минералов из карбонатных и терригенных пород при разработке нефтяных месторождений Самарской области [48] заметили, что при закачке пресных вод в карбонатные пласты критическая перенасыщенность попутных вод сульфатом кальция не возникает и выпадение заметных количеств гипса не обнаруживается. Если же в продуктивном пласте, сложенном терригенными породами, обнаруживается хотя бы 0,15 - 0,2 % (по массе) сульфатов, то при закачке пресных или слабоминерализованных вод выпадение гипса в скважинах и системах сбора нефти наблюдается повсеместно.

Некоторыми авторами [49] отвергается возможность окисления сульфатов, особенно пирита, кислородом, растворенным в закачиваемой воде, так как окисление сульфидов может осуществляться лишь при значении окислительно-восстановительного потенциала 100 мВ и выше. Исследования А.Д. Ли [50] показали, что содержание кислорода при закачке воды в залежь

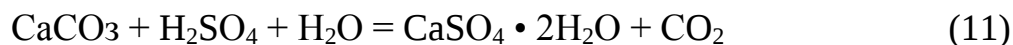
резко уменьшается от 8 до 0 мг/л уже на расстоянии 4-6 м от забоя скважины, а значение окислительно-восстановительного потенциала падает от 360 до 150 мВ.

Другие исследователи [51] утверждают возможность окисления пирита кислородом, содержащимся в закачиваемых водах, так как анализы проб воды, извлеченной из скважин, показывают отсутствие кислорода практически при любой степени ее опреснения, тогда как закачиваемая в продуктивный пласт вода содержит растворенный кислород в количестве от 5,8 до 12,9 мг/л.

Действие кислорода на пирит в присутствии воды приводит к образованию мелантерита (железного купороса) и свободной серной кислоты, т.е. [52]:



Образующаяся при окислении пирита свободная серная кислота, будучи сильным реагентом, воздействует на присутствующие в цементной части песчаников и алевролитов карбонаты, способствующие образованию гипса:



Скорость обогащения воды ионами SO_4^{2-} зависит от количества пирита, сидерита и ангидрита в породе, размера поверхности соприкосновения воды с этими минералами и температуры [52 – с.35].

По мнению авторов [53], одновременно с образованием сульфатов кальция, начинает обостряться ситуация с отложениями сульфатов бария (BaSO_4). Так за 2005 год отмечено 32 случая; за 2006 год — 56 случаев; за 2007 год — 88 случаев, за 2008 год — 96 случаев, за 8 месяцев 2009 — 64 случая. Проведенный анализ показал, что 97% данных отказов происходит после освоения скважин и проведения ГРП. Исследование состава химических реагентов, используемых при ГРП, показало, что при взаимодействии с водой они разлагаются с образованием сульфата аммония, серной кислоты и кислорода, что приводит к многократному увеличению в пластовой воде сульфат - ионов, а следствие этого — к образованию нерастворимых солей сульфата бария (барита), а также сульфата кальция (ангидрита).

На основе результатов комплексных лабораторных исследований авторы [54] приходят к выводу, что в пластовых условиях по мере продвижения по пласту закачиваемых вод при удалении от нагнетательных скважин эти воды все более и более лишаются свободного кислорода до полного его исчезновения. Но начиная от призабойных зон водонагнетательных скважин, серный колчедан, постепенно окисляясь, перестает быть потребителем кислорода, который может проникать все дальше по пути движения вод.

Одной из причин обогащения закачиваемых вод сульфат - ионами и выпадения гипса, по исследованиям исследователей [55] могут являться погребенные воды. В работе [56] исследования показали, что состав

погребенной воды может быть иной, чем пластовой, в том случае, если она не имеет непрерывной связи с краевой или подошвенной водой. Погребенная вода характеризуется более высокой минерализацией и содержит большее количество сульфат - ионов по сравнению со свободной водой того же пласта. Кроме того, как показали проведенные в Гипровостокнефти исследования солевых комплексов из "безводных" нефтей месторождений Самарской области, уже в "безводный" период эксплуатации скважин с погребенными водами выносилось значительное количество сульфатов (от 3 до 60 г/м³ нефти) [57]. Авторы пришли к выводу, что насыщение сульфатами закачиваемых в залежь пресных вод может происходить в результате контакта с погребенными водами.

В работах [58-59] обобщены исследования причин образования сульфатных солей и выделены три основные причины выпадения гипса из попутно добываемых вод, представляющих собой насыщенные или близкие к насыщению растворы сульфата кальция.



Рисунок 1 - Схема процессов, вызывающих гипсоотложения из попутно добываемых вод нефтяных месторождений [26, - С.461]

Процесс высаливания гипса происходит, во-первых, в результате изменения термодинамических условий (давления и температуры) в пласте, на забое скважины и по пути движения водонефтегазового потока; во-вторых, на растворимость сульфата кальция, при прочих равных условиях, влияют концентрации других солей, находящихся в попутно добываемой воде; в-третьих, осаждение гипса могут стимулировать активные водорастворимые органические соединения.

Автор [25, – С.460] предложил создать схему процессов, вызывающих гипсоотложения (рисунок 1), на которой показано, что все причины, вызывающие процесс гипсоотложения из попутно добываемых вод нефтяных месторождений. Процессы условно подразделена на две категории. Первая - это причины, приводящие к обогащению попутно добываемых вод сульфат - ионами. Вторая - это причины, ведущие к выпадению гипса из попутно добываемых вод.

Исследователи [25, - С.459] отмечают, что, несмотря на достаточно высокий уровень теоретических, экспериментальных исследований и промысловых наблюдений, еще недостаточно полно изучено влияние на образование и отложение неорганических солей таких факторов, как наличие и состав нефти и газа в движущейся смеси; гидродинамика потока: режимы работы скважин и др.

1.1.3 Отложения хлористого натрия

Практически основным солевым компонентом всех пластовых вод является - хлористый натрий (NaCl). Галит - хорошо растворимое вещество, его растворимость в дистиллированной воде при температуре 30 °С составляет 363г/1000г воды [25, С.464]. Растворимость хлористого натрия существенно увеличивается с ростом температуры. Влияние давления на растворимость NaCl невелико, повышение давления несколько увеличивает растворимость.

Отложения хлористого натрия при добыче нефти встречаются на тех месторождениях, где залежи нефти контактируют с высокоминерализованными рассолами. Например, минерализация пластовых вод нефтяных месторождений Белоруссии достигает 380 г/л, в Иркутском районе (Марковское и другие месторождения) известны рассолы предельной концентрации до 600 - 650 г/л, пластовые воды месторождения Хасси Месауд (Алжир) содержат до 450 г/л солей [25 – С.464].

При обводнении нефтяных скважин этих месторождений пластовой водой отмечены многочисленные соляные пробки, причем осадок состоит почти исключительно из чистого галита.

На месторождениях, эксплуатирующихся с применением закачки воды, отложения галита встречаются сравнительно редко. Отмечается [25, - С.464] в тех скважинах, где попутная вода представлена пластовыми рассолами по мере подхода нагнетаемой воды и образования смешанных вод появление галитных пробок прекращается, хотя и возможно образование других солей. Основная

причина выпадения хлористого натрия из попутной воды нефтяных месторождений является снижение температуры и давления, приводящие к их перенасыщению солью.

1.2 Методы предотвращения и удаления отложений неорганических солей

Образующиеся отложения солей резко снижают производительность технологических процессов добычи нефти, вызывают перегрев материала жаровых труб, аварии и простои оборудования и, как следствие, происходит загрязнение окружающей среды, а иногда и выход из строя полностью всего оборудования [9, - С.58, 25, - С.476]. В настоящее время отмечается тенденция роста числа скважин и установок подготовки нефти осложненных отложениями солей на большинстве нефтяных месторождений [61]. Поэтому целесообразно рассмотреть методы их предотвращения.

В отечественной и зарубежной практике известны различные методы борьбы с отложениями неорганических солей при добыче нефти [2, - С.211,62]. Все технологии борьбы с солеотложениями делятся на предупреждение и удаление солеотложения. Методы предупреждения отложения солей делятся на физические, химические, и технологические. Физические методы включают воздействие на продукцию магнитным полем или акустическим полем. Технологические — требуют защитные покрытия, подбор и подготовку рабочего агента для системы поддержания пластового давления. Также к технологическим методам относится изменение технологических режимов работы скважин и насосного оборудования. Четвертая составляющая — ограничение водопритоков в скважине. Пятая — это турбулизация потоков, применение хвостовиков и солесборников. Также к методам предупреждения солеотложения относятся химические методы — это применение различных ингибиторов солеотложения.

Отмечается [2, - С.212], что многолетний опыт борьбы с отложениями неорганических солей показал, что наиболее эффективны методы, основанные на предупреждении отложения солей. При этом правильный выбор метода может быть сделан лишь на основе тщательного изучения гидрохимической и термодинамической обстановки по эксплуатационным объектам, с выявлением основных причин, вызывающих перенасыщение попутно добываемых вод солеобразующими ионами, поскольку выпадение и отложение неорганических солей зависят от условий, при которых нарушается химическое равновесие системы, т.е. при переходе попутных вод в состояние перенасыщения.

Формирование отложений неорганических солей на поверхности оборудования зависит также от свойств подложки, электрокинетических и других физико-химических явлений, происходящих на поверхности раздела фаз. В реальных технологических процессах добычи, сбора и подготовки нефти многие явления происходят одновременно, что усложняет исследование формирования отложений в целом.

Существенные затруднения в выявлении причин выпадения солей возникают из-за отсутствия систематической достоверной информации по гидрохимическим и гидрогеологическим изменениям на разрабатываемых объектах в течение длительного времени [14, - С.73].

1.2.1 Химические методы предотвращения солеотложения

Из известных способов предупреждения отложения неорганических солей при добыче нефти, наиболее эффективным и технологичным является способ применения химических реагентов – ингибиторов [2, - С.212, 25, - С.480]. В результате лабораторных и промысловых исследований [63], посвященных проблеме борьбы с образованием НОС на нефтяных месторождениях, было предложено и испытано множество химических реагентов - ингибиторов, предотвращающих эти отложения.

Химические способы борьбы с солеотложением основаны на применении реагентов, препятствующих отложению солей на поверхности промыслового оборудования. В практике нефтедобычи за рубежом этот метод является основным. Как показал мировой опыт [62, - с.42] нефтедобывающей промышленности, применение химических реагентов позволяет получить качественную и продолжительную защиту оборудования от солеотложения при сравнительно небольших затратах.

Все известные [25, - С.481] ингибиторы отложения минеральных солей можно подразделить на две большие группы:

- однокомпонентные, представленные определенным типом химического соединения;
- многокомпонентные, составленные из различных химических соединений.

В работах [2, - С.213] предложена классификация ингибиторов отложения неорганических солей на основе их химического строения. Однокомпонентные ингибиторы, на основании различий в химической природе, подразделяются на анионные и катионные.

К анионным ингибиторам относятся: производные карбоновых кислот (полимерные соединения акрилового ряда, сополимеры на основе малеинового ангидрида); производные сульфокислот; фосфоропроизводные (неорганические полифосфаты, органические фосфаты).

Среди производных фосфоорганических ингибиторов солеотложения выделяют - эфиры фосфорной кислоты, фосфонаты, аминокислоты. Последние, по сути, являются амфотерными ингибиторами.

К катионным ингибиторам относятся полиалкиленамины, моноамины, четвертичные аммониевые основания, полиэтоксилированные амины.

Многокомпонентные ингибирующие композиции готовят из двух и более компонентов и условно подразделяют на две большие подгруппы: составы, в которых один из компонентов не является ингибитором отложений солей. Кроме ингибитора такие составы содержат поверхностно-активное вещество неионогенного типа, которое или усиливает действие ингибирующей добавки,

или имеет другое самостоятельное значение, но не ухудшает при этом действия ингибирующего компонента; составы, в которых все компоненты являются ингибиторами отложений солей. Большую группу ингибирующих препаратов составляют композиции, содержащие в качестве ингибитора отложений минеральных солей конденсированные полифосфаты, производные полиакриловой кислоты, фосфоновые кислоты, многоатомные спирты, эфиры фосфоновой кислоты, серосодержащие соединения [25, - С. 481].

Большое внимание уделяется ингибиторам на основе комплексонов. В зависимости от механизма действия они делятся на два типа [11, - С.282]:

1. Ингибиторы на основе карбоксилсодержащих соединений, которые могут связываться с ионами кальция, таким образом предотвращают образование кристаллов сульфатов или карбонатов, когда они используются в стехиометрическом отношении;

2. Ингибиторы, содержащие фосфоновые группы, обладающие «пороговым» эффектом и действующие в качестве хелатантов, способные в субстехиометрическом отношении ингибировать рост кристаллов осаждающих солей. Эти ингибиторы также обладают кристалл разрушающим эффектом в случае образования кристаллических ядер. Они способны изменять форму зародышей и замедлять его рост.

В настоящее время для предотвращения солеотложений используются синтетические добавки, такие как фосфонаты, фосфонокарбоксилаты, органические сульфонаты и фосфонированные полимеры, которые оказались очень эффективными. В данное время на практике основное внимание уделяется ингибиторам солеотложения на основе фосфорсодержащих комплексонов [64]. Основными производителями являются «Monsanto Co» (Dequest), «Nalco» (Visco), США; «Миррико» (Descum-2), Россия; «Манучар Н.В.», Бельгия; «Roemex Limited», Великобритания и др. [3, – С.471].

Следует отметить, что некоторые реагенты обладают недостатками, когда они используются в нефтяных и газовых месторождениях. Некоторые ингибиторы термически нестабильны [65-66]. Концентрация большинства других ингибиторов довольно высокая (10-20 мг/л) [67], что приводит к неоправданно высоким затратам. Использование этих реагентов не всегда экономически оправдано [68].

В работах [2, – С.214, 25,-С.481] дана классификация большинства известных ингибиторов отложения неорганических солей и достаточно глубокий анализ их эффективности. Широкое применение в практике нефтедобычи нашли следующие ингибиторы [25, - С.482-491].

Полиакриламид (ПАА) - ингибитор анионного типа, его применение основано на способности образовывать на ингибируемой поверхности мономолекулярную пленку, которая является защитным барьером для отложения солей. Рекомендуется применять гидролизированный ПАА с молекулярной массой 10000-20000 у.е. Для предотвращения отложения солей в скважинах производится промывка скважин водным раствором с содержанием 10-60 г/м³ ПАА. В связи с применением ПАА для увеличения нефтеотдачи

пластов положительные результаты по ингибированию отложения солей могут быть получены при закачке растворов ПАА в пласт через водонагнетательные скважины. При этом оптимальная дозировка ПАА составляет 10-20 г/м³ закачиваемой воды.

Гидролизированный полиакрилонитрил (гипан) - реагент, который по химической природе и механизму ингибирования аналогичен ПАА. Рекомендуются применять гипан с молекулярной массой от 20000 до 100000. Оптимальные дозировки 5-10 г/м³ обрабатываемой воды. Рекомендуются применять в системах подготовки воды, бойлерах и для обработки скважин путем промывки.

Гексаметафосфат натрия (NaPO_3)₆ и триполифосфат натрия (ТПФН). До 1980 г. отечественная промышленность выпускала только ингибиторы из класса неорганических полифосфатов гексаметафосфат (ГМФН) и триполифосфат натрия (ТПФН) (NaPO_3)₆, которые впервые применены в объединениях "Грознефть" и "Оренбургнефть". В теплообменниках находилась девонская нефть с 50%-ной обводненностью до 50 °С. Причиной отложения гипса явилось высокое пересыщение хлоркальциевых вод сульфатом кальция.

СНПХ-5301 - ингибитор солеотложения. разработанный в НПО "Союзнефтепромхим". Основой этого многокомпонентного ингибитора является ОЭДФ. В его состав входят другие добавки, улучшающие свойства ингибитора, - водный раствор аммиака, гликоли и другие компоненты. СНПХ-5301 выпускается в летней и зимней товарных формах. В зависимости от состава минерализованных вод эффективные дозировки ингибитора для предотвращения отложений карбоната и сульфата кальция, сульфата бария составляют 5-30 г на 1 т попутно добываемой воды.

SP-181 - импортный ингибитор солеотложения. представляющий собой многокомпонентную композицию. Основой ингибитора являются органические фосфаты. В товарной форме представляет собой жидкость темно-коричневого цвета плотностью 1.13 г/см³. Температура замерзания минус 9 °С. Термостойкость более 80 °С. 2%-ный водный раствор совместим с пластовыми водами, содержащими не более 4 г/л ионов кальция. Предназначен для предупреждения отложения карбонатов и сульфатов кальция. Рекомендуемая дозировка реагента 15-20 г/м³.

SP-203 - импортный ингибитор солеотложения. представляющий собой многокомпонентную композицию, активным началом которой являются органические фосфаты. Представляет собой жидкость желтого цвета плотностью 1.13 г/см³. Можно использовать при температурах минус 40 °С. Термостойкость более 80 °С. 2%-ный водный раствор совместим с пластовыми водами, содержащими не более 1.5 г/л ионов кальция. Предназначен для защиты скважин и поверхностного оборудования от отложений сульфата кальция, бария и карбоната кальция. Дозировки (15- 50 г/м³) зависят от состава предупреждаемых отложений. Наибольшие дозировки необходимы для предупреждения сульфата бария 30-50 г/м³.

Корексид-7647 (К-7647) - импортный ингибитор солеотложения, представляющий собой многокомпонентную композицию, активным началом которой являются полимеры. Представляет собой жидкость светло-коричневого цвета плотностью 1.16 г/см³. Температура застывания -23 °С. Отличительной особенностью ингибитора является повышенная термостойкость 260 °С. 2%-ный водный раствор совместим с пластовыми водами, содержащими не более 5 г/л ионов кальция. Предназначен для предотвращения отложения солей в скважинах, глубинно-насосном оборудовании и теплообменных аппаратах подготовки нефти и воды. Дозировки при предотвращении отложения сульфата и карбоната кальция составляют 15 г/м³, а сульфата бария - 50 г/м³ обрабатываемой воды [25, - С.482-491].

К ингибиторам солеотложения предъявляются жесткие требования, которые можно подразделить на общие и специальные [2, - С.250].

Общие требования:

- не должны оказывать отрицательного воздействия на технологические процессы добычи, сбора, транспорта и подготовки нефти, в том числе и при применении в них химических продуктов для других целей;
- не должны оказывать отрицательного влияния на технологический процесс переработки нефти и не снижать качество продуктов переработки;
- не должны повышать коррозионную активность среды, в которой они растворены;
- не должны способствовать повышению стойкости водонефтяной эмульсии;
- должны быть безопасными для обслуживающего персонала и безвредными для окружающей среды;
- остаточное содержание ингибиторов в различных по составу растворах должно аналитически определяться в промысловых условиях;
- каждый ингибитор должен иметь технологическую характеристику применения, предельно допустимую концентрацию в воде и воздухе, а также рекомендации по безопасному ведению работ.

Специальные требования:

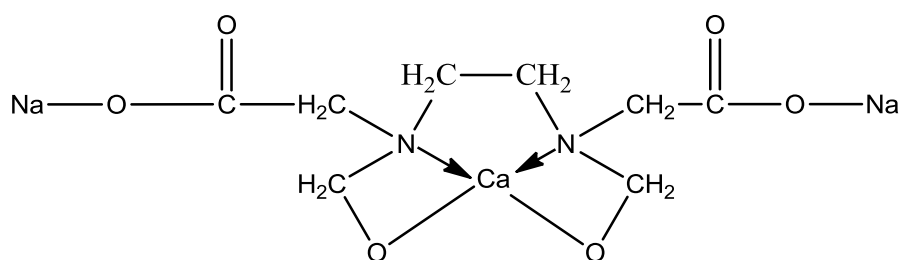
- должны обладать способностью предотвращать отложение неорганических солей при малых концентрациях реагента;
- должны быть совместимыми с пластовыми, попутно добываемыми и нагнетаемыми водами различного состава и хорошо растворяться в них;
- должны быть стабильными при хранении и транспортировке.

1.2.2 Механизмы действия ингибиторов солеотложения

В работах [22, - С.41, 25, - С.481] отмечается, что основными механизмами ингибирования солеотложения являются хелатирование, диспергирование, искажение кристаллов и пороговое действие. В зависимости от механизма действия ингибиторы солеотложения делятся в основном на три типа:

Хелаты - вещества, способные связывать ионы кальция, бария или железа и препятствовать их реакции с ионами сульфата и карбоната. Хелаты (от греч. chele - клешня) (клешневидные соедин. хелатные соедин.), координационные соединения, в которых центральный атом (или ион) связан одновременно с двумя или более донорными атомами лиганда, в результате чего замыкается один или несколько гетероциклов. Лиганды, образующие хелатные циклы, называются хелатирующими (хелатообразующими) реагентами, они должны быть по крайней мере бидентатными. Замыкание хелатного цикла такими лигандами называется хелатированием или хелатообразованием [69].

Высокая эффективность от применения этих веществ может быть получена при дозировке их в стехиометрических количествах. При больших значениях перенасыщения применение этих ингибиторов экономически не оправдывается. Основная идея применения хелатов построена на том, что многие хелаты металлов имеют гораздо большую растворимость (иногда на порядок), чем соли неорганических кислот, при хелатизации металл находится в полуорганической форме: гексадентатный лиганд этилендиаминтетрауксусной кислоты [3, - С.324]



По отношению к иону Ca^{2+} является тетрадентатным, при этом выделена динатриевая соль [3, - С.325].

Ингибиторы "порогового" действия - вещества, добавление которых в минимальных количествах в раствор препятствует зарождению и росту кристаллов солей и, следовательно, накоплению их на поверхности оборудования. Реагент покрывает микрорасклевистые ядра образующегося осадка, замедляет их рост и удерживает в растворе во взвешенном состоянии при концентрациях выше уровня осаждения [57, -С. 2577, 69].

Авторы указывают [69] что, механизм ингибирования образования отложений за счет комплекс образования типичен для комплексонов – органических веществ, образующих растворимые в воде соединения с большинством катионов, в том числе и с катионами кальция. Кальций связывается с комплексоном настолько прочно, что уже не способен вступать во взаимодействие с другими ионами и образовывать с ними нерастворимые соли. Успешная реализация этого метода требует достаточно высоких концентраций комплексонов для достижения стехиометрического соотношения «комплексон – кальций». Механизм предотвращения роста кристаллов: пороговый эффект [63 – С.83] состоит в следующем (рисунок 2). При введении в воду ингибиторов образуются их устойчивые комплексы с

ионами кальция, которые за счет дипольного момента адсорбируются на поверхности зародыша кристалла, а ион кальция в составе комплекса занимает на поверхности кристалла положение, близкое к положению «нормального» иона. Вследствие этого над поверхностью кристалла располагается молекула ингибитора, что, в свою очередь, делает невозможным дальнейший рост кристалла в зоне расположения молекулы ингибитора.

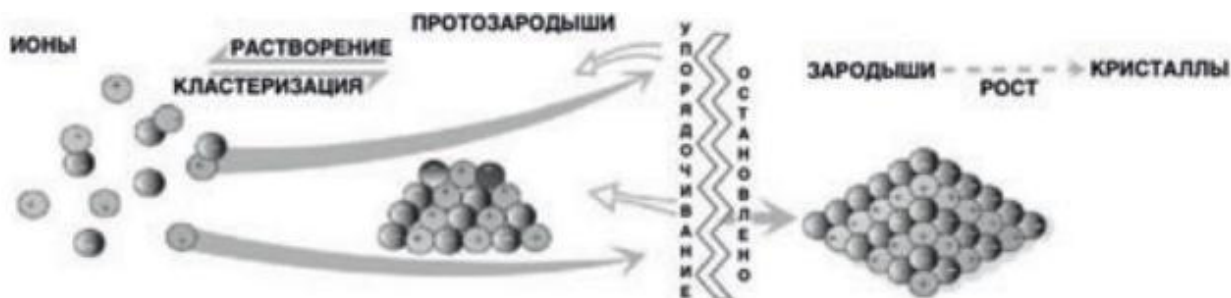


Рисунок 2 - Механизм предотвращения роста кристаллов: пороговый эффект [69]

Сделан вывод [57 – С.2578], что, если на поверхности зародыша кристалла находится достаточное количество молекул ингибитора, его дальнейший рост становится невозможным, а сам зародыш, будучи неустойчивым, разрушается и растворяется. В результате этого сорбированные молекулы ингибитора высвобождаются в раствор и могут адсорбироваться на других зародышах, что придает процессу предотвращения кристаллообразования повторяемый характер.

Отмечается [57 – С.2578], что кристаллоразрушающие ингибиторы не препятствуют кристаллизации солей, а лишь видоизменяют форму кристаллов (рисунок 3). Указывается, что такое разделение ингибиторов по предлагаемому механизму действия весьма условно [69].



Рисунок 3 - Механизм предотвращения роста кристаллов: кристаллоразрушающий эффект [69]

Одним из основных требований, предъявляемым к ингибиторам солеотложения, являются его адсорбционно-десорбционные свойства. Согласно [69], нефтегазоносные породы обладают различной смачиваемостью и разной

сорбционной способностью. Исходя из этого для улучшения адсорбционно-десорбционных характеристик ингибитора солеотложения необходимо использовать реагенты, снижающие межфазное натяжение на границе «нефть — ингибирующий раствор» и позволяющие увеличить поверхность контакта как с силикатными и алюмосиликатными минералами, так и с карбонатной составляющей в составе цемента.

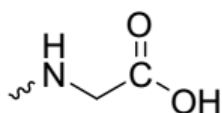
Перспективно использование органических фосфатов (содержащие фосфоновые группы), обладающих пороговым эффектом и кристаллоразрушающим воздействием в пересыщенных водных растворах. Авторы указывают [63, - С.84, 70], что соединения, содержащие фосфоновые группы, способствуют увеличению удельной поверхностной энергии зародыша, его радиуса, уменьшению скорости зародышеобразования. Значительно увеличивается индукционный период кристаллизации, при этом наблюдается корреляция между изменением кинетических параметров зародышеобразования и продолжительностью периода индукции в присутствии комплексона. Ингибирующий эффект возрастает с ростом числа фосфоновых групп в молекуле ингибитора солеотложения.

Многие соединения этого класса являются хорошими самостоятельными ингибиторами отложения солей и основой для создания многокомпонентных ингибиторов повышенного качества, в следствие чего нами были рассмотрены методы их синтеза для создания высокоэффективного ингибитора солеотложения на основе фосфорорганических соединений.

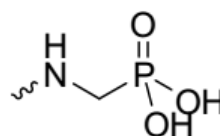
1.3 Получение α -аминофосфоновых кислот

α -аминофосфоновых кислот нашли широкое применение в областях промышленной, сельскохозяйственной и медицинской химии в силу их биологических и физических свойств, а также их полезности в качестве синтетических промежуточных продуктов [71]. Кроме того, часто используют в промышленности в качестве ингибиторов солеотложения и коррозии.

Целью настоящего обзора является обобщение методов синтеза аминометилфосфоновых кислот и их применения. Важнейшей характеристикой этих соединений является их молекулярный фрагмент N-C-P, который широко определяет их как аналоги аминокислот, в которых карбоксильная группа замещена фосфоновой группой [71, - С.1].



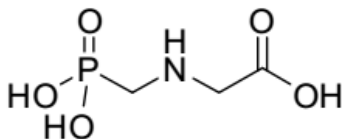
Аминокислота



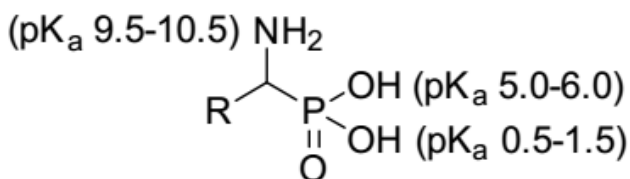
*Аминофосфоновая
кислота*

Это сходство дает возможность использовать аминометилфосфоновые кислоты в качестве биологических агентов в здравоохранении и сельском

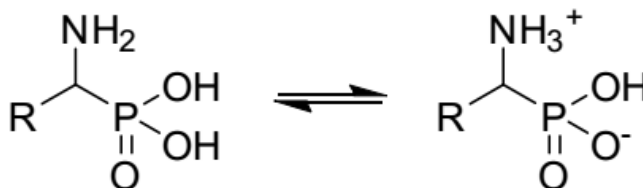
хозяйстве. Кроме того, они представляют собой слабые органические кислоты со значением $pK_a = 0,5$, и его токсичность ниже, чем у глифосата, являющегося ее основным источником [71, - С.2].



Первая группа -ОН в фосфонатных кислотах очень кислая, с величиной рКа равной 0,5-1,5. Однако вторая группа -ОН имеет значительно более низкую кислотность со значением рКа равной 5,0-6,5 [71, - С.2]



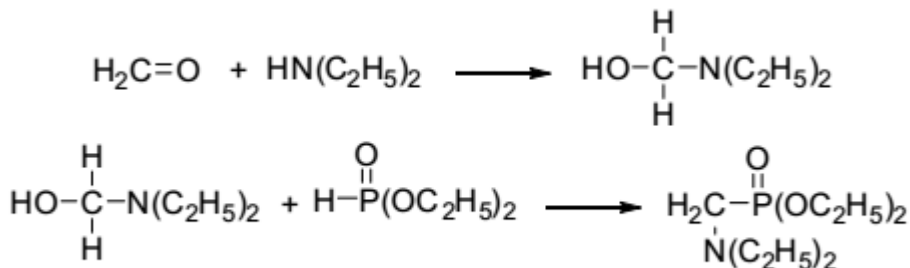
Отмечается [71, - С.2], что подобно аминокислотам, аминокислотные фосфаты имеют цвиттерионную структуру благодаря внутренней водородной связи между фосфонатной и аминогруппой:



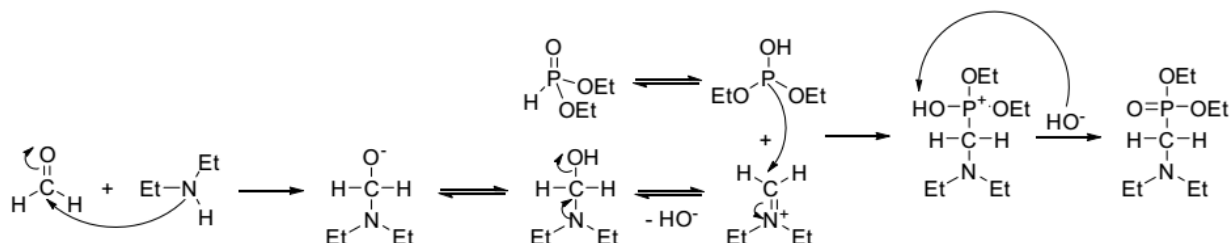
Эти структуры хорошо изучены с помощью исследований ЯМР и рентгеновских анализов

1.3.1 Реакция Манниха для получения аминометилфосфонатов

Первый синтез с использованием реакции Манниха был осуществлен в два этапа с получением диэтиламинометилфосфоната. Промежуточное соединение гидроксиметиламин синтезируется с высоким выходом, вызывая реакцию взаимодействия формальдегида и диэтиламино. Конечный продукт получают путем добавления диэтилфосфита [72]:



Реакцию проводят путем прибавления 7,5 мас.ч. 40%-ного водного формальдегида к холодной смеси из 13,8 мас.ч. диэтилфосфита и 7,32 мас.ч. диэтиламина. Реакция экзотермична, поэтому, необходимо охладить смесь (10-15 минут), и перегнать ее в вакууме. Получают 20,3 мас.ч. (84,2%) диэтиламинометилфосфоната в виде бесцветного масла, кипящего при 95 °С, при давлении 3 мм. Реакция протекает по следующему механизму [71, - С.3, 72]:



Эту реакцию можно проводить с другими карбонильными соединениями, первичными или вторичными аминами и диэфирами фосфитов. В этой реакции всегда образуется вода. В некоторых случаях карбонильное соединение реагирует относительно медленно и может произойти побочная реакция: часть фосфитного диэфира может быть гидролизована постепенно образующейся водой. Для решения данной проблемы был предложен альтернативный способ получения аминометилфосфонатов с использованием тетразамещенного алкилидендиамин с фосфитным диэфиром, что позволяет избежать образования воды. Синтез аминометилфосфонатов через алкилидендиамин и фосфитный диэфир протекает по схеме [73]:

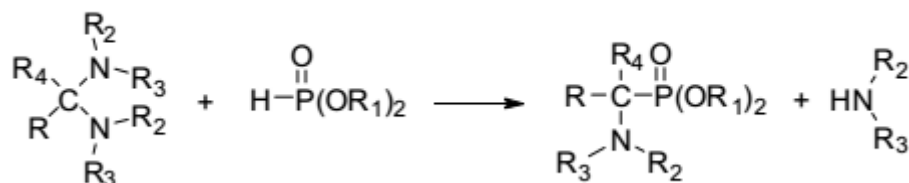
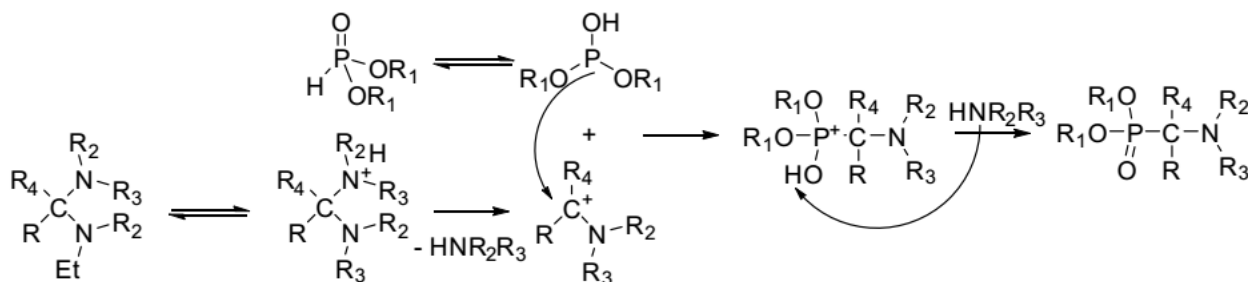


Схема синтеза диэтиламинометилфосфонатов по реакции Манниха без образования воды [71, - С.3]:



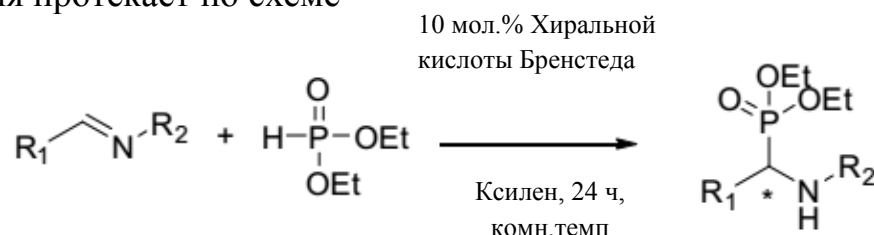
В этом случае 13,8 мас.ч. диэтилфосфита добавляют к 10,32 мас.ч. метил-диэтиламина. Смесь выдерживают при температуре ниже 40 °С путем

охлаждения до тех пор, пока тепло перестанет выделяться, а затем перегоняется. Получают 23,6 мас.ч. (98%) диэтиламинометилфосфоната, кипящего при 95 ° С, при давлении 3 мм.

1.3.2 Метод энантиоселективного синтеза для получения аминометилфосфонатов

Получение аминометилфосфонатов возможно по реакции иминов с фосфитами диэтилового эфира. В этом случае используют хиральные катализаторы для энантиоселективного синтеза сложных эфиров, что позволяет получить одно основное соединение с выраженным энантиомерным избытком в зависимости от катализатора и групп R₁ и R₂. Влияние структуры ими́на на энантиоселективность приведено в таблице 1 [74].

Реакция протекает по схеме



Хиральные катализаторы для энантиоселективного синтеза сложных эфиров:

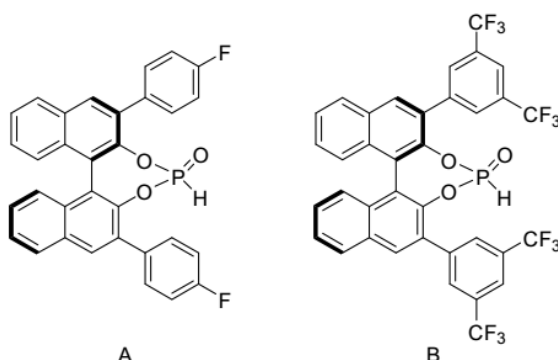


Таблица 1 - Влияние структуры ими́на на энантиоселективность [74]

Катализатор	R ₁	R ₂	Выход, %	Энантиоселективность, %
A			20	0
B			56	10,2
A			51	32
B			45	89,5

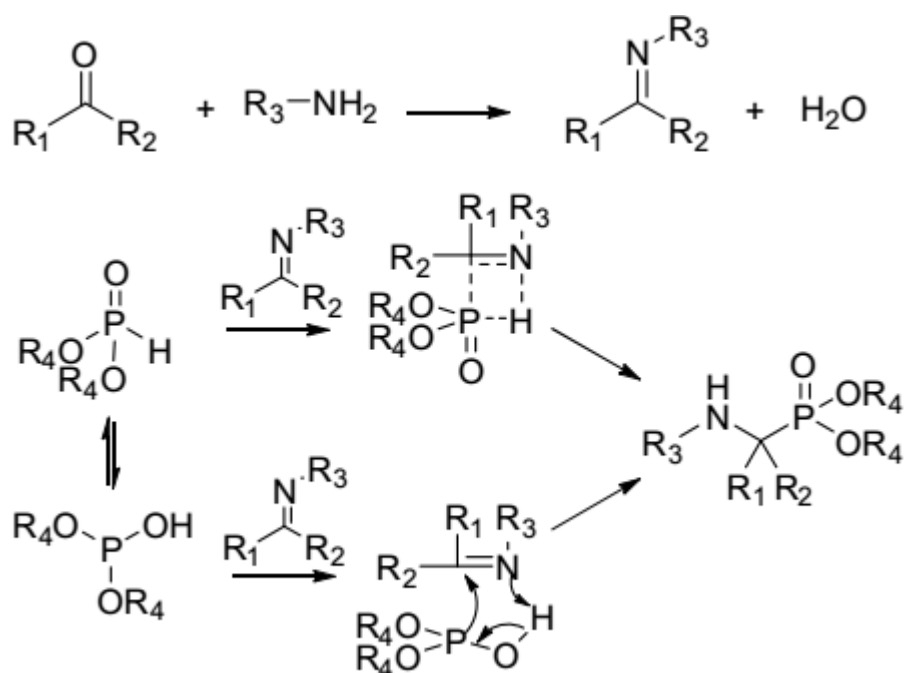
^a Условия реакции: альдимин (1 ммоль), катализатор А или В (0,1 ммоль), ксилит (15 мл), диэтилфосфит (2 ммоль), комнатная температура. В течение 24 часов;

^b Определяли методом ВЭЖХ.

Авторы работ [74, - С. 5784] указывают, что катализатор (В) более подходит для ингамальдегид-замещенных иминов (№ 4) по сравнению с катализатором, полученным из бензальдегида и гетероциклического амина (№2), катализатор А показал слишком похожую тенденцию с коричневым альдегидом в усилении энантиоселективности (№1 по сравнению с № 3).

1.3.3 Синтез аминометилфосфонатов реакцией Кабачника-Филдса

Механизм синтеза аминометилфосфонатов реакцией Кабачника-Филдса был открыт в 1952 году [75]. Амин и фосфонат образуют комплекс, в котором один из них может реагировать с карбонильным соединением. Обычно основность амина определяет путь реакции. В реакционной смеси Кабачника-Филдса два нуклеофила (диалкилфосфит и амин) конкурируют за электрофильное карбонильное соединение [75, - С.24]:

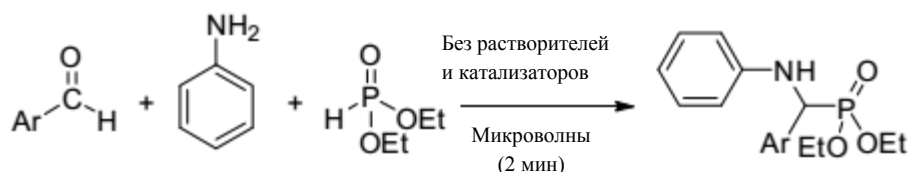


Положительное влияние на скорость реакции могут оказывать дополнительные катализаторы, обе кислоты и основания. Иногда химический выход и диастереоселективность образования аминометилфосфонатов выше в двухкомпонентных системах с использованием предварительно сформированных иминов. В этом случае, благодаря фосфонат-фосфитной таутомерии, добавление к имину может происходить либо в четырех-, либо в пятичленном переходном состоянии [76].

1.3.4 Получение аминометилфосфонатов в условиях микроволнового излучения

Эфиры производные аминометилфосфоновых кислот можно получить, используя также микроволновое излучение. Трифлаты лантанидов ($\text{Yb}(\text{OTf})_3$), катализирующие реакцию Кабачника-Филдса, дают превосходные

выходы в ионных жидкостях при микроволновом облучении. Сравнительно недавно был разработан новый микроволновый метод синтеза α -аминометилфосфонатов не содержащий растворителей и катализаторов, Синтез аминфосфонатов при микроволновом облучении осуществляют по схеме [77]:



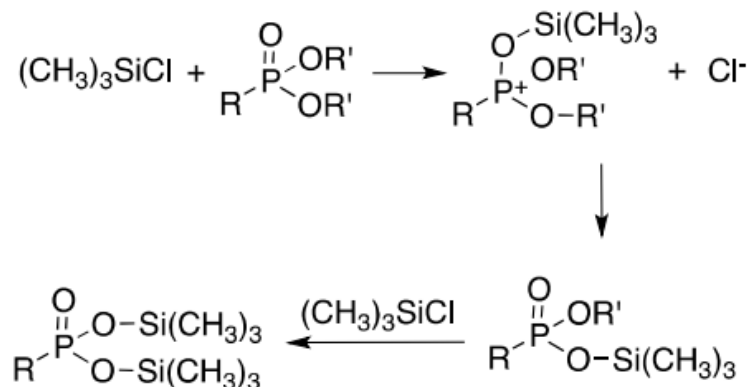
Для уменьшения времени реакции вводили микроволновый нагрев. Действительно, после того, как реакционную смесь облучали в микроволновом реакторе при 180 Вт в течение только 2 минут, реакция была завершена, и выход был увеличен до 98%. Однако, ученые столкнулись с еще одной трудностью в получении аминфосфоновых кислот. Высокая стабильность фосфоновых эфиров делает их трудногидролизуемыми.

1.3.5 Получение аминфосфоновых кислот из эфиров аминфосфоновых кислот

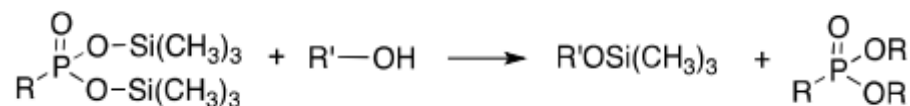
В этой части будут рассмотрены стратегические подходы исследователей к гидролизу производных эфиров для получения аминфосфоновых кислот.

Гидролиз эфиров аминфосфоновых кислот с кремнием

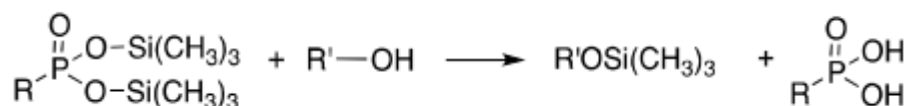
Существуют различные способы получения целевой молекулы из эфиров аминфосфоновых кислот [78]. Один из этих способов введение группы кремния вместо алкильной группы [79]. Известно сродство между двуокисью кремния и кислородом [80]. Поэтому двойная связь между кислородом и атомами фосфора реагирует с кремнием и генерирует катионный атом фосфора. Чтобы восстановить нейтральность этого атома, связь O-R' разрушают. Данный механизм часто используют, чтобы получить фосфор с двойной заменой O-Si-R'[71, - С.5]:



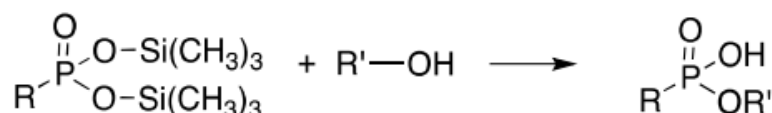
Последней стадией гидролиза эфира фосфоновой кислоты является реакция между предыдущей молекулой и спиртом. Также отмечается что возможно образование трех различных атак спиртовой группы на атом фосфора [78, - С.146]. Первый тип на атом фосфора и обеспечивает доступ к эфиру фосфоновой кислоты [71, - С.5]:



Второй тип атаки на атом кремния и непосредственно генерирует фосфоновую кислоту [71, - С.5]:

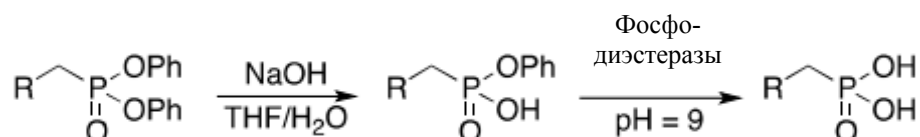


Третий тип представляет собой смешанную атаку и дает одну кислотную группу -OH и одну эфирную -OR на атоме фосфора [71, - С.5]:



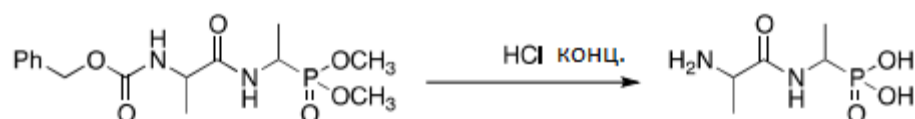
Ферментативный способ получения аминоксидов

В этом способе на первом этапе синтеза используют основной реагент для превращения одной группы сложного эфира в кислотную группу. На втором этапе осуществляют гидролиз ферментом (фосфодиэстераза) при значении pH=9 для преобразования второй группы в O-Ph [81].



Реакция в жестких условиях. Гидролиз в среде концентрированной кислоты

Другой способ гидролиза сложного эфира фосфоновой кислоты в фосфоновую кислоту использует концентрированную соляную кислоту [71, - С.5]:

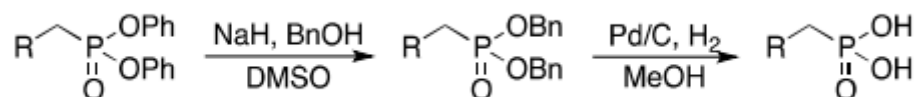


Экспериментально исходный эфир фосфоновой кислоты обрабатывали 500 мл концентрированной HCl и смесь перемешивали при комнатной

температуре в течение ночи. Затем добавляли толуол и фазы разделяли. Водный слой выпаривали в вакууме при температуре бани 35-40 °С с получением остатка, который растворяли в 400 мл метанола и фильтровали. Фильтрат обрабатывают раствором, содержащим 110 мл пропиленоксида в 60 мл метанола, по каплям при 30 °С. Смесь перемешивали при 0 °С в течение ночи. Полученное твердое вещество отфильтровывали и промывали 200 мл метанола, получая конечный продукт. [71, - С.5].

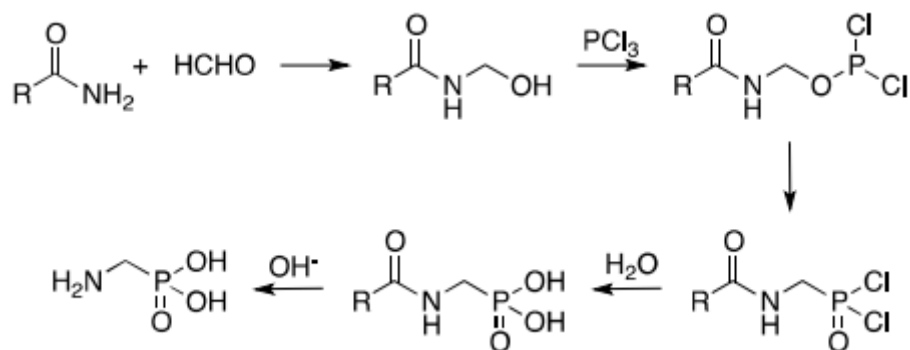
Гидролиз в среде основания

Стратегия синтеза заключается в преобразовании группы О-Фенил в группу О-Бутил, гидролизом эфиров аминометилфосфоновых эфиров через NaH (данный механизм, который дает группу -ОН из группы О-Бутил, хорошо известен [71, - С.6]. Это тот же механизм, что и для снятия защиты с алкогольной группы. Поэтому в качестве катализатора для используется палладий на угле.



1.3.6 Процедура Энгельмана и Пика

В реакции Энгельмана и Пика реагируют вместе три соединения с получением аминфосфоновой кислоты: Амид, формальдегид и трихлорид фосфора [75, - С.880]:

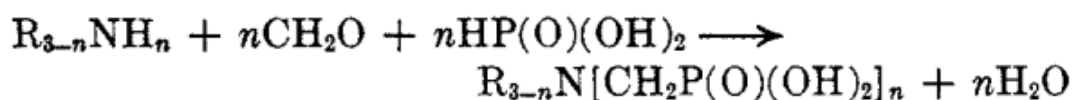


Предлагаемый механизм проходит через образование N-(гидрокси-метил) амида. Реакция с трихлоридом фосфора затем приводит к превращению гидроксильной группы, которая легко подвергается фосфат-фосфонатной перегруппировка межмолекулярным или нуклеофильным замещением [75, - С.880].

1.3.7 Прямое получение аминометилфосфоновых кислот реакцией Моэдритцера-Ирани

Прямое получение аминометилфосфоновых кислот реакцией Моэдритцера-Ирани из амина, формальдегида и фосфорной кислоты описано в работе [82-84].

Синтез ведут по схеме:



где $n = 1, 2, 3$

Данный метод получения аминометилфосфоновых кислот представляется нам наиболее оптимальным т.к. реакция проходит в одну стадию, является простым и экономически выгодным.

1.4 Технология применения ингибиторов солеотложения

Эффективность предупреждения отложения солей зависит не только от ингибитора, но и от технологии его применения [85-87]. Независимо от типа ингибитора и механизма его действия положительные результаты могут быть лишь при условии постоянного присутствия реагента в растворе в минимально необходимых количествах. При этом наилучшие результаты достигаются при вводе ингибитора в раствор до начала кристаллизации неорганических солей.

Ингибиторы отложения солей в зависимости от условий могут применяться по способу:

- непрерывной дозировки в систему с помощью дозирующих насосов или специальных устройств;
- периодической закачки раствора ингибитора в скважину с последующей задавкой его в призабойную зону пласта как с подъемом скважинного оборудования, так и без его подъема;
- периодической подачи раствора ингибитора в затрубное пространство скважины.

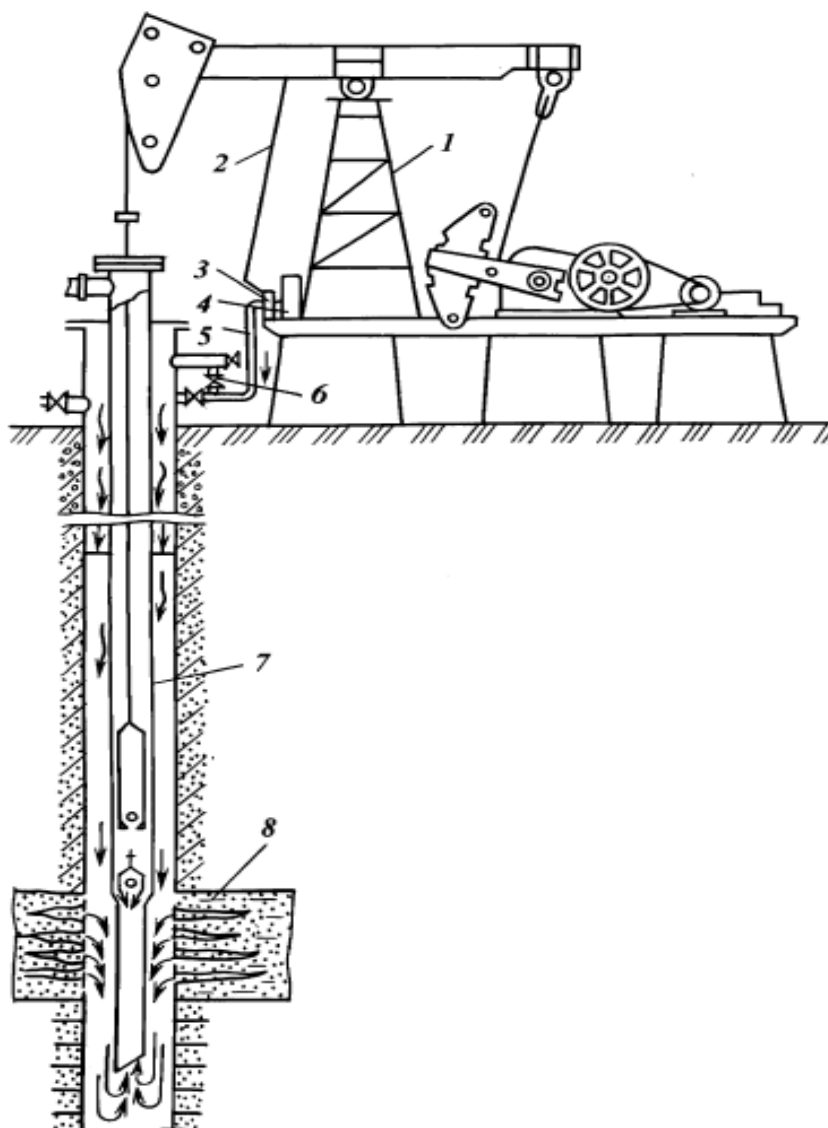
Применяется целый ряд способов подачи ингибиторов солеотложений, в том числе, в зависимости от объекта [88-90].

На скважинах последовательно могут осуществляться различные способы подачи ингибитора: вначале периодическая закачка; затем через 2-6 месяцев для предупреждения отложений солей в скважинном оборудовании непрерывная дозировка или периодическая подача раствора ингибитора в затрубное пространство скважины.

Для непрерывной подачи ингибитора применяются различные дозирующие устройства, устанавливаемые на устье скважины или у приема насосов. Один из возможных вариантов дозировки ингибиторов с помощью наземных технических средств приведен на рисунок 4. Видно, что дозирующий насос приводится в действие от станка - качалки. При этом нередко в обвязке скважины предусматривается байпасная линия, позволяющая подавать в межтрубное пространство вместе с ингибитором и часть обводненной продукции для лучшего перемешивания реагента [25 – с.597].

Для непрерывной дозировки ингибиторов солеотложения и подачи их в поток добываемой жидкости используются различные скважинные дозирующие устройства, как для жидких, так и для твердых реагентов. В

настоящее время сконструировано большое количество глубинных дозаторов, получивших широкое применение на промыслах.

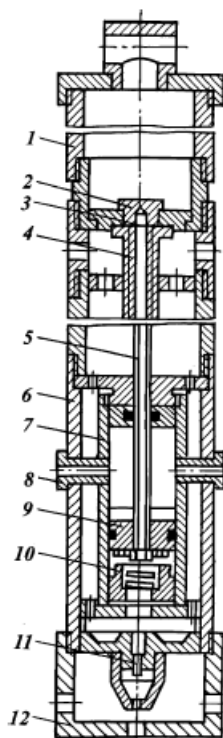


1 - станок-качалка; 2 - привод дозирочного насоса от балансира СК; 3 - дозирочный насос; 4 - емкость для раствора ингибитора; 5 - нагнетательная линия; 6 - байпасная линия; 7 - ШГН; 8 - продуктивный пласт

Рисунок 4 - Схема постоянной дозировки ингибитора солеотложения в скважину через затрубное пространство [25, - С.492]

Скважинный жидкостный дозатор, представленный на рисунке 5 устанавливают в скважине под приемом скважинного насоса. Верхнюю и нижнюю части контейнера заполняют жидким ингибитором с плотностью, большей плотности жидкости в скважине. Дозатор действует по следующему принципу [25, - С.492]. В результате перепада давления под поршнем (так как плотность ингибитора выше плотности жидкости в скважине, а также площадь поршня значительно больше площади отверстия в штуцере) поршень

перемещается вверх, игла перекрывает отверстие в штуцере и ингибитор из нижнего контейнера подается через отверстие в штуцере.



2 - штуцер перепускной; 3 - игла; 4 - патрубок; 5 - шток; 6 - нижний контейнер;
7 - цилиндр; 8 - патрубки; 9 - поршень; 10 - пружины;
11- штуцер с дозировочным отверстием; 12 - камера

Рисунок 5 - Глубинный жидкостный дозатор: 1- верхний контейнер [25, - С.493]

По мере истечения ингибитора из отверстия в штуцере уровень в контейнере понижается до определенной отметки, соответствующей такому перепаду давления, при котором поршень, шток и игла переместятся вниз. Через открывающееся отверстие в штуцере из верхнего контейнера по патрубку начинается перелив ингибитора из нижнего контейнера. Уровень в контейнере растет, и когда достигает прежнего значения, поршень, шток и игла вновь переместятся до полного опорожнения верхнего контейнера.

Наличие регулирующего устройства в жидкостном дозаторе позволяет обеспечить оптимальную дозировку и стабильный расход ингибитора.

На промыслах ОАО "Оренбургнефть" [91] производится периодическая продавка водного раствора ингибитора солеотложений в призабойную зону пласта с использованием высокоэффективных отечественных и импортных реагентов. Сущность этого метода заключается в периодической продавке ингибитора солеотложения в призабойную зону пласта, адсорбции его на породе и постепенной десорбции в процессе отбора жидкости. Вынос ингибитора до минимальных концентраций реагента, требуемых для эффективного ингибирования, обеспечивает предотвращение выпадения НОС на всем пути движения жидкости, начиная от ПЗП. В связи с этим ингибитор

должен быть не только высокоэффективным, но и хорошо адсорбироваться на поверхности породы пласта при продавке его в скважину и медленно десорбироваться при последующем извлечении жидкости из скважины. Предпочтение отдается тем ингибиторам, которые могут десорбироваться из пласта в течение 4-12 месяцев [62], и содержат в себе фосфоновые группы.

Таким образом, на основании анализа литературных и патентных данных, сделан вывод о том, что отложение минеральных солей на технологическом оборудовании при нефтедобыче на всем пути следования нефти является серьезной проблемой. Эффективным и экономически выгодным методом предотвращения отложения и удаления солей, является химический метод – использование ингибиторов солеотложений. Практика показывает, что наиболее эффективными среди ингибиторов солеотложения являются фосфорорганические соединения - α -аминофосфоновые кислоты и их эфиры. Вследствие чего представляет большой теоретический и практический интерес разработка синтеза и испытание новых фосфорорганических ингибиторов солеотложения.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реактивы и материалы

Натрий хлористый (NaCl). Бесцветные кристаллы. $d=2,17 \text{ г/см}^3$, $\rho=2,165 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}}=800,8 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}=1465 \text{ }^\circ\text{C}$, растворимость в воде $35,9 \text{ г/100 мл}$. Использовали после прокаливания до постоянного веса [92].

Магния хлорид 6-водный ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). ГОСТ 4209-77.

Кальция хлорид безводный (CaCl_2), ГОСТ 450-77.

Натрия сульфат (Na_2SO_4). Бесцв. кристаллы, ГОСТ 4166-76.

Кислота хлористоводородная (HCl). Стандарт-титр по ТУ 2642-001-33813273-97; бесцв жидкость с резким запахом; $t_{\text{кип}}=85,1 \text{ }^\circ\text{C}$ (бесцветная легко подвижная жидкость), раств. в воде, при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ $38 \text{ \%}$ по массе, $\rho=1,19 \text{ г/см}^3$. Использовали без дополнительной очистки [93].

Трилон Б ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). ГОСТ 10652-73.

Аммония хлорид (NH_4Cl), ГОСТ 3773-72.

Сульфат калия (K_2SO_4). ГОСТ 4145-74.

Магния сульфат (MgSO_4), ГОСТ 4523-77.

Вода дистиллированная (H_2O) по ГОСТ 6709-72.

Хромоген черный специальный ЕТ-00 ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$); индикатор.

Кислота азотная (HNO_3) – мол.м. 63,016, бесцв.жидкость, сильная одноосновная к-та, $t_{\text{кип}}=120,7 \text{ }^\circ\text{C}$, ограниченно растворяется в эфирах [94].

Мурексид ($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Кислота серная (H_2SO_4) – мол.м. 98,082; бесцв. маслянистая жидкость без запаха. Очень сильная двухосновная к-та, $t_{\text{кип}}=338,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Смешивается с водой и SO_3 во всех соотношениях [92].

Натрий углекислый (Na_2CO_3) – бесцветные кристаллы; $t_{\text{пл}}=858 \text{ }^\circ\text{C}$, гигроскопичен. Растворимость в воде $17,69\%$ по массе ($20 \text{ }^\circ\text{C}$). Растворы имеют сильнощелочную реакцию [92].

Фенолфталеин ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$).

Метиловый оранжевый ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$), индикатор; готовят по ГОСТ 4919.1-77.

Серебро азотнокислое (AgNO_3).

Натрий сернистый (Na_2SO_3).

Спирт этиловый ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). ГОСТ 2603-79.

Спирт метиловый (CH_3OH).

Фосфорная кислота (H_3PO_3) 98% (Alfa Aesar, Карлсруэ, Германия).

Раствор формальдегида (CH_2O) 37 мас. % в H_2O (Sigma-Aldrich).

4,4'-(пропан-2,2-диилбис (4,1-фенилен) бис (окси) дианилин ($\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2$)). Чистота подтверждена ^1H ЯМР спектроскопией. Использован без дополнительной очистки.

4,4'-(1,3-фениленбис (окси)) дианилин ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$). Чистота подтверждена ^1H ЯМР спектроскопией. Использован без дополнительной очистки.

Таблетки CO_2 – для получения CO_2 газа.

Ацетон (C_3H_6O).

Sephadex G-25 представляет собой гель-фильтрующую среду, используемую в аффинной хроматографии, белковой хроматографии и гель-фильтрационной хроматографии [95].

Диметилсульфоксид d_6 (CD_3)₂SO – Растворитель для ЯМР-спектроскопии (Sigma-Aldrich).

Дейтерированная вода - Растворитель для ЯМР-спектроскопии (Sigma-Aldrich).

Тетраметилсилан – внутренний стандарт для 1H и ^{13}C - ЯМР-спектроскопии.

Ортофосфорная кислота 85% - неорганическая кислота, внутренний стандарт для ^{31}P ЯМР-спектроскопии.

2.2 Приготовление растворов

Триэтаноламинокарбонат – был приготовлен из триэтаноламина, CO_2 и дистиллированной воды по следующей методике. В бутылку 2,5 л прибавляли 560 мл триэтаноламина и 1000 мл дистиллированной или деионизированной воды. Бутылку опускали в ледяную баню. Затем пропускали через раствор CO_2 газ до pH = 8 в течение нескольких часов. CO_2 легко получать из таблеток CO_2 опущенные в колбу Бюхнера. Установка для получения триэтаноламинобикарбоната представлена на рисунке 6 [96].

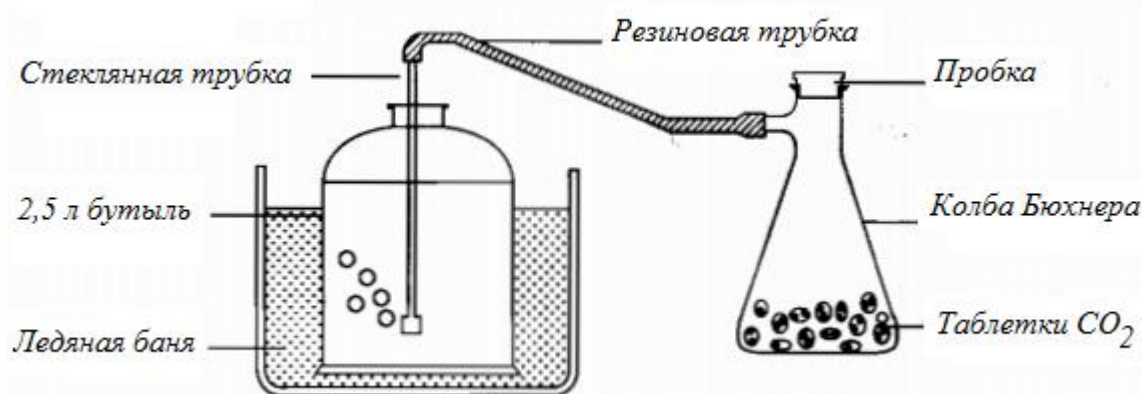


Рисунок 6 – Установка по получению триэтаноламинбикарбоната [96]

Кислота хлористоводородная, раствор 0,1 Н (готовили из фиксанала).

Натрия гидроксид, раствор 20%, 100 г натрия гидроксида растворяют в 500 мл дистиллированной воды.

Трилон Б, раствор 0,05 моль/ $дм^3$ эквивалента. 9,307 г трилона Б помещали в мерную колбу объемом 1000 мл, приливали 150-200 мл дистиллированной воды и растворяли при нагревании в водяной бане. После растворения охлаждали и доводили объем дистиллированной водой до метки, фильтровали [97]. Либо готовили из фиксанала.

Аммиачный буферный раствор pH 10. 27 г аммония хлорида растворяли в 100 мл воды дистиллированной, смешивали со 175 мл аммиака водного

концентрированного, приливали воду, дистиллированную до объема 500 мл [97]. Если pH полученного раствора меньше 10, приливали аммиак водный концентрированный. Если pH раствора больше 10, к нему добавляли аммония хлорид.

Магния сульфат, раствор 0,1 моль/дм³ (готовили из фиксанала).

Кислота азотная 2%, перегнанная на системе очистки кислот BSB-939-IR;

Соляная кислота, 1 моль/дм³, К 250 см³ раствора соляной кислоты 1 моль/дм³ добавляли 750 см³ дистиллированной воды и перемешивали.

Соляная кислота, 4 моль/дм³, 170 см³ концентрированной соляной кислоты смешивали с 330 см³ дистиллированной воды.

Гидроксид натрия, 1 моль/дм³. 40 г гидроксида натрия растворяли в 1 дм³ дистиллированной воды.

Метиловый оранжевый, раствор 0,1%. 0,1 г метилового оранжевого растворяли в 100 мл воды дистиллированной.

Хромоген черный специальный ЕТ-00. 0,5 г индикатора растирали в фарфоровой ступке с 50 г натрия хлорида.

Мурексид. 0,5 г индикатора растирали в фарфоровой ступке с 50 г натрия хлорида.

Для приготовленного раствора трилона Б определяли значение истинной концентрации. В коническую колбу объемом 200-250 мл отмеривают пипеткой Мора 5 мл 0,1 N раствора сульфата магния, добавляли 90-95 мл воды дистиллированной, 10 мл аммиачного буферного раствора, 0,1 г смеси индикатора хромогена черного ЕТ-00 с натрием хлоридом. Перемешивали до растворения и титровали приготовленным раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной в чисто синюю.

Согласно закону эквивалентности, рассчитывают концентрацию Трилона Б:

$$N_T = \frac{N_{MgSO_4} \cdot V_{MgSO_4}}{V_T}, \quad (2.1)$$

где N_{MgSO_4} – концентрация раствора сульфата магния, моль/дм³ эквивалента;

V_{MgSO_4} – объем раствора сульфата магния, взятый для титрования, см³;

V_T – объем трилона Б, пошедший на титрование, см³.

Приготовление образцов проб воды для оценивания

В мерную колбу вместимостью 100 см³ отбирали пипеткой 1 см³ пластовой воды и объем доводили до 100 см³ раствором 2%-ной азотной кислоты.

Приготовление калибровочных растворов

Для приготовления калибровочных растворов Na, K, Ca, Mg, Fe, Ba, Li, Si, Sr, V с концентрацией 1 мг/дм³, 50 мг/дм³ и 100 мг/дм³, использованы одноэлементные стандартные растворы Na, K, Ca, Mg, Fe, Ba, Li, Si, Sr, Vc концентрацией 1000 мг/дм³ в 2%-ной азотной кислоте Perkin Elmer, США. В мерную колбу объемом 100 мл добавляли 0,1 мл, 5 мл и 10 мл стандартного образца соответственно и доводили до метки раствором 2%-ной азотной кислоты, перегнанной на системе очистки кислот BSB-939-IR. Длины волн, по которым регистрировали интенсивности аналитических сигналов определяемых элементов, указаны в таблице 2 [98-99].

Таблица 2 - Длины волн определяемых элементов (λ , нм)

Элемент	λ , нм	Элемент	λ , нм
Na	589.592	Ba	233.527
K	766.490	Li	670.784
Ca	317.933	Si	251.611
Mg	285.213	Sr	407.771
Fe	238.204	V	292.464

2.3 Синтез α -аминофосфоновых кислот

2.3.1 Прямое одностадийное получение – реакция Моедритцера-Ирани [82-84]

Синтез пропан-2,2-фенил-диилбисбис (4,1) -фенилен) бис (4,1-бис (азандиил) бис (метилен) дифосфоновой кислоты, (((1,3-фениленбис (окси)) бис (4,1-фенилен)) бис (азандиил)) бис (метилен)) дифосфоновой кислоты

Синтез проводили по методике, описанной в работах [82-84,100-102] по реакции Моедритцера-Ирани.

В двухгорловую круглодонную колбу (100 мл), снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, и воронкой, под током азота прибавляли 4,4'- (пропан-2,2-диилбис (4,1-фенилен) бис (окси) дианилин (1 ммоль) или 4,4'-(1,3-фениленбис (окси)) дианилина (1 ммоль), хлористоводородную кислоту (1,95 мл) и фосфористую кислоту (40 ммоль) растворенную в воде (2,2 мл). Смесь при перемешивании нагревали до кипения (температура 115 °С). После того, как смесь принимала гомогенную фазу (коричневый цвет), добавляли по каплям формальдегид (100 ммоль) в течение 1 ч. Реакционную смесь перемешивали в течение 72 ч. Процесс контролировали тонкослойной хроматографией (ТСХ), а также ³¹P-ЯМР спектроскопии. Раствор охлаждали до комнатной температуры, а растворитель удаляли на роторном испарителе. Удаление непрореагировавшего формальдегида и фосфорной кислоты проводили добавлением этилового спирта, содержащего 10%масс дистиллированной воды ($\approx$ 100 мл), и смесь нагревали с обратным холодильником в течение 3 ч. Проводили горячую фильтрацию для отделения жидкой и твердой фаз. Продукт экстрагировали из осадка кипящим ацетоном. Полученное желтое маслообразное вещество очищали на колоночной гель хроматографией с силикагелем Sephadex G-25, который предварительно

оставляли для набухания в триэтаноламинкарбонате в течение 8 часов в холодильнике. В качестве элюента использовали раствор триэтаноламинкарбоната. После очищенную желтую маслянистую жидкость несколько раз промывали метанолом и выпаривали.

2.3.2 Получение из эфиров α -аминофосфоновых кислот по реакции Кабачника-Филдса [73,80, 103-105].

Получение тетраэтила (((((пропан-2,2-диилбис (4,1-фенилен)) бис (окси) бис (4,1-фенилен)) бис (азанедиил)) бис (метилен) бис фосфоната) и (((1,3-фенилен(окси))бис(3,1-фенилен))бис(азанедиил))бис(метилен) тетраэтил бис(фосфоната)

Данный синтез проводился в 2 этапа. Первый относится к классическому пути получения α -аминофосфонатов – реакции Кабачника-Филдса. На втором этапе осуществляли негидролитическое превращение полученных аминокфосфонатов в аминокфосфоновые кислоты.

В двухгорловую круглодонную колбу (100 мл), снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и воронкой под током азота, добавляли пропан-2,2-диилбис-4,1 4,4 '- (пропан-2,2-диилбис (4,1-фенилен) бис (окси) дианилина (30 ммоль) или 4,4'- (1,3-фениленбис (окси)) дианилина (30 ммоль) предварительно растворенного в 40 мл тетрагидрофуране, далее прибавляли диэтилфосфит (60 ммоль), смесь нагревали до кипения (60 °C) и небольшими порциями вводили водный раствор формальдегида (93 ммоль). Время синтеза 4 ч. Охлажденную смесь концентрировали при пониженном давлении и остаток промывали 1:5 $\text{CH}_3\text{OH}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (3×50 мл) и сушили с получением желтой маслянистой жидкости; выход составил 80-92%.

Негидролитическое превращение фосфонатов в фосфоновые кислоты

Тетраэтил (((((пропана-2,2-диилбис (4,1-фенилен)) бис (окси) бис (4,1-фенилен)) бис (азанедиил)) бис (метилен) бис фосфонат) или (((1,3-фенилен (окси)) бис (3,1-фенилен)) бис (азанедиил)) бис (метилен) тетраэтил бис(фосфонат) растворяли в дихлорметане (5 мл на 1 г вещества) и смесь охлаждали до 0 °C в охлаждающей бане. Далее в смесь по каплям добавляли из шприца бромтриметилсилан (4,5 эквивалента на одну фосфонатную группу) и затем удаляли охлаждающую баню. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение ночи, затем концентрировали досуха при пониженном давлении. Метанолиз проводили три раза при медленном добавлении метанола (5 мл) к неочищенному остатку с последующим перемешиванием при комнатной температуре. Каждую операцию проводили в течение 30 мин и удаляли летучие вещества при пониженном давлении. Продукт был получен с количественным выходом.

2.4 Физико-химические методы исследования α -аминофосфоновых кислот

Инфракрасные спектры (FT-IR) были получены на ИК Фурье Bruker Tensor II.

Спектры ЯМР (^1H и ^{31}P) получали на спектрометре Bruker Advance при 300 МГц.

Масс-спектры регистрировались на LC-MS-2020 Shimadzu (электрораспылительная ионизация ESI +, 150-900).

Высокоэффективную жидкостную хроматографию с обращенной фазой (ВЭЖХ) проводили на ВЭЖХ Prostar (Varian). Аналитическая ВЭЖХ проводилась с колонкой Pursuit 5-C18 (2,5 мкм, 4,6 $\times$ 150 мм, Varian).

Термогравиметрический анализ осуществляли на приборе LABSYS EVO TGA-DSC до 1600 °С.

Микрофотографии и спектры EDX были получены на приборе JEOL JSM-6490LV на сканирующем электронном микроскопе (SEM).

Для определения элементов в исследуемых пластовых водах использовали оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой ИСП-ОЭС 8000 (Perkin Elmer, США). Ядро оптической системы состоит из двойного эшелле монохроматора с двойным охлаждаемым CCD - детектором с боковой подсветкой. Система специально разработана для ИСП-ОЭС. Управляемая компьютером передающая оптика направляет излучение от плазмы в монохроматор. Камера оптики герметизирована и постоянно продувается высокочистым азотом. Сигналы на требуемой аналитической длине волны измеряются с использованием технологии CCD-сканирования (CCD – charged coupled device, УСЗ-устройство связанного заряда) с одновременным измерением эмиссии фона и спектра неона для эффективной коррекции длины волны [98-99].

Метод позволяет регистрировать интенсивность излучения, испускаемого элементами в пробе, помещенной в индуктивно-связанную плазму. Измеренные значения интенсивности эмиссии элемента в пробе с неизвестной концентрацией сравниваются со значениями интенсивности стандартов с известной концентрацией.

Анализ образцов проб воды проводили при следующих параметрах работы оптико-эмиссионного спектрометра: плазмообразующий поток 15 л/мин; мощность 1300 Вт; вспомогательный поток 0,5 л/мин; расход образца 1,50 мл/мин; распыляющая камера Скотта.

2.5 Объекты и методы исследования

Пробы пластовой воды, отобранны с различных промыслов месторождения Тенгиз: промысел-2НТ, промысел-11 НТ и промысел-4НТ, месторождений НГДУ "Жылыоймунайгаз": Косчагыл №606, Косчагыл Казан, Акингень, Аккудук, Ботахан 121, Ботахан 150, Кисимбай №34, Кисимбай №82, НГДУ "Жаикмунайгаз": С. Балгимбаев РВС №1,8,9.

2.5.1 Титриметрические методы определения карбонатов и гидрокарбонатов. Метод визуального титрования

Метод применяют при определении массовой концентрации карбонатов от 20 мг/дм³ и более и гидрокарбонатов от 50 мг/дм³ и более. Нижний предел обнаружения соответственно 8,0 и 13,7 мг/дм³ [106].

Проведение анализа

Объем исследуемого раствора, содержащий 2 - 40 мг карбонатов и 5 - 100 мг гидрокарбонатов, помещали в коническую колбу, добавляли 2 - 3 капли фенолфталеина и титровали раствором соляной кислоты до исчезновения розовой окраски. К оттитрованному раствору добавляли 2 - 3 капли метилового оранжевого и титровали раствором соляной кислоты до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую.

Обработка результатов

Массовую концентрацию карбонатов X , мг/дм³, вычисляли по формуле:

$$X = \frac{2 \cdot V_1 \cdot 0,0030 \cdot 1000 \cdot 1000}{V}, \quad (11)$$

где V_1 - объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование с фенолфталеином, см³;

0,0030 - масса карбонатов, эквивалентная массе соляной кислоты в 1 см³ раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³, г;

V - объем исследуемого раствора, взятый для анализа, см³.

Массовую концентрацию гидрокарбонатов X , мг/дм³, вычисляли по формуле:

$$X = \frac{(V_2 - 2V_1) \cdot 0,0061 \cdot 1000 \cdot 1000}{V}, \quad (12)$$

где V_2 - суммарный объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование с фенолфталеином и метиловым оранжевым, см³;

0,0061 - масса гидрокарбонатов, эквивалентная массе соляной кислоты в 1 см³ раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³, г.

Допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать значений, приведены в [106].

2.5.2 Аргентометрический метод определения хлоридов

Определение поправочного коэффициента к раствору азотнокислого серебра [107]. 10 см³ раствора хлористого натрия помещали в коническую колбу, добавляли 90-100 см³ дистиллированной воды, 1 см³ раствора хромовокислого калия и титровали раствором азотнокислого серебра до перехода окраски из лимонно-желтой в оранжево-желтую.

Поправочный коэффициент K вычисляли по формуле:

$$K = \frac{10}{V}, \quad (13)$$

где V - объем раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование, см^3 .

10 - объем раствора хлористого натрия, взятый для анализа, см^3 .

Проведение анализа

Объем исследуемого раствора, содержащий 5,0 - 100,0 мг хлоридов, помещают в коническую колбу. Далее анализ проводят, как указано выше.

Обработка результатов

Массовую концентрацию хлоридов X , мг/дм^3 , вычисляли по формуле:

$$X = \frac{V_1 \cdot K \cdot 0,0035 \cdot 1000 \cdot 1000}{V}, \quad (14)$$

где V_1 - объем раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование, см^3 ;

K - поправочный коэффициент к раствору азотнокислого серебра;

0,0035 - масса хлоридов, эквивалентная массе азотнокислого серебра в 1 см^3 раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/ дм^3 , г;

V - объем исследуемого раствора, взятый для анализа, см^3 .

Допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в [107].

2.5.3 Спектрофотометрический метод определения сульфат-ионов в пластовой воде

Сульфат-ионы в пластовой воде определяли методом спектрофотометрии. Спектрофотометр DR3900 (Hach-Lange) специально создан для анализа сточной, питьевой или технологической воды.

Для калибровки спектрофотометра используются стандартные растворы с содержанием сульфат ионов разного диапазона: LCK153 40 - 150 мг/л ; LCK353 150 - 900 мг/л ; 21067-69 6 - 70 мг/л ; 25090-25 6 - 70 мг/л .

Проведение анализа. В качестве холостой пробы используется дистиллированная вода. Холостой раствор устанавливается в кюветное отделение. После измерения, концентрация, показанная на приборе, представляет собой результат холостого опыта. Извлекали холостой раствор из кюветного отделения. Вставляли кювету с образцом в кюветное отделение. Образец пластовой воды измеряли несколько раз с использованием функции многократных измерений [108].

2.5.4 Спектрометрический метод определения катионов металлов в пластовой воде

Для определения элементов в исследуемых пластовых водах использовали оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой ИСП-ОЭС 8000 (PerkinElmer, США) [99].

Метод позволяет регистрировать интенсивность излучения, испускаемого элементами в пробе, помещенной в индуктивно - связанную плазму. Измеренные значения интенсивности эмиссии элемента в пробе с неизвестной концентрацией сравнивали со значениями интенсивности стандартов с известной концентрацией.

Анализ образцов проб воды проводили при следующих параметрах работы оптико-эмиссионного спектрометра: плазмообразующий поток 15 л/мин; мощность 1300 Вт; вспомогательный поток 0,5 л/мин; расход образца 1,50 мл/мин; распыляющая камера Скотта.

Приготовление образцов проб воды для оценивания. В мерную колбу вместимостью 100 см³ отбирали пипеткой 1 см³ пластовой воды и объем доводили до 100 см³ раствором 2%-ной азотной кислоты.

Приготовление калибровочных растворов. Для приготовления калибровочных растворов Na, K, Ca, Mg, Fe, Ba, Li, Si, Sr, V с концентрацией 1 мг/дм³, 50 мг/дм³ и 100 мг/дм³, использовали одноэлементные стандартные растворы Na, K, Ca, Mg, Fe, Ba, Li, Si, Sr, V с концентрацией 1000 мг/дм³ в 2%-ной азотной кислоте Perkin Elmer, США. В мерную колбу объемом 100 мл добавляли 0,1 мл, 5 мл и 10 мл стандартного образца соответственно и доводили до метки раствором 2%-ной азотной кислоты, перегнанной на системе очистки кислот BSB-939-IR. Длины волн, по которым регистрировали интенсивности аналитических сигналов определяемых элементов, указаны в таблице [99].

2.5.5 Статические испытания ингибирования солеотложения

Оценка эффективности, ингибирующей способности ингибиторов на отложения карбонатов и сульфатов кальция в статических условиях проводились по методикам [109]. Статический лабораторный метод испытания ингибиторов солеотложений, заключается в осаждении нагревом из исследуемой воды CaCO₃ и CaSO₄ без и в присутствии ингибитора солеотложений. В данной работе использовали имитаты пластовых вод хлоридно-кальциевого и сульфат-кальциевого типа.

Солевой состав, моделирующий карбонатные отложения: Ca²⁺ = 1100 мг/дм³, Mg²⁺ = 380 мг/дм³, Na⁺ = 7500 мг/дм³, HCO³⁻ = 976 мг/дм³, Cl⁻ = 14023 мг/дм³. Для получения имитата предварительно готовятся два раствора. Раствор 1 содержит кальция хлорида 3046 мг/дм³ и магния хлорида (шестиводного) 3177 мг/дм³. Раствор 2 – натрия хлорида 18084 мг/дм³ и натрия гидрокарбоната 1344 мг/дм³.

Солевой состав, моделирующий гипсовые отложения: Ca²⁺ = 4911 мг/дм³, Mg²⁺ = 148 мг/дм³, Na⁺ = 11623 мг/дм³, SO₄²⁻ = 8792 мг/дм³, Cl⁻ = 20291 мг/дм³.

Для получения имитата предварительно готовятся два раствора. Раствор 1 содержит кальция хлорида 1360 мг/дм³. Раствор 2 – натрия хлорида 18800 мг/дм³, магния хлорида (шестиводного) 1240 мг/дм³ и натрия сульфата 13000 мг/дм³.

Эффективность ингибиторов солеотложения определяли при концентрациях 10, 30, 50, 70, 100, 150, 200 ppm. В бутылках емкостью 250 мл вносили 50 мл раствора 1, добавляли раствор ингибитора, затем приливали 50 мл раствора 2. Колбы закрывали крышками и термостатировали при температуре 75 °С в течение 5 часов. Пробы фильтровали и определяли содержание ионов кальция в конические колбы, затем отбирали 10 мл фильтрата, добавляли 40 мл дистиллированной воды, 2,5 мл 20%-ного раствора натрия гидроксида и 10-15 мг смеси мурексида и натрия хлорида. Содержание ионов кальция рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{V_t * N_t * 20.04 * 1000}{10} \quad (15)$$

, где V_t – объем трилона Б, пошедшего на титрование, мл;

N_t – молярная концентрация эквивалента раствора трилона Б, моль/дм³ эквивалента;

10 – объем, взятый для титрования;

20,04 – молярная масса эквивалента иона кальция, г/моль.

Для сравнения параллельно проводили опыт без добавления ХР.

Эффективность действия ингибитора солеотложения ($\mathcal{E}_{\text{исо}}$, %) определяли по формуле:

$$\mathcal{E}_{\text{исо}} = \frac{C_p - C_x}{C_0 - C_x} * 100\%, \quad (16)$$

, где C_x – содержание ионов кальция в пробе, не содержащей ингибитор, мг/дм³;

C_p – содержание ионов кальция в пробе, содержащей ингибитор, после термостатирования, мг/дм³;

C_0 – содержание ионов кальция в исходном растворе, мг/дм³.

2.6 Коагулянты на основе активированного сплава алюминия для очистки воды

Для активации алюминия использовался принцип, связанный с эффектом П.А. Ребиндера, основанный на применении активаторов для охрупчивания материалов, вследствие снижения их поверхностной энергии [110]. К сильнодействующим активаторам относятся жидкие металлы и легкоплавкие эвтектики. Поэтому для активации алюминия использовали следующие металлы: галлий, индий, олово. Все сплавы алюминия с этими элементами как

бинарных, так и сложно-компонентные относятся к системам эвтектического типа и отвечают известному правилу Ребиндера-Щукина-Горкатова.

Опытную партию реагента, необходимого для очистки пластовых вод, отстойных, оборотных и сточных вод изготовили в лаборатории НАО "КазНИТУ имени К.И.Сатпаева".



Рисунок 7 - Технология изготовления АСА и получение образцы порошков

Металлический алюминий в виде гранул или проволоки взвешивали на весах с точностью 0,1 г. Навески массой до 300 г помещали в алундовые тигли. Алюминий в печи SNOL 1300 нагревали до температуры 850 °С, а затем в расплав вводили активирующие добавки индий, галлий, олово в количестве от 1 до 5 %масс. Расплав перемешивали кварцевым стержнем и вновь помещали в печь. После подогрева состав вновь перемешивали и отливали в стальные изложницы. Далее сплав измельчали в атмосфере чистого аргона в дробилке мелкого дробления. Технология изготовления АСА и получение образцов порошков представлены на рисунке 7.

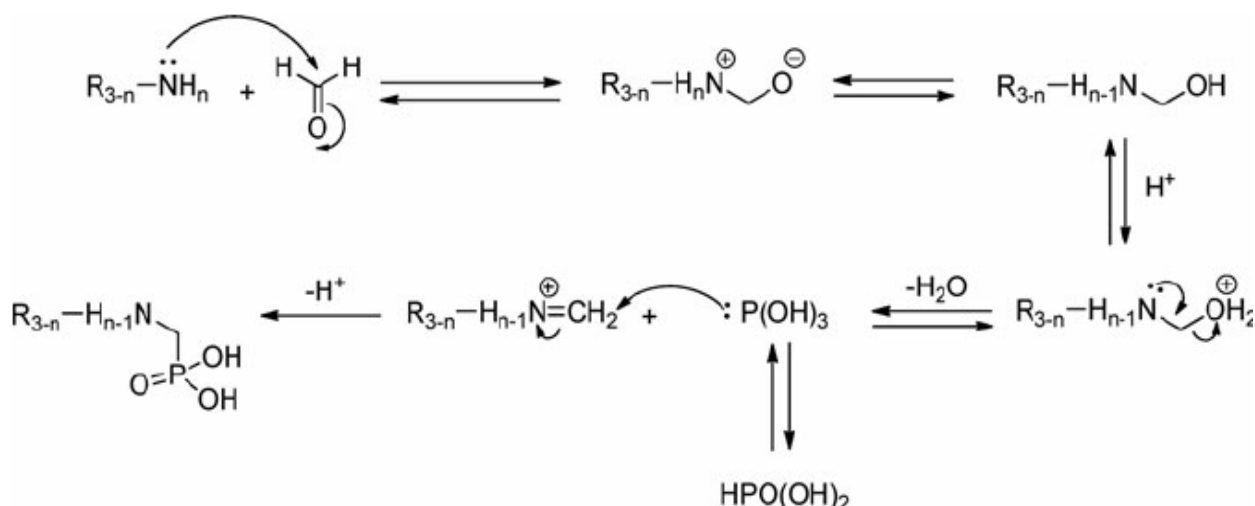
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Синтез новых α -аминофосфоновых кислот и их эфиров на основе гибкоцепных ароматических диаминов

В диссертационной работе осуществлен синтез новых аминометилфосфоновых кислот и их эфиров путем конденсации гибкоцепных ароматических диаминов с альдегидами, фосфористой кислотой и ее производными.

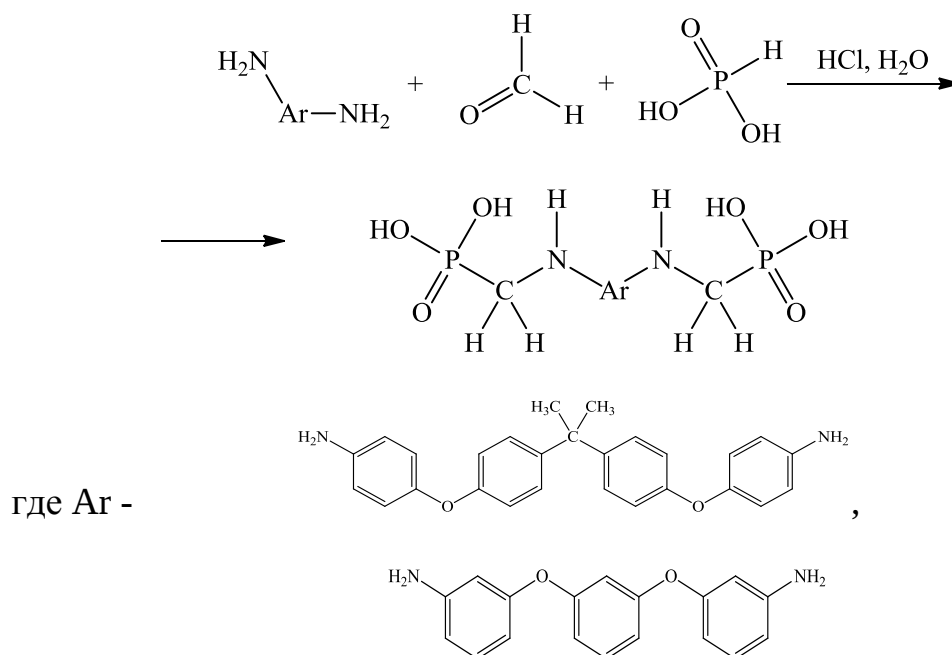
Для получения нового поколения фосфорорганических веществ было использовано 2 метода синтеза: прямая реакция получения аминометилфосфоновых кислот - реакция Моедритцера-Ирани ; получение эфиров с дальнейшим их превращением в кислоты – реакция Кабачника-Филдса, которая считается универсальным методом получения фосфорсодержащих органических соединений.

Анализ патентной и периодической литературы не выявил точного механизма синтеза аминометилфосфоновых кислот прямым методом, однако авторы [111] предложили примерную схему механизма, которая как нам представляется наиболее близкой к истине:



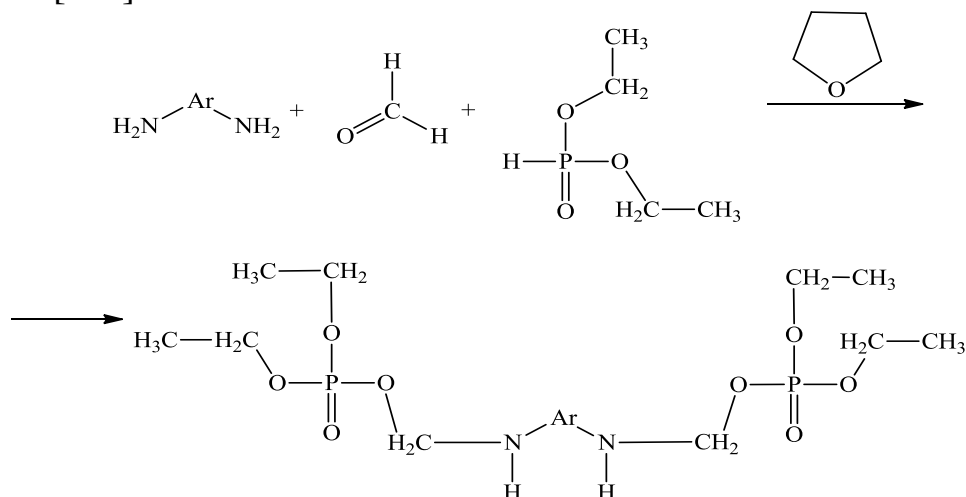
На первой стадии реакции протекает нуклеофильно-электрофильное взаимодействие диамина с кетоном. Далее перегруппировка приводит к N – гидроксиметиламину, который в сильно кислых условиях подвергается дегидратации, что приводит к получению соли имина. Известно [111, - С.880], что фосфорная кислота в кислой среде ведет себя как нуклеофил, и поэтому атакует электрофил соли имина. Заряженный аддукт стабилизируется потерей протона с получением N,N-дизамещенных аминометилфосфоновой кислоты. Формируется N-замещенное amino- бис- (метилфосфоновая кислота), многоступенчатая реакция повторяется с образованием моно-, ди-, три- или тетрафосфоновых кислот.

Образование новых аминометилфосфоновых кислот методом Моедритцера-Ирани (прямой метод) [82, - С.1603] можно описать следующей схемой:



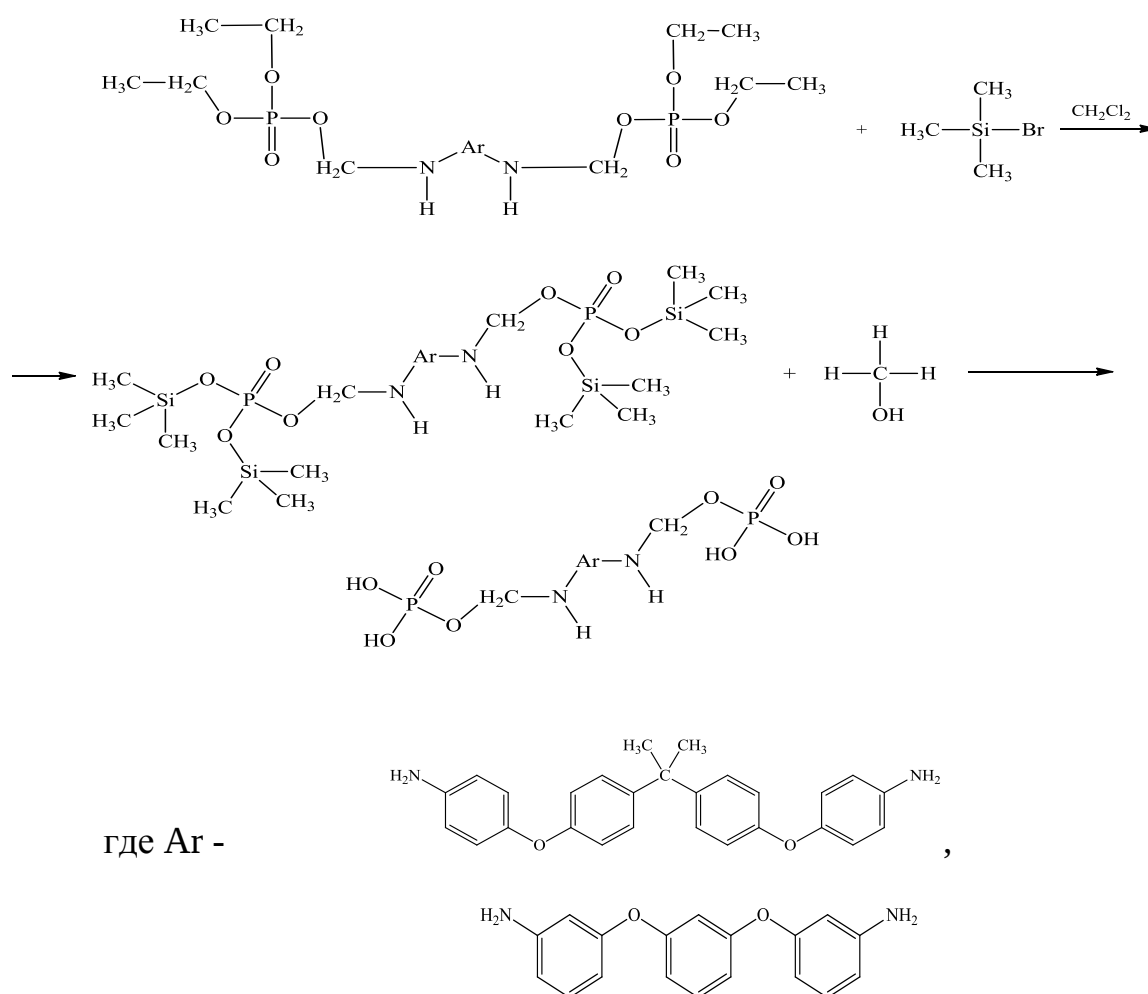
Реакция Кабачника-Филдса относится к классическим методам синтеза фосфорорганических веществ. Взаимодействие протекает в трехкомпонентной системе, содержащей гидрофосфорильное соединение, карбонильное соединение (кетон или альдегид), амин [112-113].

Синтез аминометилфосфонатов по реакции Кабачника-Филдса протекает по схеме [114]:



Первой стадией является образование аминфосфонатов. Второй стадией является ввод бромтриметилсилана при низких температурах, для замены этильных групп на силановые. На третьей стадии использовался процесс

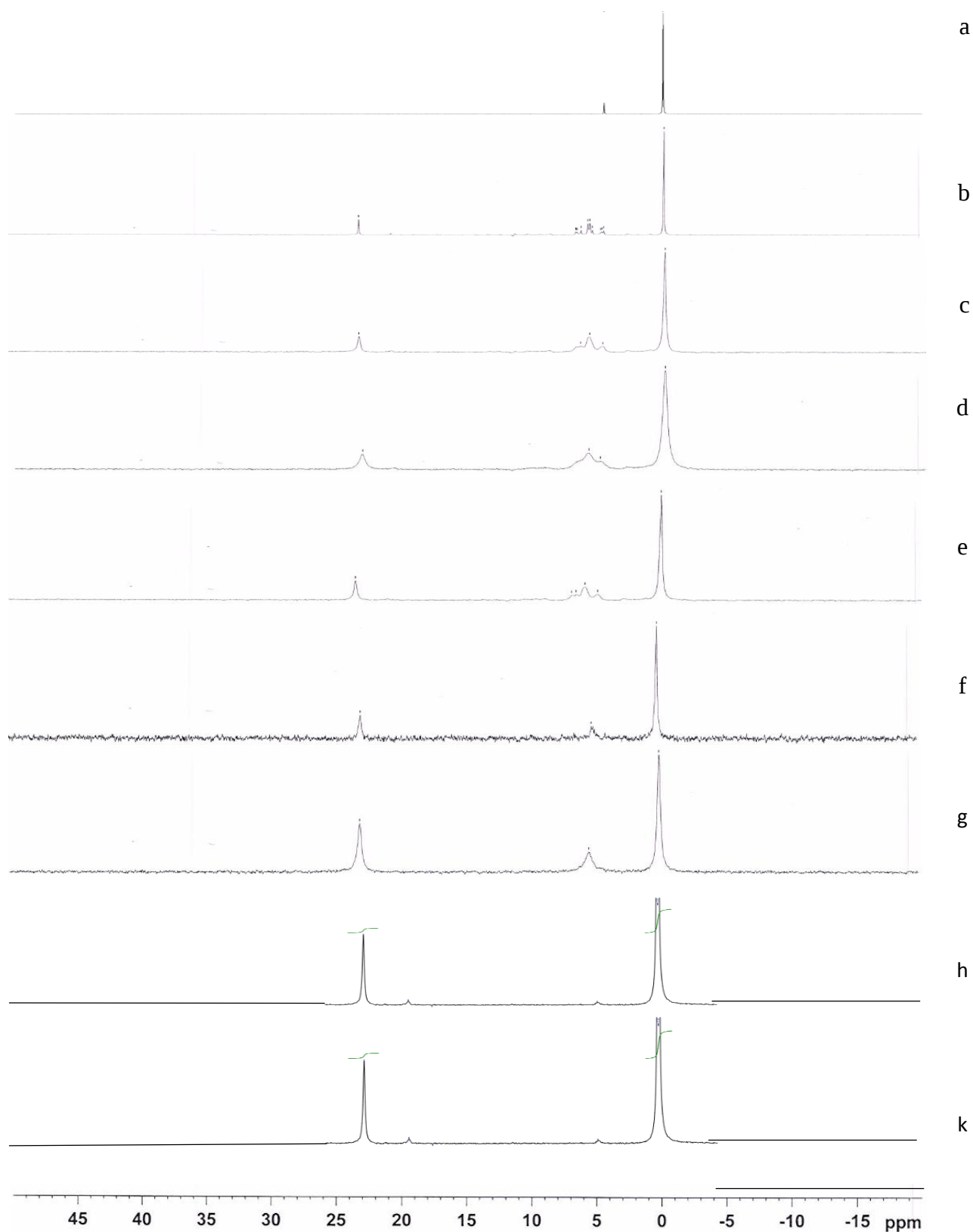
метанолиза для образования конечного продукта – аминометилфосфоновых кислот [115]:



Таким образом, методами Моедритцера-Ирани и Кабачника-Филдса были получены новые аминометилфосфоновые кислоты. Рассмотрены схемы их синтеза и механизм их образования.

В дальнейшем для изучения необходимого времени синтеза достаточного для превращения фосфористой кислоты в продукт, а также для полного понимания в каких областях ЯМР-спектра образуется продукт и расходуются реагенты, был проведен мониторинг синтеза α -аминофосфоновых кислот по методу Моедритцера-Ирани [83, - С.195].

Для мониторинга реакции использован метод ^{31}P ЯМР-спектроскопия (рисунок 2). В качестве внутреннего стандарта выбрана фосфорная кислота 85% ($\delta = 0$ м.д.), в роли растворителя выступала дейтерированная вода (D_2O).



a – 0 ч, b – 5 ч, c – 6 ч, d – 7 ч, e – 8 ч, f – 24 ч, g – 48 ч, h – 72 ч, k – 96 ч

Рисунок 8 – ^{31}P ЯМР-спектры реакции диамина с фосфористой кислотой с получением пропан-2,2-фенил-диилбисбис (4,1)-фенилен) бис 4,1-бис (азандиил) бис (метилен) дифосфоновой кислоты с течением времени [83, - С.195].

Анализ ^{31}P -ЯМР-спектров показал, что в начале синтеза в сильнополюсной зоне наблюдается только один сигнал при 4,53 м.д., данный синглет отнесен к фосфористой кислоте. Через 5 часов в области 23,17 м.д. появляется сигнал, который согласно базе данных [116] отнесен к пику продукта - пропана-2,2-фенил-диилбис-бис-(4,1)-фенилен)- бис -(4,1-бис (азандиил) бис (метилен)-дифосфоновой кислоты. Триплеты в области 19,5 м.д. возможно обусловлены образованием промежуточных продуктов. Окончание реакции можно рассматривать через 72 часа, так как увеличение времени реакции до 96 ч лишь незначительно увеличивало интенсивность пиков.

Проведение мониторинга позволило в дальнейшем изучить кинетику образования α -аминофосфоновых кислот.

Кинетические исследования конденсации 4,4'- (пропан-2,2-диилбис -(4,1-фенилен) бис- (окси)дианилина, фосфористой кислоты и формальдегида проводили в интервале температур 90-115 °С. Пробы в количестве 5 мл, отбирали через 1, 6, 12, 24, 48, 72 и 96 часов. Анализ изменения концентрации фосфоновой группы от времени определяли при помощи ^{31}P ЯМР-спектроскопии.

На рисунке 9 приведены кинетические кривые выхода продукта от времени реакции.

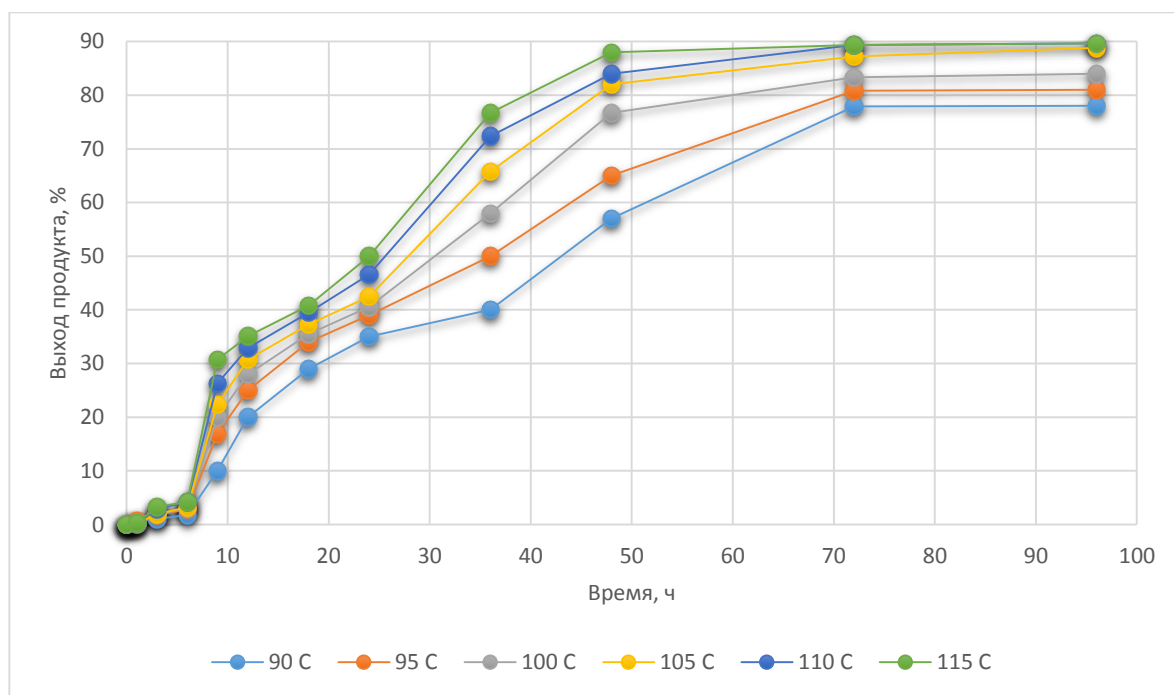


Рисунок 9 – Кинетические кривые выхода пропана-2,2-фенил-диилбисбис (4,1) -фенилен) бис (4,1-бис (азандиил) бис (метилен) дифосфоновой кислоты) от продолжительности реакции

Анализ кинетических кривых показывает, что концентрация продукта пропана-2,2-фенил-диилбис (4,1) -фенилен) бис (4,1-бис (азандиил) бис (метилен) дифосфоновой кислоты) с увеличением температуры реакции растет. Выход продукта при проведении реакции в течение 72 часов составляет при

температуре 90 °С - 77,9%, при 95°С - 80,8%, при 100°С - 83,4%, при 105°С - 87,2%, при 110°С- 89,3%, и 89,5% при 115°С соответственно. Дальнейшее увеличение времени реакции до 96 часов, лишь незначительно влияет на выход реакции и составляет 78% при 90 °С; 81 % при 95 °С; 84% при 100 °С; 88,8% при 105°С; 89,7% при 110 °С; 89,7% при 115 °С.

Из полученных данных следует, что оптимальной температурой синтеза является 115°С и продолжительность реакции 72 ч.

Для определения константы скорости реакции и порядка реакции был применен графический метод [117].

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_r[A][B] \quad (17)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_r(a-x)(b-x) \quad (18)$$

где: А – концентрация соли имида, моль/л;
 x- уменьшение концентрации фосфористой кислоты
 В – концентрация фосфористой кислоты, моль/л
 (a-x) – концентрация соли имида в момент времени t
 (b-x) – концентрация фосфористой кислоты в момент времени t

Так как начальные концентрации равны, следовательно, уравнение примет вид:

$$\frac{dx}{dt} = k_r(a-x)^2 \quad (19)$$

или

$$k_r dt = \frac{dx}{(a-x)^2} \quad (20)$$

после интегрирования уравнение принимает следующий вид

$$k_r t = \frac{1}{(a-x)} + const \quad (21)$$

где const- постоянная интегрирования.

Если реакция конденсации 4,4'- (пропан-2,2-диилбис (4,1-фенилен) бис (окси) дианилина и фосфористой кислоты относится к реакции второго порядка, то зависимость 1/ (a-x) от t должна быть линейной, а константа скорости второго порядка равна тангенсу угла наклона [117].

На рисунке 10 приведена зависимость 1/ (a-x) от времени реакции при различных температурах. Линейный характер зависимости свидетельствует о том, что реакция действительно является реакцией второго порядка.

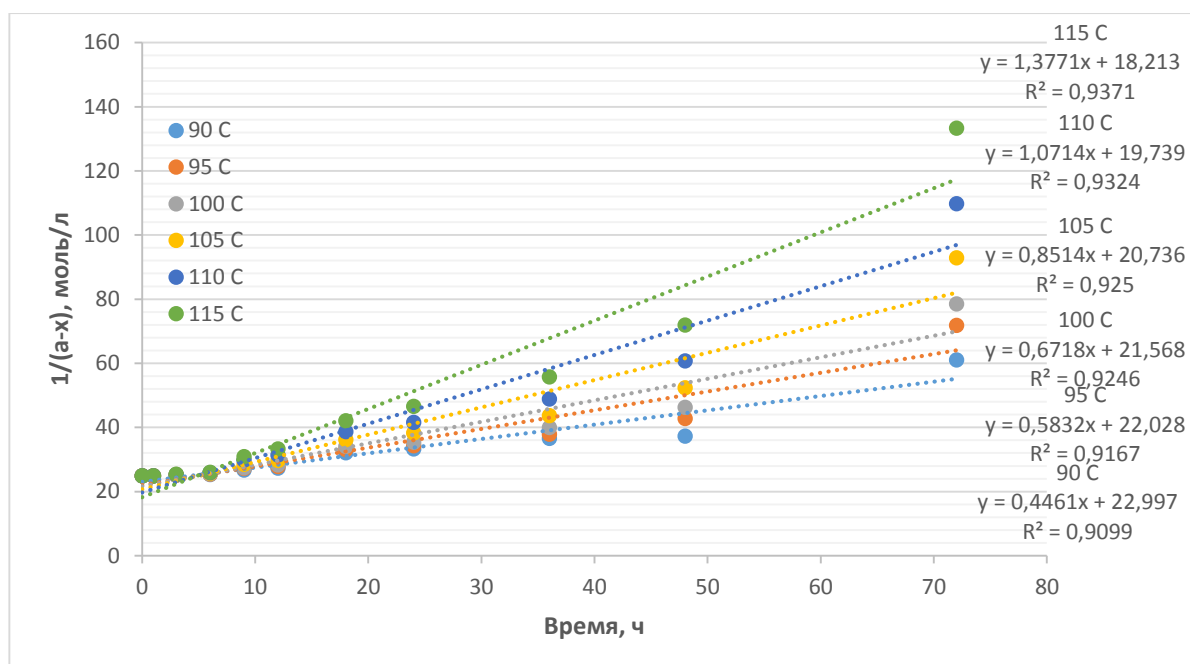


Рисунок 10 -Зависимость $1/(a-x)$ от времени реакции между солью имина и фосфористой кислотой

Константа скорости равна тангенсу угла наклона и для каждой температуры указана в таблице 4.

Таблица 3 - Константы скорости конденсации соли имина и фосфористой кислоты

Температура процесса, °C	R²сходимость построенной линии тренда с результатами эксперимента, %	Уравнение прямой	k_r , л/моль·мин
90	91	$y = 0,4461x + 22,997$	0,4461
95	92	$y = 0,5832x + 22,028$	0,5832
100	93	$y = 0,6718x + 21,568$	0,6718
105	93	$y = 0,8514x + 20,736$	0,8514
110	93	$y = 1,0714x + 19,739$	1,0714
115	94	$y = 1,3771x + 18,213$	1,3771

Связь между константой скорости и температурой рассчитывали используя уравнение Арениуса [99] :

$$k_r = \lambda \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (22)$$

где:

E_a —энергия активации, кДж/моль⁻¹;

λ - предэкспоненциальный фактор;

R -универсальная газовая постоянная Дж/моль·К;

T -абсолютная температура, К.

Логарифмическая форма уравнения Аррениуса имеет следующий вид:

$$\ln k_r = \ln A - E_a/RT \quad (23)$$

На рисунке 11 представлена диаграмма зависимости $\ln k_r$ от $1/T$. Экстраполяция до оси ординат дает значение $\ln \lambda$, а экстраполяция до оси абсцисс значение $(-E_a/R)$.

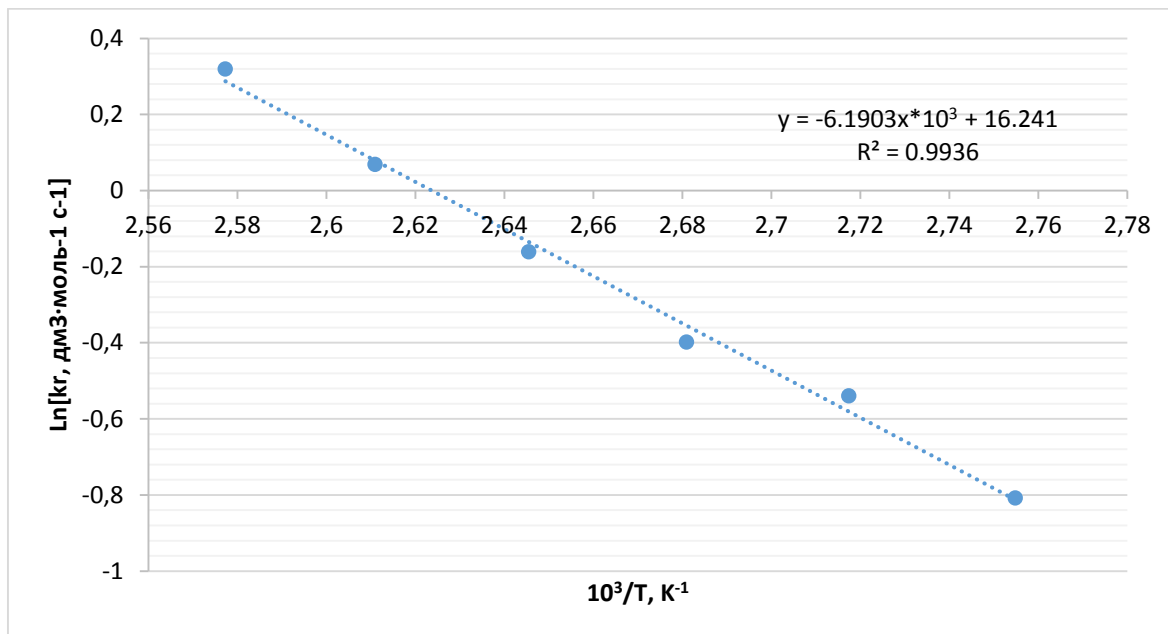


Рисунок 11 – Зависимость $\ln k_r$ от обратной температуры

Используя данные влияния температуры на константу скорости реакции, рассчитывали энергию активации процесса.

$$E_a = -RT \ln \left(\frac{k}{A} \right), \quad (23)$$

$$-\frac{E_a}{2.303} \times R = -6.1903 \times 10^3 K \quad (24)$$

$$E_a = 2.303 \times 8.314 \times 6.1903 \times 10^3 = 118,5 \times 10^3 \text{ Дж/моль} = 118,5 \text{ кДж/моль} \quad (25)$$

Таким образом, энергия активации реакции конденсации 4,4'- (пропан-2,2-диилбис (4,1-фенилен) бис (окси) дианилина и фосфористой кислоты составляет 118,5 кДж/моль.

3.2 Исследование состава и свойств, синтезированных α -аминофосфоновых кислот

Для анализа состава и строения синтезированных аминометилфосфоновых кислот был привлечен ИК-спектральный метод анализа. Расшифровка спектров осуществлялась в соответствии с литературными источниками [118-119].

На рисунке 12 представлены ИК-спектры исходного 4,4'-((пропан-2,2-диилбис (4,1-фенилен) бис (окси)) дианилина (а) и полученного на его основе пропана-2,2-фенил-диилбисбис (4,1) -фенилен) бис (4,1-бис (азандиил) бис (метилен) дифосфоновой кислоты (б).

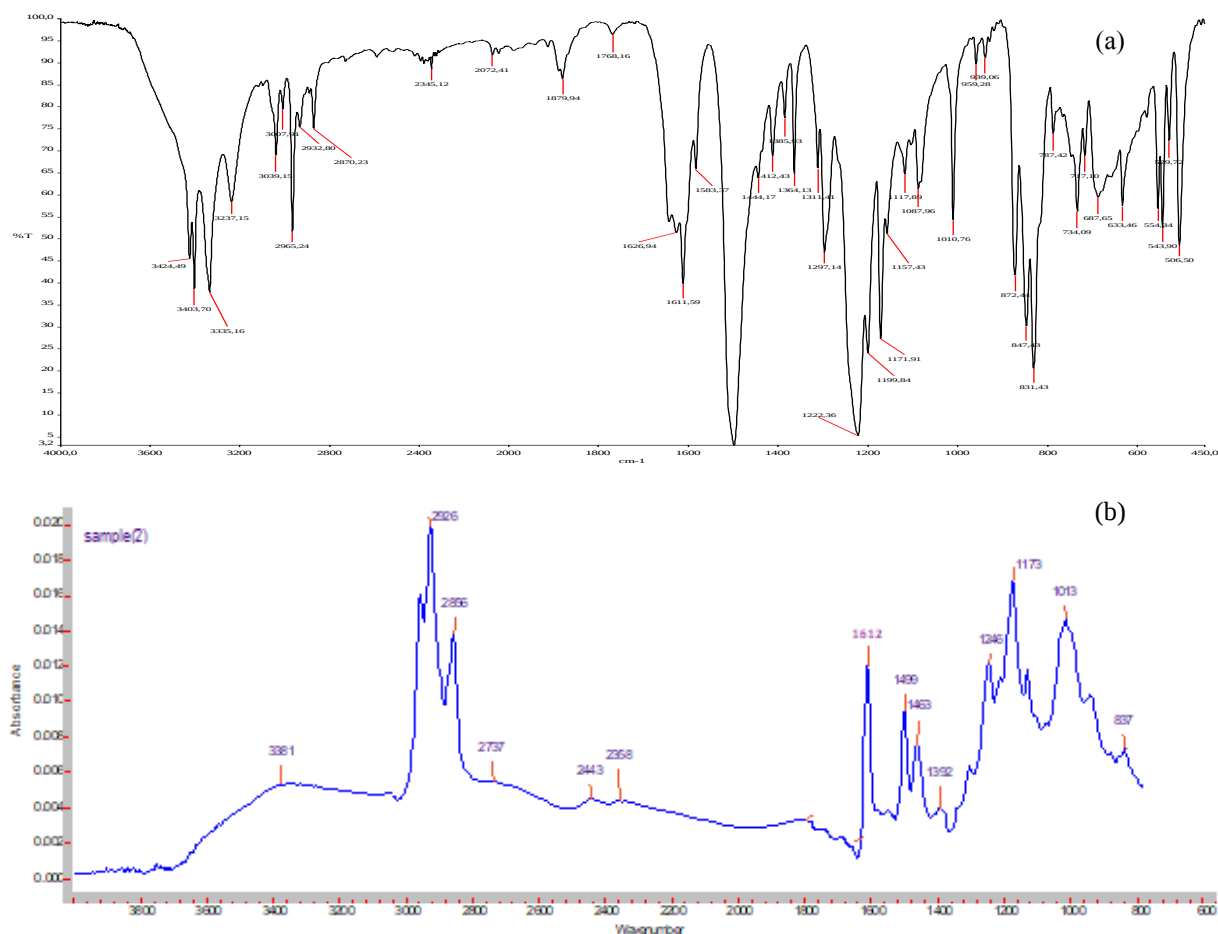


Рисунок 12 - ИК-спектры 4,4'-((пропан-2,2-диилбис(4,1-фенилен)) бис(окси)) дианилина (а), пропана-2,2-фенил-диилбисбис (4,1) -фенилен) бис (4,1-бис (азандиил) бис (метилен) дифосфоновой кислоты (в)

ИК-спектр исходного 4,4'-((пропан-2,2-диилбис (4,1-фенилен) бис (окси)) дианилина (а) содержит интенсивные полосы поглощения в диапазоне $3425\text{--}3237\text{ см}^{-1}$ и полосы поглощения при $3039\text{--}2870\text{ см}^{-1}$, отнесены к валентным колебаниям атомов Н, присоединенных к атомам с С и N. Полосы поглощения при $1627\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ отнесены к валентным колебаниям двойных связей $\text{C}=\text{C}$ в ароматическом кольце. Наличие связей $\text{C}-\text{N}$ подтверждено полосами поглощения в области $1226\text{--}1172\text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения при $872\text{--}717\text{ см}^{-1}$ отнесены, как и к деформационным колебаниям связи $\text{C}-\text{H}$, так и к деформационным колебаниям связи $\text{N}-\text{H}$.

На ИК-спектре пропана-2,2-фенил-диилбисбис (4,1) -фенилен) бис (4,1-бис (азандиил) бис (метилен) дифосфоновой кислоты (б) наблюдается появления новых полос поглощения. В области 3381 см^{-1} широкая полоса поглощения характеризует наличие группы $\text{O}-\text{H}$. Интенсивные полосы

поглощения при 2926-2856 см^{-1} отнесены к валентным колебаниям, которые указывают на наличие Н связанного с атомами С и N. Интенсивные полосы поглощения при 1612 см^{-1} принадлежат к валентным колебаниям двойных связей С=С в ароматическом кольце. Полосы поглощения в диапазоне 1013 см^{-1} указывают на наличие валентных колебаний связи Р-О-С и Р-ОН, деформационные колебания при 837 см^{-1} определены как связь N-H.

На рисунке 13 показаны ИК-спектры исходного 3,3'-(1,3-фениленебис(окси)) дианилина (а), и (((1,3-фениленбис (окси)) бис (3,1-фенилен)) бис (азандиил)) бис (метилен)) дифосфоновой кислоты (b).

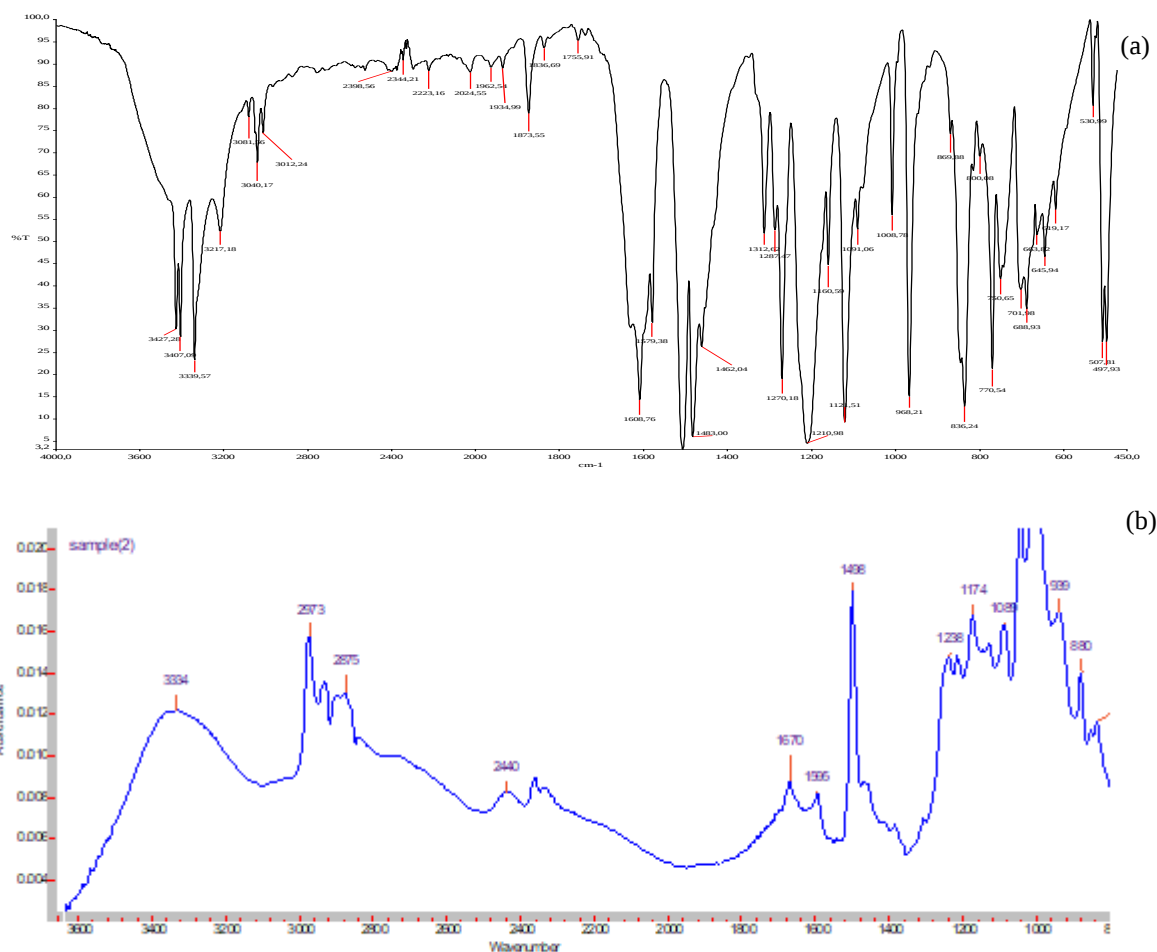


Рисунок 13 - ИК-спектры 3,3'-(1,3-фениленебис(окси))дианилина (а), (((1,3-фениленбис (окси)) бис (3,1-фенилен)) бис (азандиил)) бис (метилен)) дифосфоновой кислоты (b)

Анализ ИК-спектра (((1,3-фениленбис (окси)) бис (4,1-фенилен)) бис (азандиил)) бис (метилен)) дифосфоновой кислоты (а) показал содержание полос поглощения высокой интенсивности при 3427-3217 см^{-1} которые указывают на наличие Н связанного с атомами С и N. Полосы поглощения при 1608-1462 см^{-1} отнесены к деформационным колебаниям связи N-H. Валентные колебания при 1313-1270 см^{-1} указывают на наличие связей С-N. Полосы поглощения при 870-646 см^{-1} отнесены, как и к деформационным колебаниям

связи С-Н ароматического кольца, так и к деформационным колебаниям связи N-H.

На ИК-спектре (((1,3-фениленбис (окси)) бис (3,1-фенилен)) бис (азандиил)) бис (метилен)) дифосфоновой кислоты (b) идентифицирована широкая полоса поглощения в области 3334 см^{-1} характеризующая наличие группы О-Н. Интенсивные полосы поглощения при $2973\text{--}2875\text{ см}^{-1}$ которые указывают на наличие Н связанного с атомами С и N. Полосы поглощения при $1670\text{--}1595\text{ см}^{-1}$ принадлежат к валентным колебаниям двойных связей $\text{C}=\text{C}$ в ароматическом кольце. Валентных колебания в области 1089 см^{-1} показывает наличие Р-О-С и Р-ОН групп. Полосы поглощения в диапазоне 1013 см^{-1} указывают на наличие связи Р-О-С и Р-ОН. Полосы поглощения при 880 см^{-1} отнесены, как и к деформационным колебаниям связи С-Н бензольного кольца, так и к деформационным колебаниям связи N-H.

Структура новых синтезированных α -аминофосфоновых кислот также подтверждена методом ^1H ЯМР и ^{31}P ЯМР. Спектры исходных диаминов и продуктов синтеза представлены на рисунках 34-45 [120].

Из анализа ^1H ЯМР спектра (рисунок 14) 4,4'-((пропан-2,2-диилбис (4,1-фенилен) бис (окси)) дианилина исходного диамин (рисунок 34), согласно сведениям авторов [121], следует, что химический сдвиг в области 1,64 м.д. относится к протону $-\text{CH}_3$. Сдвиг δ в области 3,54 м.д. относится к протону амино группы в бензольном кольце. Триплет в области с 6,65 до 6,67 м.д., мультиплет с 6,81 до 6,89 м.д., а также дуплет 7,11-7,12 м.д. отнесены к протонам бензольного кольца, которые проявляются в характерной для них области. Среднеинтенсивный пик в области 7,26 м.д. принадлежит растворителю CDCl_3 .

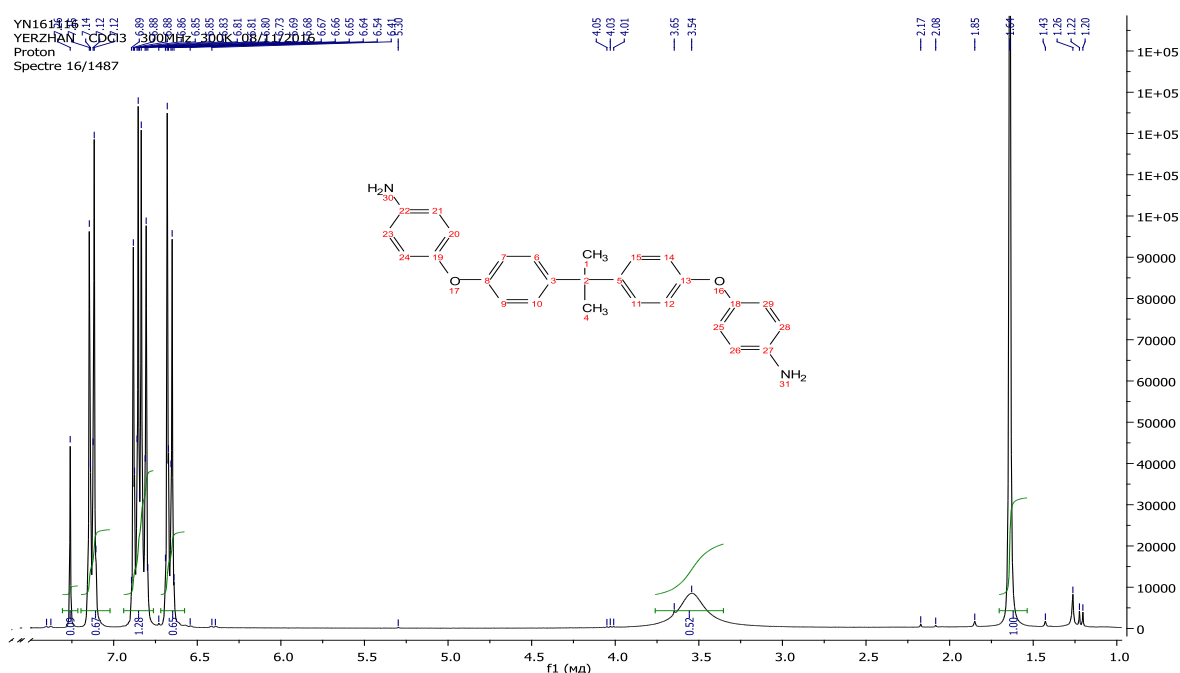


Рисунок 14 – ^1H ЯМР 4,4'-((пропан-2,2-диилбис (4,1-фенилен) бис (окси)) дианилина

Спектр ^1H ЯМР 4,4'-(1,3-фениленебис(окси))дианилина представлен на рисунке 15.

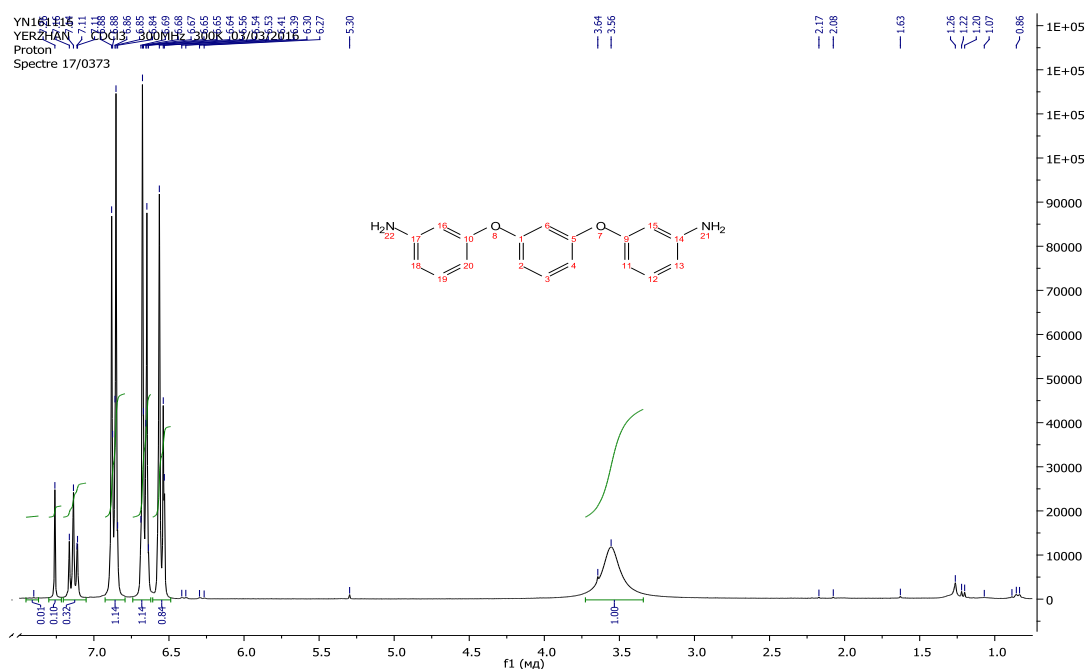


Рисунок 15 – ^1H ЯМР 4,4'-(1,3-фениленебис(окси))дианилина

На данном спектре наблюдается аминогруппа бензольного кольца в области 3,56 м.д. Триплет в области с 6,53 до 6,56 м.д., мультиплеты с 6,48-6,69 м.д. и мультиплет 6,84-6,89 м.д. и квадруплет 7,11-7,16 м.д. отнесены к протонам бензольного кольца. Синглет в области 7,26 м.д. принадлежит растворителю.

На рисунках 16 и 17 представлены ^1H ЯМР спектры образцов синтезированных аминотилфосфоновых кислот прямым методом - реакцией Моедритцера-Ирани. Протонный состав полностью соответствует предполагаемой структуре. При сравнении полученных спектров аминотилфосфоновых кислот с исходными диаминами наблюдается появление новых сигналов с химическим сдвигом в области 3,22-3,41 м.д. группы фосфонатного фрагмента $\text{CH}_2\text{-P}$. Положение сигналов, соответствующих ароматическому кольцу продукта, меняется слабо.

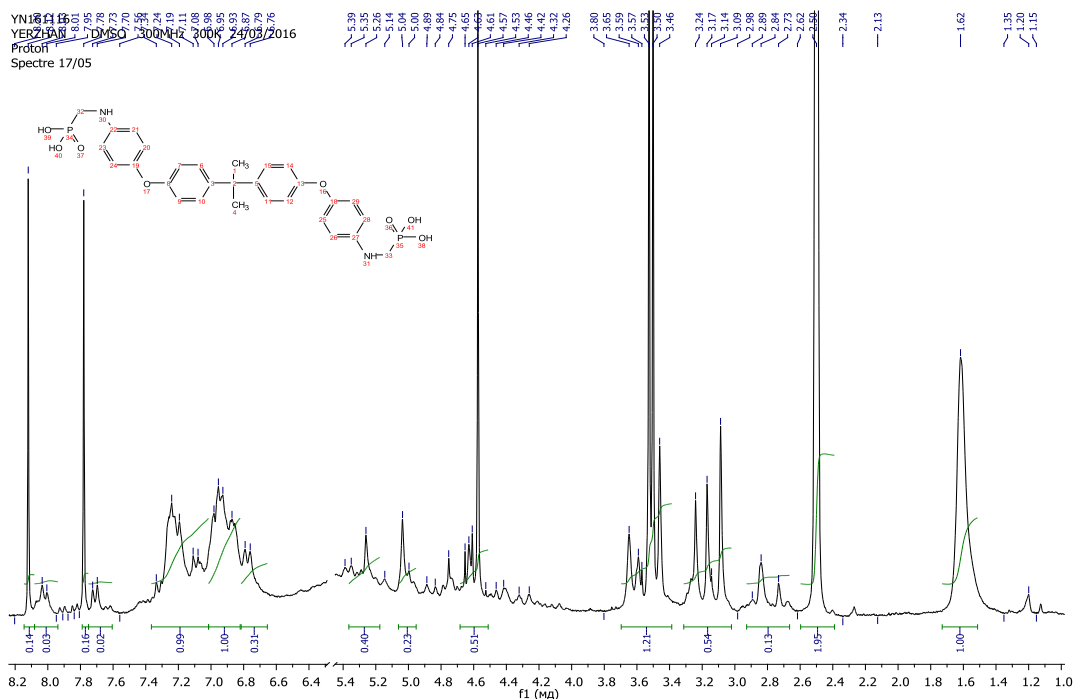


Рисунок 16 – ^1H ЯМР-спектр пропан-2,2-фенил-диилбисбис (4,1)-фенилен) бис (4,1-бис (азандиил) бис (метилен) дифосфоновой кислоты

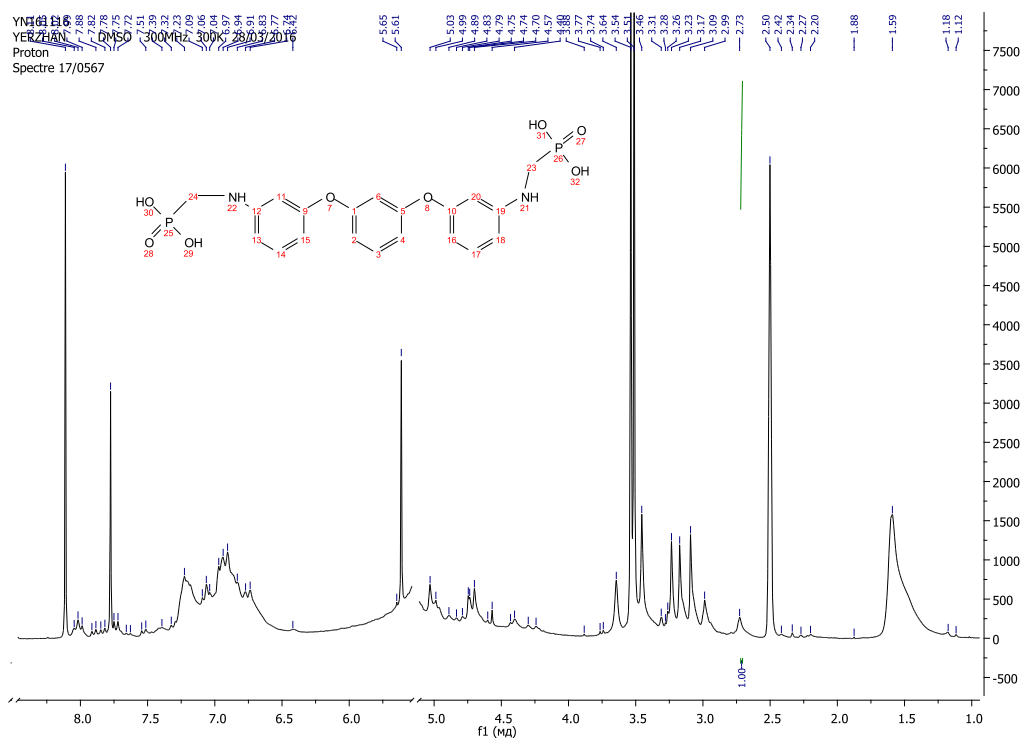


Рисунок 17 – ^1H ЯМР (((1,3-фениленбис (окси)) бис (3,1-фенилен)) бис (азандиил)) бис (метилен) дифосфоновой кислоты

Для подтверждения наличия молекул фосфора в синтезированных аминокислотах был привлечен метод ^{31}P -ЯМР спектроскопии. На рисунках 18 и 19 представлены спектры полученных соединений.

дифосфоновой кислоты в ДМСО показал, наличие синглетов в области 22,13 и 21,6 м.д., соответственно, которые указывают на появление нового фосфонатного фрагмента $-\text{PO}_3\text{H}_2$. Сигнал при 0 м.д. принадлежит стандарту, в качестве которого выступает фосфорная кислота H_3PO_4 .

На рисунках 20 и 21 показаны ^1H и ^{31}P ЯМР- спектры полученных эфиров аминометиленфосфоновых кислот.

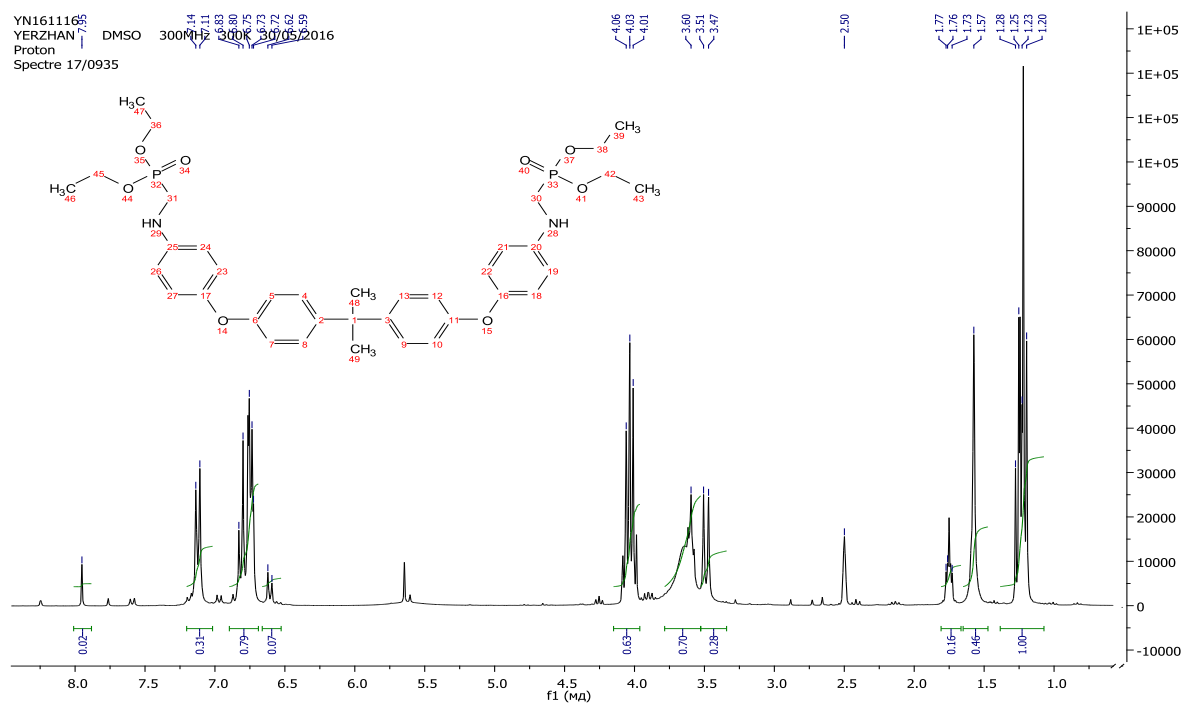


Рисунок 20 – ^1H ЯМР тетраэтил (((пропан-2,2-диилбис (4,1-фенилен)) бис (окси)) бис (4,1-фенилен)) бис (азандиил)) бис (метилен)) бис (фосфонат)

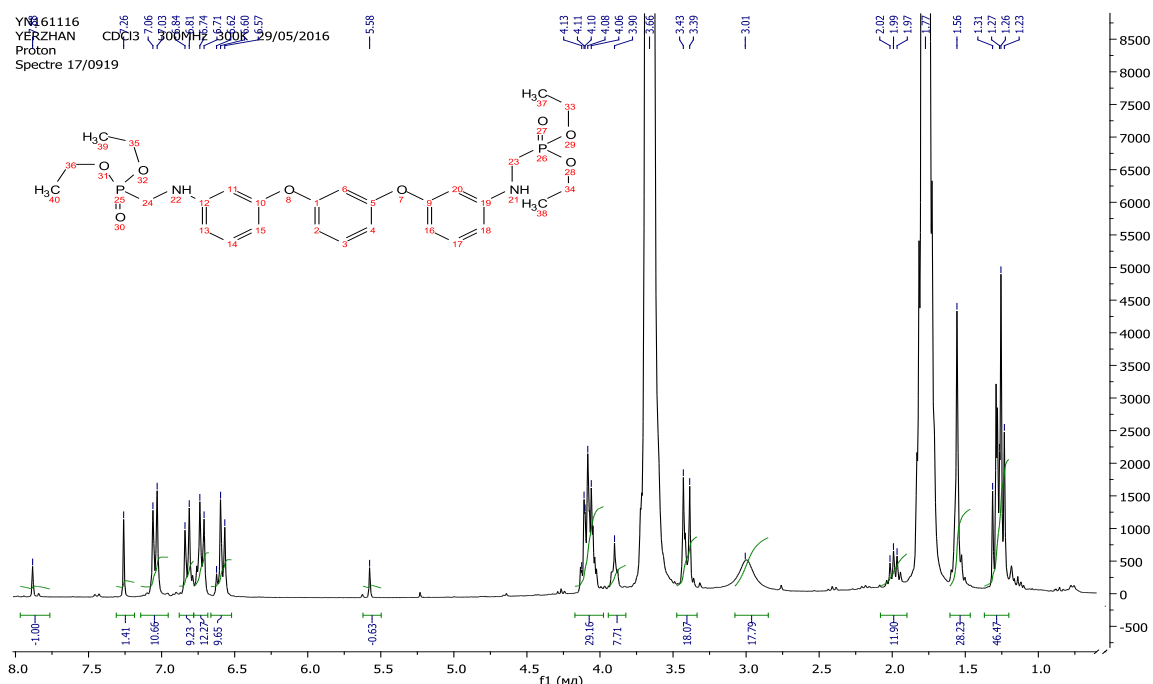


Рисунок 21 – ^1H диэтил (((3-(3-(3-(((дипроксифосфорил) метил) амино) фенокси) фенокси) фенил) амино) метил) фосфонат

В ^1H ЯМР- спектрах синтезированных тетраэтил (((пропан-2,2-диилбис (4,1-фенилен)) бис (окси)) бис (4,1-фенилен)) бис (азандиил)) бис (метилен)) бис (фосфоната) и диэтил (((3-(3-(3-(((дипроксифосфорил) метил) амино) фенокси) фенокси) фенил) амино) метил) фосфоната обнаружены сигналы в области сильного поля около 1,25 м.д. проявляются четыре синглета метильных групп протонированных фосфонатных групп. Протоны, относящиеся к группе $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_3$, наблюдаются в синглете 1,57 м.д. Синглет с химическим сдвигом 2,5 м.д. показывает протоны растворителя ДМСО. Мультиплет со сдвигом 3,98-4,08 м.д. принадлежит этильному фрагменту $\text{CH}_2\text{-CH}_3$. Протоны ароматического кольца находятся в более слабopольной области и проявляются в характерной для них области 6,59 -7,13 м.д.

Полученные ^1H и ^{31}P ЯМР- спектры после негидролитического превращения аминометилфосфонатов в аминометилфосфоновые кислоты показаны на рисунках 22-25.

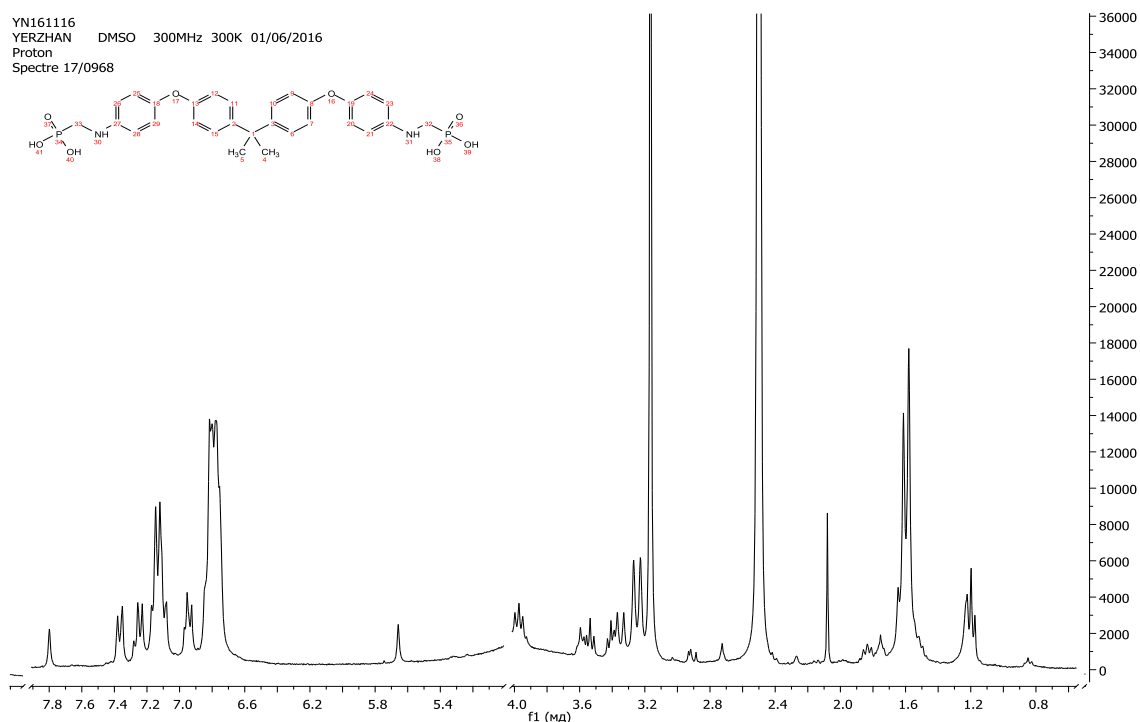


Рисунок 22 - ^1H ЯМР-спектр пропан-2,2-фенил-диилбисбис (4,1)-фенилен) бис (4,1-бис (азандиил) бис (метилен) дифосфоновой кислоты

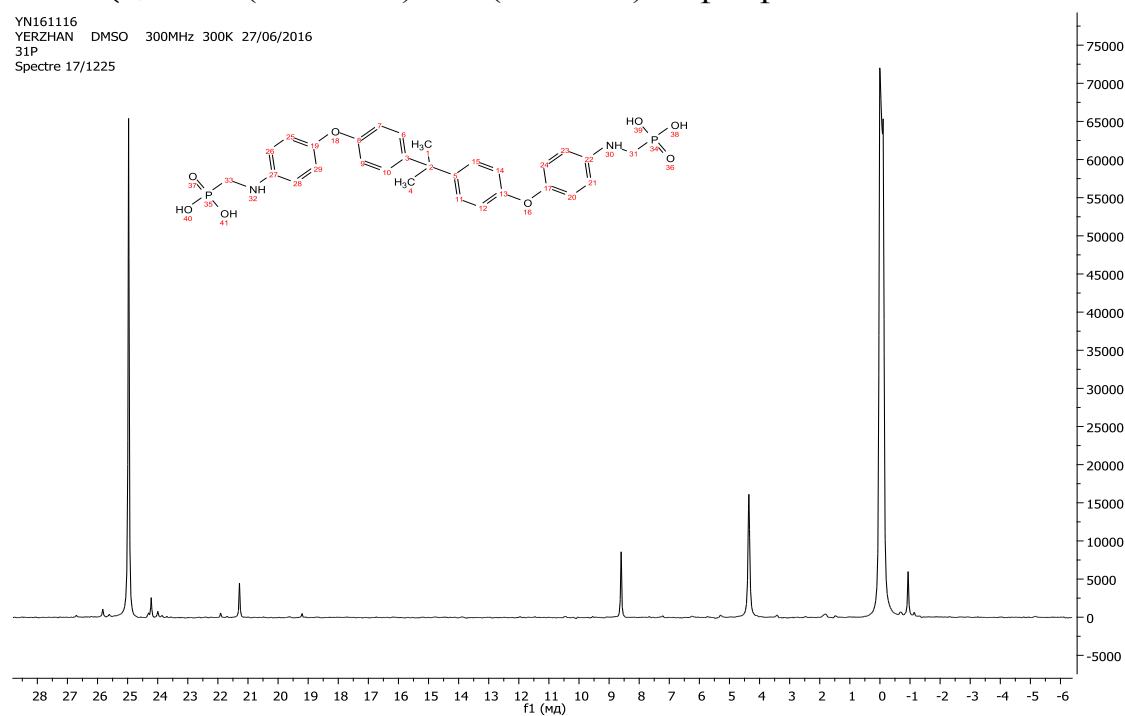


Рисунок 23 – ^{31}P ЯМР-спектр пропан-2,2-фенил-диилбисбис (4,1)-фенилен) бис (4,1-бис (азандиил) бис (метилен) дифосфоновой кислоты

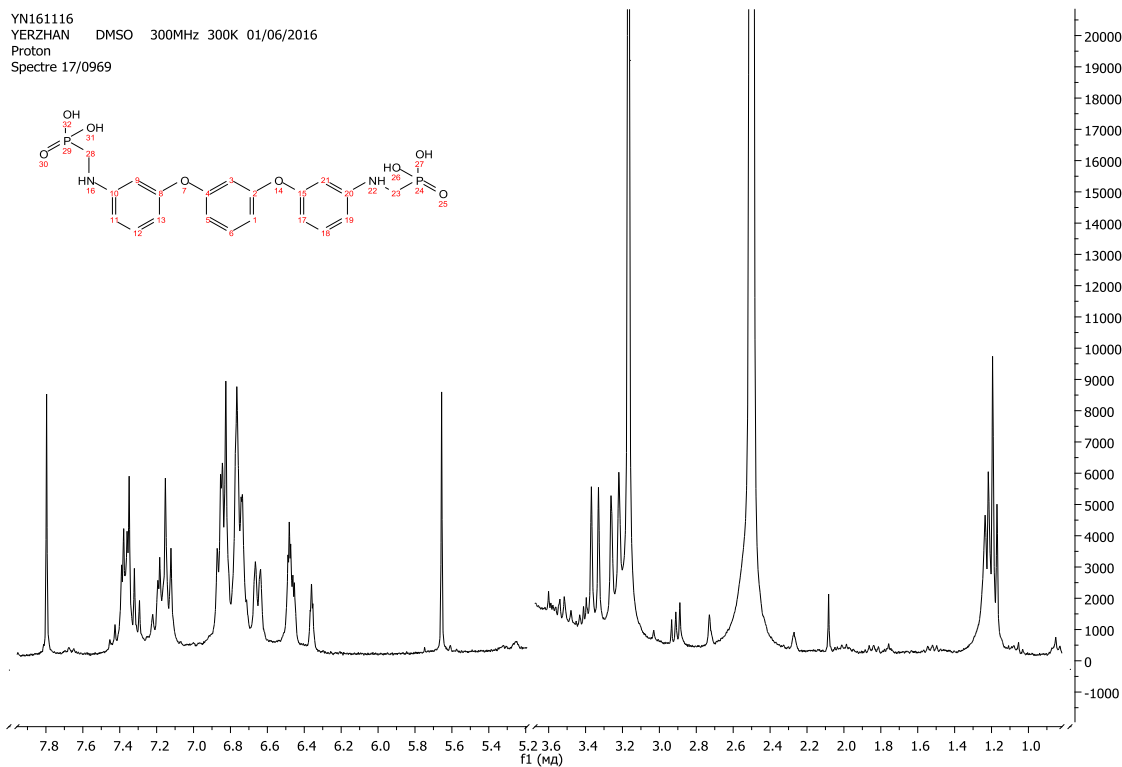


Рисунок 24 – ^1H ЯМР (((1,3-фениленбис (окси)) бис (3,1-фенилен)) бис (азандиил) бис (метилен) дифосфоновой кислоты

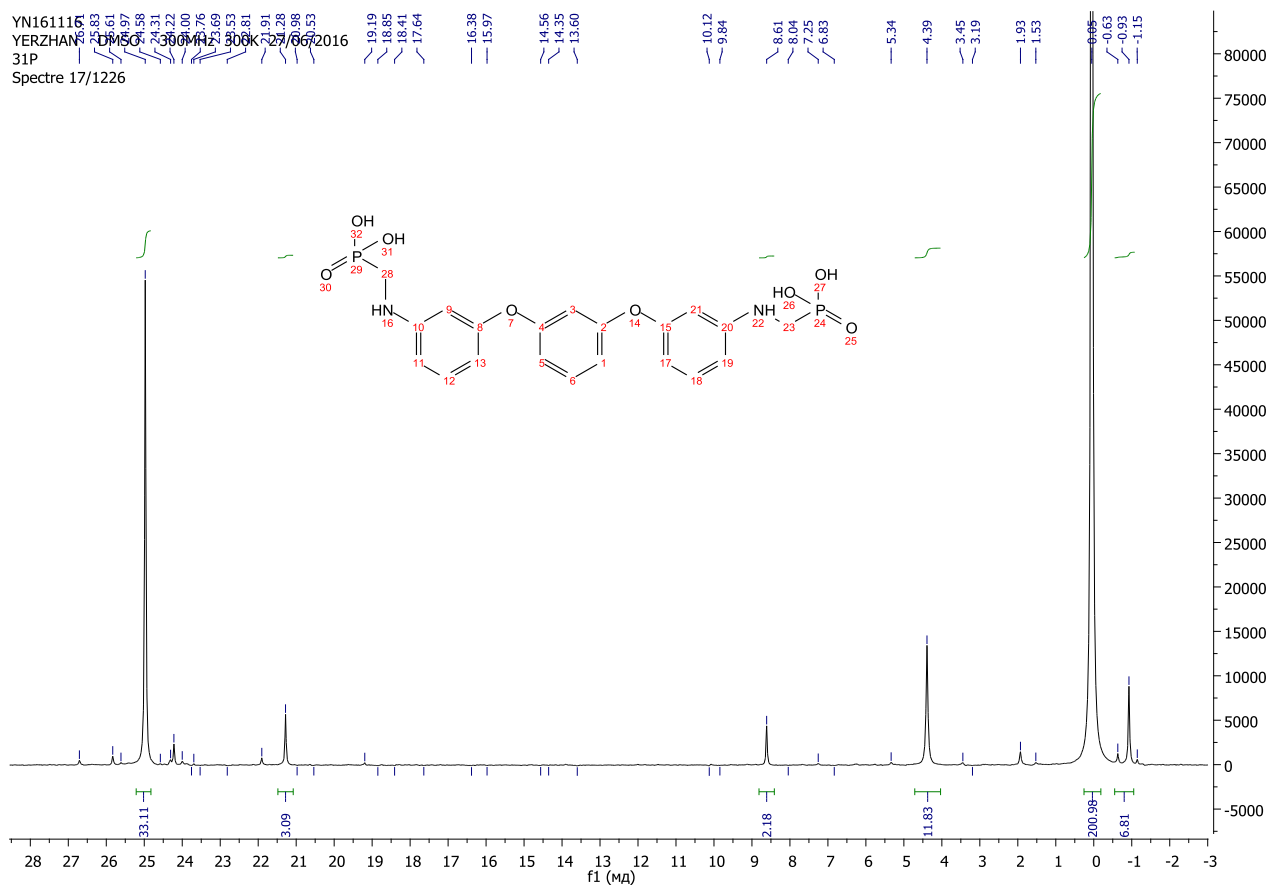


Рисунок 25 – ^{31}P ЯМР пропана-2,2-фенил-диилбисбис (4,1)-фенилен) бис (4,1-бис (азандиил) бис (метилен) дифосфоновой кислоты

Полученные ^1H ЯМР спектры после негидролитического превращения аминотилфосфонатов в аминотилфосфоновые кислоты, подтвердили предполагаемую структуру, однако в отличие от спектров, полученных аминотилфосфоновых кислот прямым методом показали четкие химические сдвиги, что говорит о том, что продукты, полученные данным методом являются более чистыми.

В ^{31}P ЯМР спектрах аминотилфосфоновых кислот фосфор находится в слабopольной области и сигнализируется в типичной для них области с химическим сдвигом 24,97 м.д. и 25,00 м.д. пропана-2,2-фенил-диилбисбис (4,1)-фенилен) бис (4,1-бис (азандиил) бис (метилен) дифосфоновой кислоты и 1,3-фениленбис (окси)) бис (3,1-фенилен)) бис (азандиил)) бис (метилен)) дифосфоновой кислоты соответственно.

Для идентификации пропана-2,2-фенил-диилбисбис (4,1)-фенилен) бис (4,1-бис (азандиил) бис (метилен) дифосфоновой кислоты использован метод хромато-масс-спектрометрии с положительной электроспрейной ионизацией. Масс-спектр продукта показан на рисунке 26.

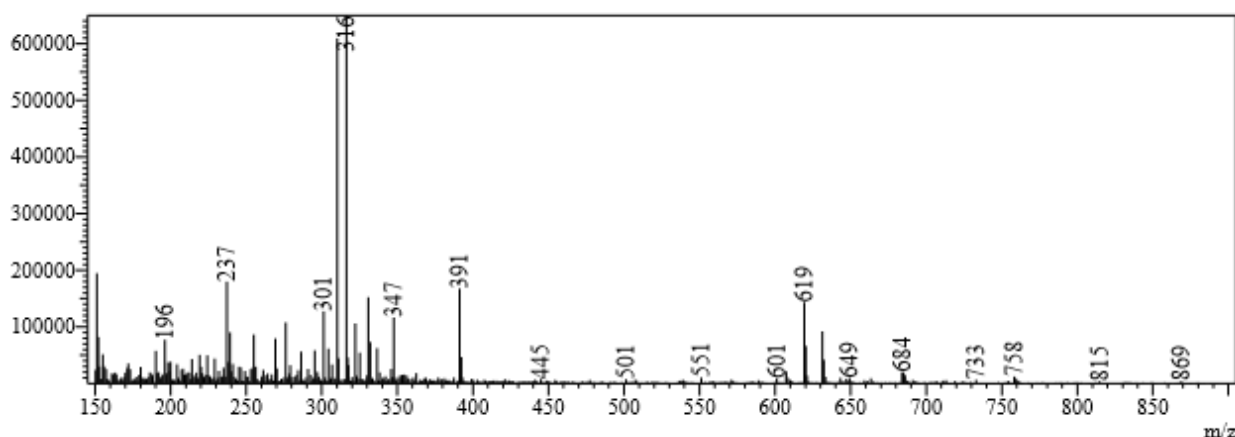


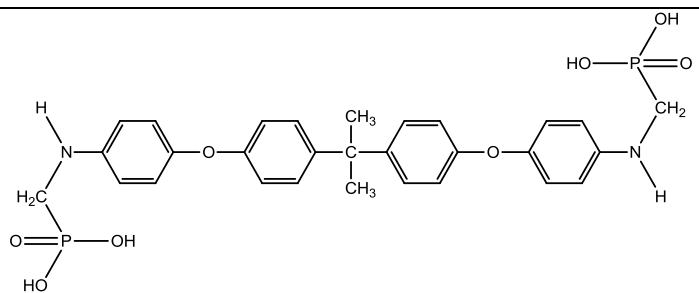
Рисунок 26 – Масс- спектр пропана-2,2-фенил-диилбисбис (4,1)-фенилен) бис (4,1-бис (азандиил) бис (метилен) дифосфоновой кислоты

Анализ полученной реакционной смеси показал, что реакция прошла успешно. Рассчитанная масса продукта равна 598,16. Найденная масса показала 620, что указывает на положительную ионизацию и тот факт, что один атом фосфора связал ион натрия, а второй - ион водорода. Расчет проводили по формуле ниже:

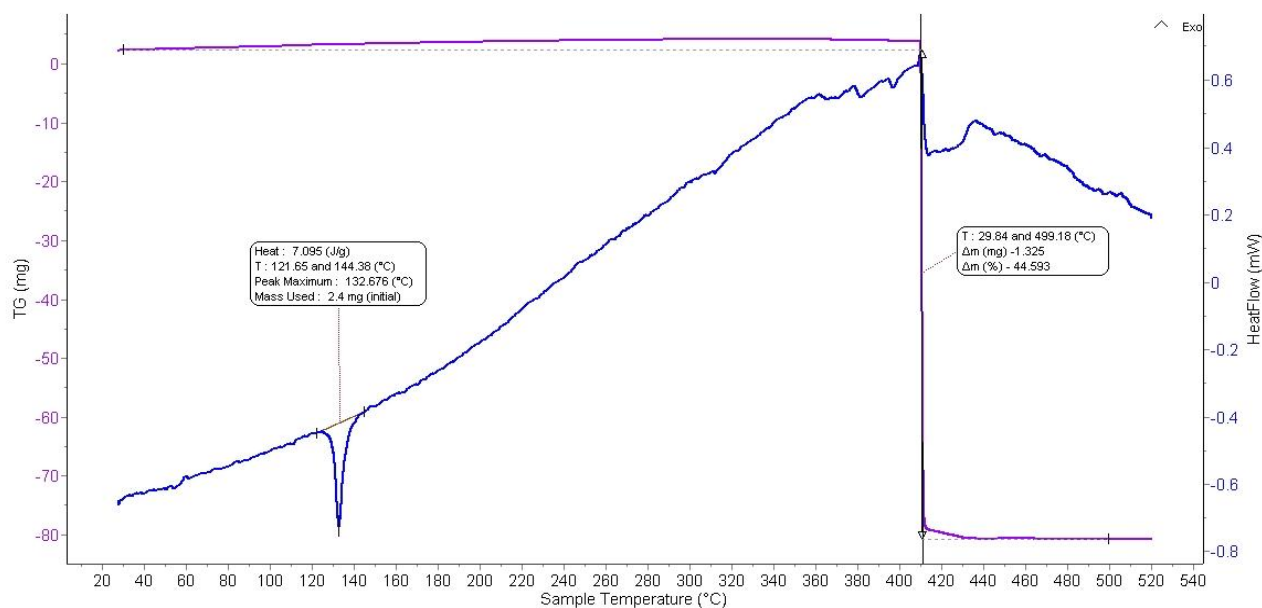
$$M_0 = \frac{M_i + \text{Na}^+ + \text{H}^+}{2} = \frac{598,16 + 22 + 1}{2} = 310,58 \quad (25)$$

Обнаружены фрагменты ионов, которые также подтверждают массу целевого продукта. Анализ фрагментов пиков представлен в таблице 4.

Таблица 4 - Анализ пиков масс-спектра пропан-2,2-диилбис-4,1 фенилен-бис(окси)-бис(4,1фенилин-бис(азанетриил)-тетракис(метилен) тетрафосфоновой кислоты

m/z	Аддукт иона	Вещество
301	$[M+H]^+$	
310	$[M+Na]^+$	
619	$[M+Na-H]^+$	

Термическую стабильность нового продукта пропана-2,2-фенил-диилбисбис (4,1)-фенилен) бис (4,1-бис (азандиил) бис (метилен) дифосфоновой кислоты оценивали при помощи ТГ/ДСК анализа. Термограмма ТГА/ДСК исходного диаминна 4,4'-(пропан-2,2-диилбис (4,1-фенилен) бис (окси) дианилина представлена на рисунке 27 (а), аминометилфосфоновой кислоты на рисунке 51 (б).



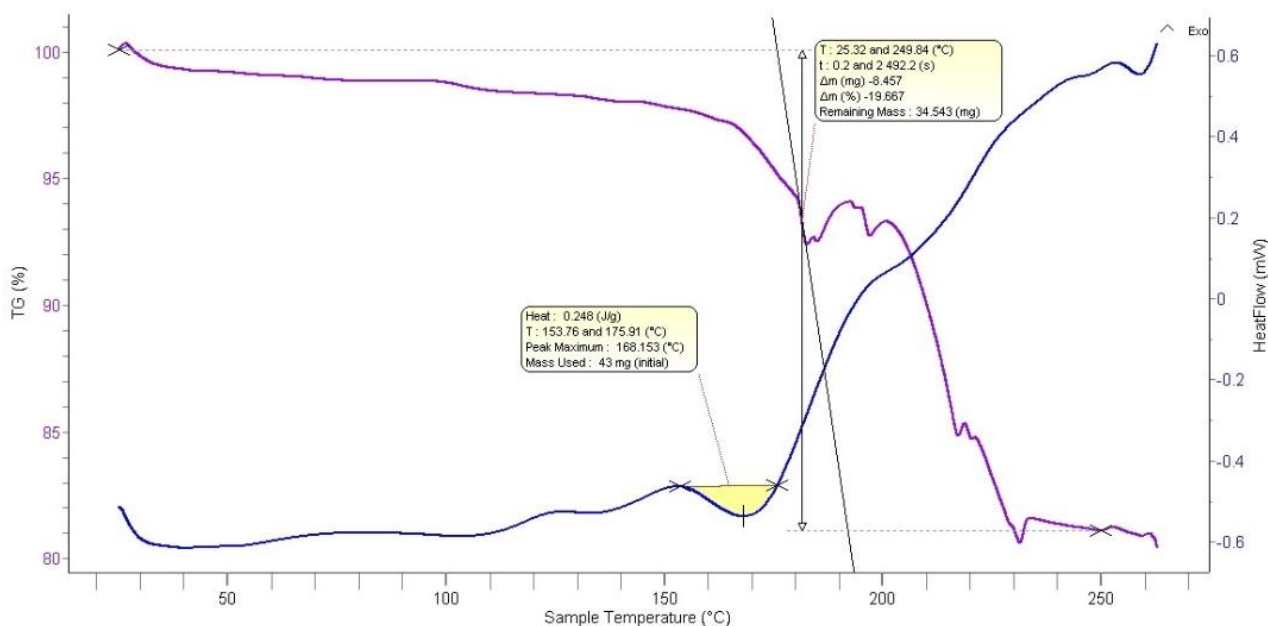


Рисунок 27 - ТГ/ДСК анализ исходного диамина 4,4'-(пропан-2,2-диилбис (4,1-фенилен) бис (окси) дианилин представлена (а) и пропана-2,2-фенил-диилбисбис (4,1)-фенилен) бис (4,1-бис (азандиил) бис (метилен) дифосфоновой кислоты

В исследуемой аминотетрафосфоновой кислоте наблюдаются процессы или переходы первого рода, связанных с поглощением тепла (плавление) на кривых ДСК, проявляются характерные пики и аномалии. Для ДСК анализа:

1. Температурами начала пика, которая характеризует начало процесса плавления является $T_1=154\text{ }^{\circ}\text{C}$, и окончания пика $T_2=176\text{ }^{\circ}\text{C}$.
2. Температурой минимума пика является $T_3=168\text{ }^{\circ}\text{C}$, которая характеризует окончание процесса.

В образце наблюдаются процессы, связанные с изменением веса, на кривых ТГ появляются аномалии в виде "ступеней", которые могут быть описаны следующими параметрами:

1. Температурами начала и окончания $T_1=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T_2=245\text{ }^{\circ}\text{C}$, которые определяются как точки пересечения касательных основной линии ТГ и плеча ступени. Температура T_1 характеризует начало процесса, температура T_2 характеризует окончание процесса. Разность этих температур, $\Delta T = T_2 - T_1$, $\Delta T = 245 - 25 = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ показывает интервал реакции.

2. Для первой ступени потеря веса образца $\Delta M = -20\%$ (-8,5 мг).

При температуре выше $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается увеличение массы образца, по-видимому это связано с тем, что происходят процессы окисления. Но уже выше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается резкое уменьшение массы. Это связано с процессами деструкции.

При сравнении термограмм образцов исходного диамина и полученной аминотетрафосфоновой кислоты отмечается смещение эндотермического провала в область высоких температур по сравнению с исходным диамином.

Температура плавления продукта соответствует 168 °С, тогда как диамин плавится при 133 °С.

Таким образом, методами ИК-, ^1H , ^{31}P ЯМР- и масс- спектроскопии идентифицированы новые α -аминометилфосфоновые кислоты и подтверждено их строение и состав, а также охарактеризованы термические свойства по данным ТГ/ДСК анализа

3.3 Оценка эффективности ингибирования синтезированных кислот на отложения карбонатов и сульфатов кальция в статических условиях

Разработанные новые α -аминофосфоновые кислоты исследованы в качестве ингибиторов солеотложения (ИСО-А и ИСО-Р). Проведена оценка ингибирующей активности ингибиторов солеотложения по карбонату и сульфату кальция на модельных водно-солевых растворах. Для сранения эффективности ингибирования были привлечены результаты литературных данных ряда промышленно производимых и применяемых ингибиторов, в том числе новые ингибиторы солеотложения - модифицированный экстракт Гамбира, птероил-Л-глутаминовая кислота, гексаметафосфат натрия полиаминополиэфирометиленфосфонат, и др. Сопоставление результатов проводились при одинаковых условиях эксперимента.

Определение эффективности новых реагентов осуществляли на модельных водно-солевых растворах при концентрации ингибитора 10, 30, 50, 70, 100, 150 и 200 м.д. Методика приготовления раствора химического реагента описана в экспериментальной части диссертации.

На рисунке 28 приведены результаты по оценке эффективности ингибирования на отложения карбонатов и сульфатов пропана-2,2-фенил-диилбисбис (4,1)-фенилен) бис (4,1-бис (азандиил) бис (метилен) дифосфоновой кислоты (ИСО-А) и (((1,3-фениленбис (окси)) бис (3,1-фенилен)) бис (азандиил)) бис (метилен)) дифосфоновой кислоты (ИСО-Р) в зависимости от концентрации ингибитора. Использование ингибитора позволяет предотвратить образование минеральных солей, таких как карбонат кальция и сульфат кальция, и их осаждение на оборудовании во многих областях промышленности, системах охлаждения, опреснении, системах отопления и т.д.

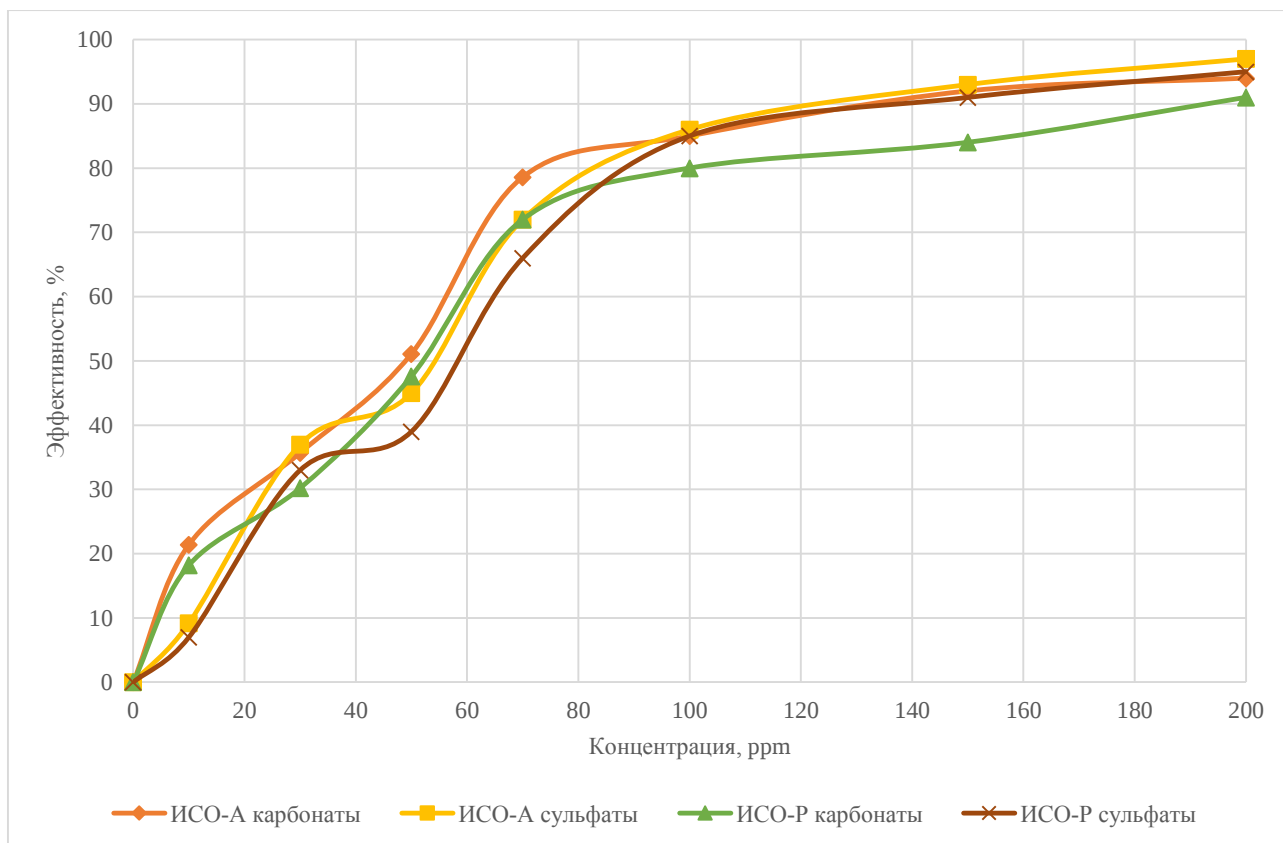


Рисунок 28 - Эффективность ИСО-А и ИСО-Р на отложения CaCO_3 и CaSO_4

Редди М.М. и Нанколлас Г. Х [127] сообщают, что комплексы, содержащие фосфоновые группы, способствуют увеличению удельной поверхностной энергии и радиуса и уменьшению скорости зарождения. Период индукции кристаллизации значительно возрастает, и наблюдается корреляция между изменением кинетических параметров зародышеобразования и продолжительностью периода индукции в присутствии комплексонов. Ингибирующий эффект увеличивается с увеличением числа фосфоновых групп в молекуле и с увеличением числа атомов азота.

Сравнение эффективности ингибирования солеотложения, синтезированных ингибиторов ИСО-А и ИСО-Р с другими видами ингибиторов солеотложения при различных концентрациях показаны в таблице 5.

В таблице 5 приведены сравнительные результаты степени защиты от солеотложения при различных концентрациях, для шести различных ингибиторов в модельных водно-солевых растворах, при одинаковых значениях температуры и времени экспозиции.

Таблица 5 - Сравнение эффективности ингибирования на отложения карбонатов и сульфатов кальция (CaCO_3 и CaSO_4)

Ингибитор	Концентрация ингибитора (м.д.)	Эффективность ингибитора (%)		Ссылка
		CaCO_3	CaSO_4	
ИСО-А	10-200	21-94	9-97	[83-84]
ИСО-Р	10-200	18,2-91	7-91	[83-84]
Модифицированный экстракт Гамбира	50-300	12-92	-	[121-122]
Птероил-Л-глутаминовая кислота	80-200	87-100	-	[123]
Полиамино полиэфирометиленфосфонат	1-7	-	75-84	[124]
Гексаметафосфат натрия (ГМФН)	2-6	56-82		[125-126]

Данные таблицы 5 свидетельствуют, что эффективность ингибирования существенно зависит от природы используемых ингибиторов, отличающихся по характеру углеводородного радикала (алифатический, ароматический), природе основного атома (азота, фосфора) и кислотных групп (карбоксильные, фосфатные). При сопоставлении литературных данных, наилучшие результаты показал ингибитор птероил-Л-глутаминовая кислота, степень эффективности ингибирования составляет 100% при 200 м.д. для карбоната кальция, в то время как информация по эффективности ингибирования по сульфату кальция не представлена [123]. Эффективность ингибитора полиаминополиэфирометиленфосфоната достигает 84%, при очень маленьких концентрация до 7 м.д., но информация по ингибированию карбоната кальция отсутствует [124]. Авторы указывают [125-126], что гексаметафосфат натрия при аналогичных условиях показывает высокую эффективность по ингибированию карбонат и сульфат кальция, однако, как указывается в работах [83,121-126] неорганические ингибиторы солеотложения имеют ряд недостатков, таких как термическая нестабильность (эффективны только до 80 °С), гидролиз до ортофосфатов с образованием нерастворимых солей кальция с низкой эффективностью в отношении CaSO_4 . Помимо этого отмечается [91,104], что ввод в продуктивные горизонты с пресной водой, ГМФН активизирует развитие сульфат-восстанавливающих бактерий. Модифицированный экстракт Гамбира также показал высокую эффективность 92% при 300 м.д., однако информация по эффективности ингибирования сульфат кальция также не указана [121-122].

При сравнении степени эффективности разработанных новых ингибиторов солеотложения с промышленными производимыми ингибиторами установлено, что активность по карбонат и сульфат кальцию при 200 м.д. для ИСО-А достигает 94 и 97% соответственно, а для ИСО-Р 91 и 95%

соответственно, то есть синтезированные ингибиторы обладают высокой эффективностью к обоим видам отложения.

Важной характеристикой оценки ингибиторов является защитный эффект во времени. На рисунке 29 показана зависимость защитного эффекта от карбонатных и сульфатных отложений от времени в присутствии ингибиторов солеотложения ИСО-А и ИСО-Р.

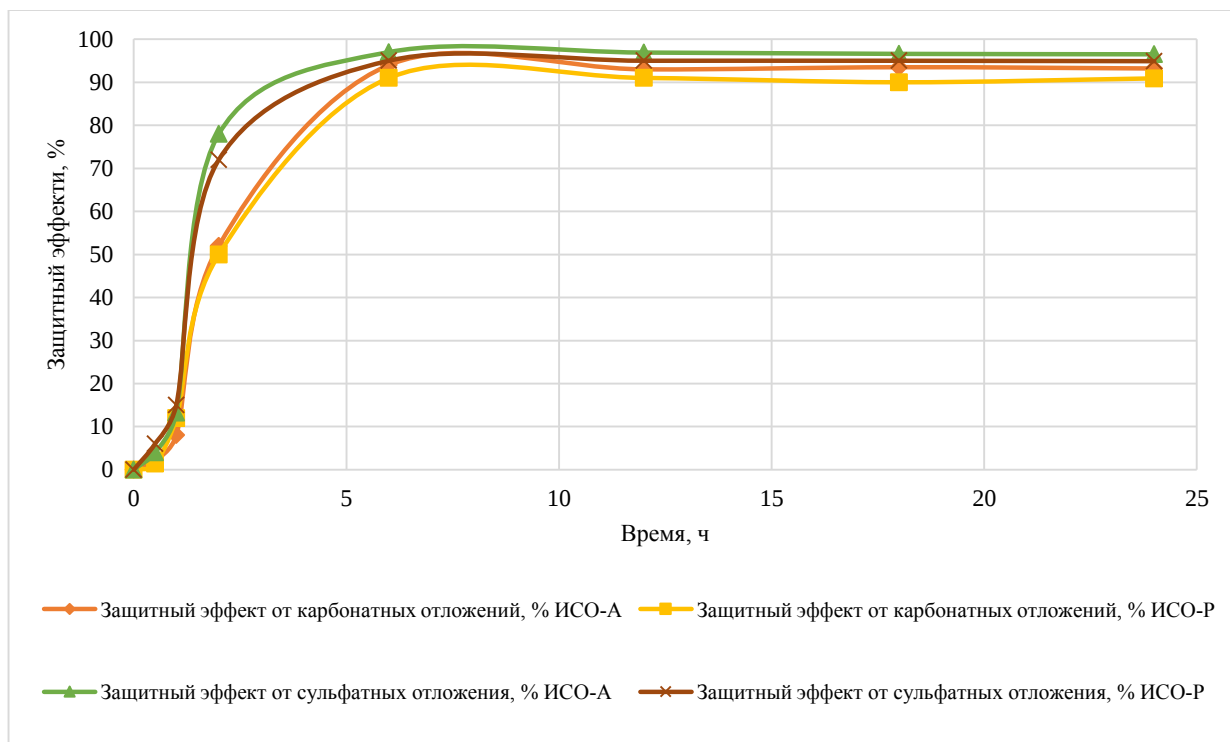


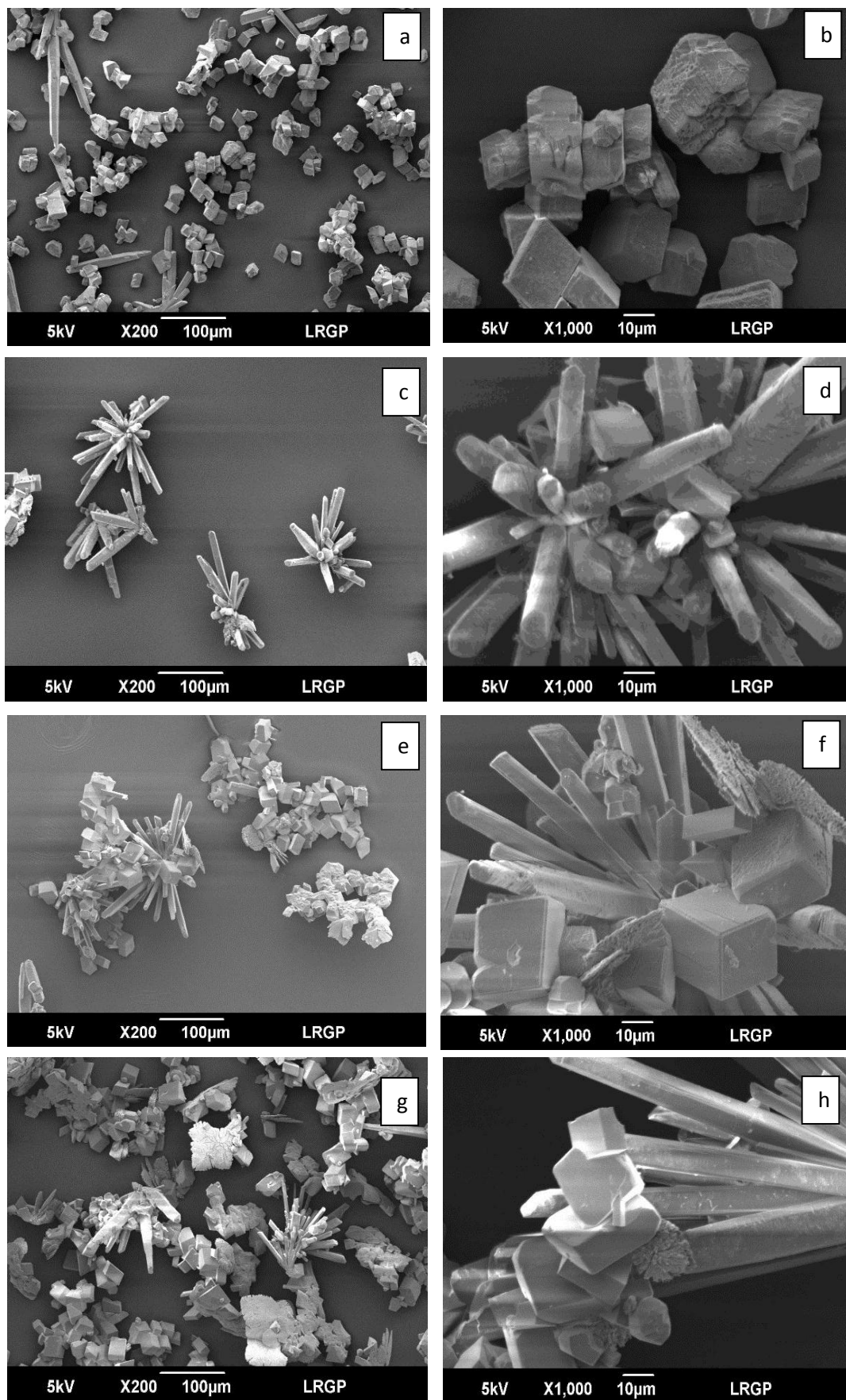
Рисунок 29 - Зависимость защитного эффекта от карбонатных и сульфатных отложений от времени в присутствии ингибиторов солеотложения ИСО-А и ИСО-Р ($t=75\text{ }^{\circ}\text{C}$, концентрация 200 м.д.).

Анализ результатов исследования зависимости защитного эффекта от времени в присутствии ингибиторов солеотложения ИСО-А и ИСО-Р позволяет сделать вывод, о том, что защитный эффект ИСО-А и ИСО-Р достигает своего максимума уже при 6 ч. экспозиции. Для карбонатных типов отложений защитный эффект составляет 94% для ИСО-А, 91% для ИСО-Р, а для сульфатных отложений - 97% и 95% соответственно, при его сохранении до 24 ч.

3.4 Характеристика морфологии и полиморфизма кристаллов CaCO_3 , CaSO_4 и BaSO_4 на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ)

Для выяснения механизма образования солей карбонатов и сульфатов кальция, сульфатов бария, а также определения их морфологии был привлечен метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Кристаллы были получены в статических условиях при различных концентрациях ингибитора солеотложения ИСО-А. На рисунке 30 приведены СЭМ-изображения выпавших

кристаллов карбоната кальция, полученных при различных концентрациях ингибитора солеотложения.



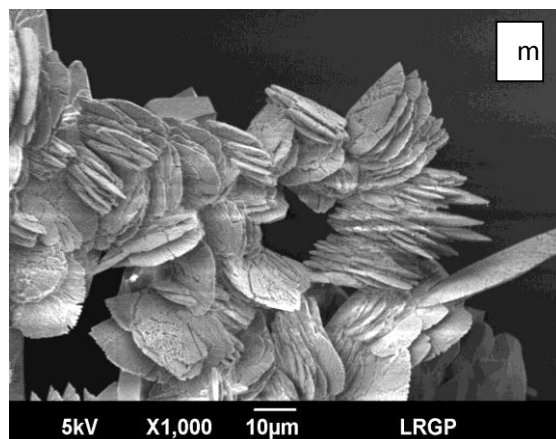
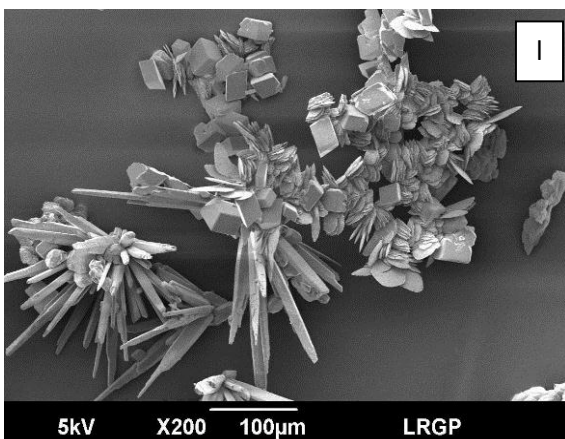
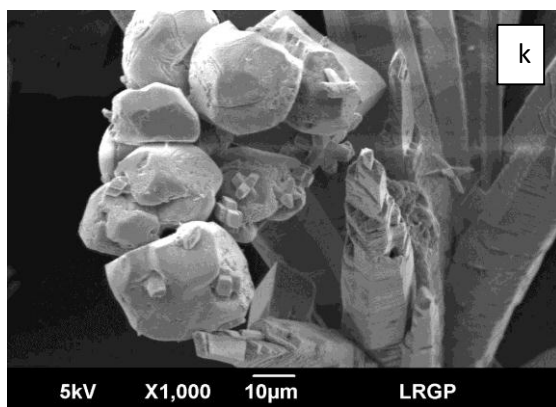
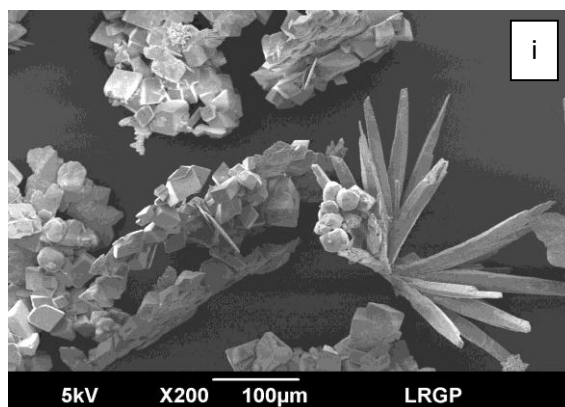
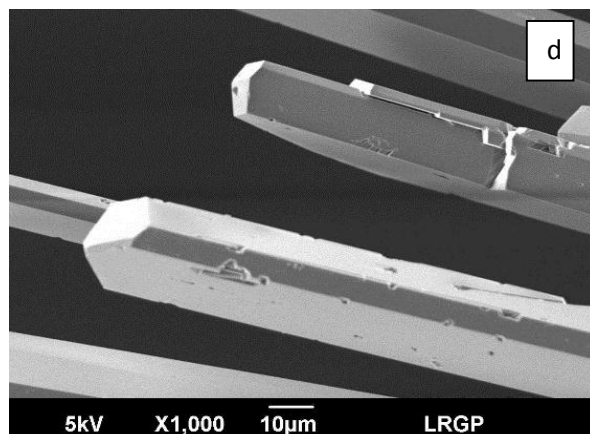
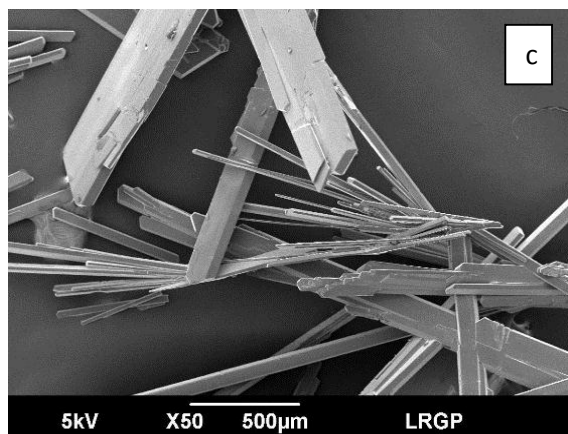
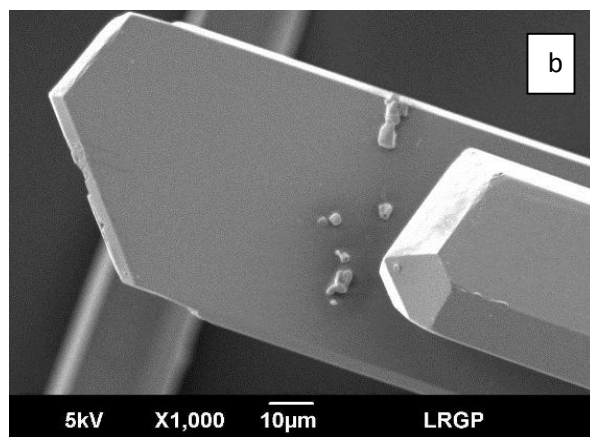
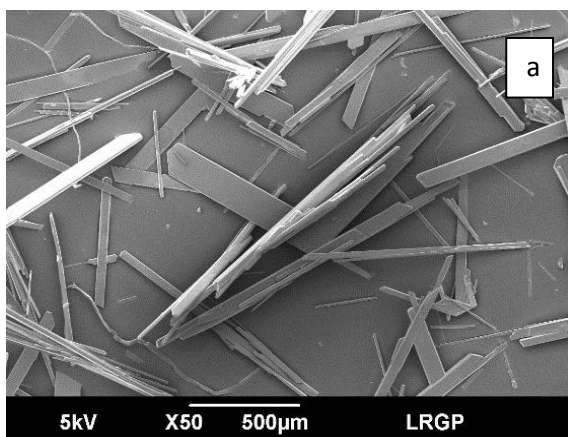


Рисунок 30 - СЭМ-изображения кристаллов карбоната кальция: без ингибитора (а, б), с ингибитором: 10 м.д. (с, d), 30 м.д. (е, f), 50 м.д. (g, h), 70 м.д. (i, k) 100 м.д. - (l, m)



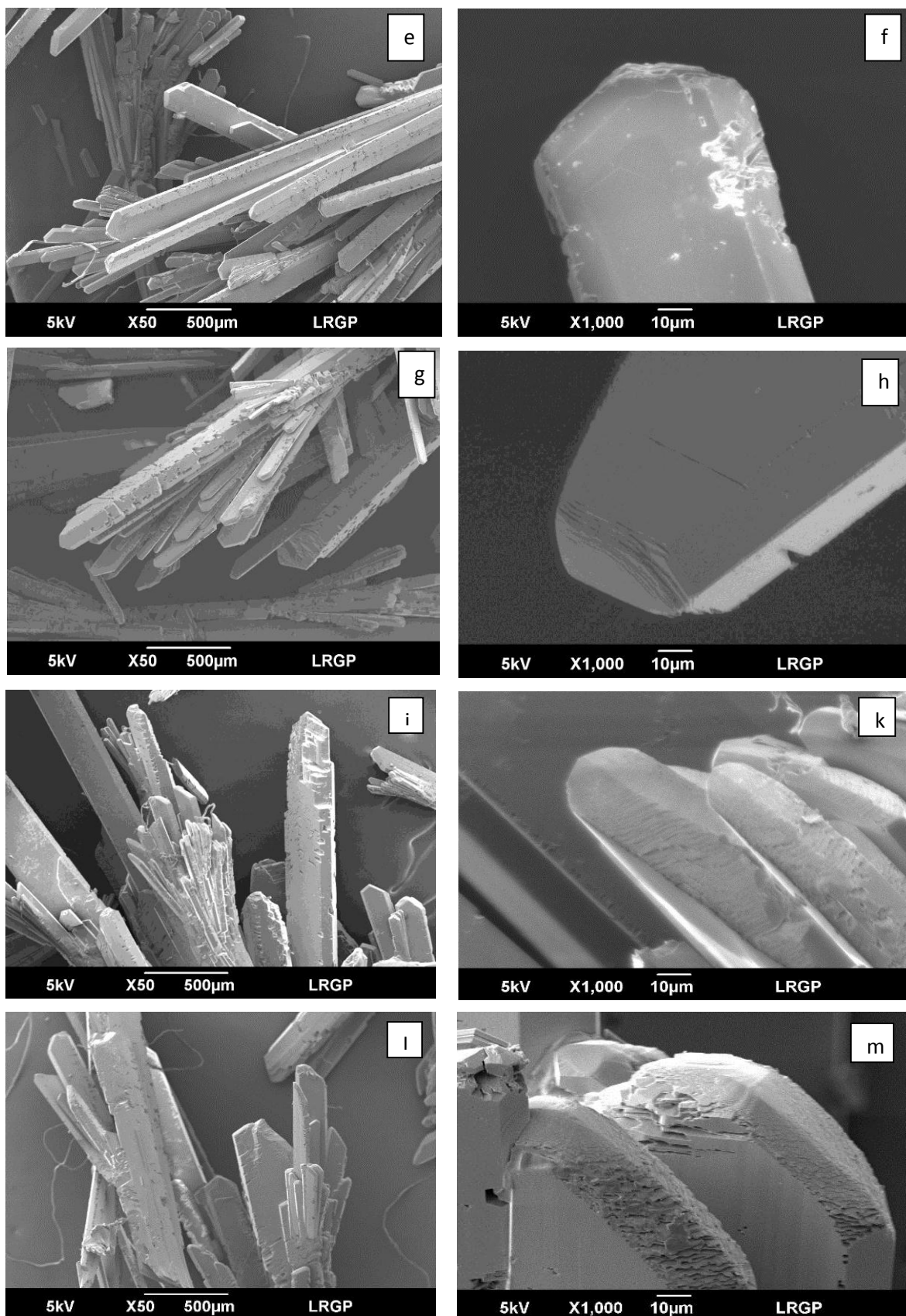


Рисунок 31 - СЭМ-изображения кристаллов сульфата кальция: без ингибитора (а, b), с ингибитором -10 м.д. (с, d), 30 м.д. (е, f), 50 м.д. (g, h), 70 м.д. (i, k), 100 м.д. (l, m)

На изображениях можно наблюдать большую разницу в морфологии кристаллов в присутствии и в отсутствие ингибитора. Кристаллы, образовавшиеся в присутствии ингибитора, в основном представлены в виде арагонита и частично ватерита при более высоких концентрациях ингибитора солеотложения, а кристаллы, полученные без ингибитора солеотложения, преимущественно в виде кальцита. Кристаллы арагонита представляют собой иглы [83,128-129] и по структуре похожи на цветок [83,131-132], в то время как кристаллы кальцита являются блочными, как частицы кубической формы или ромбоэдрические [133]. Можно также отметить переходные формы кристаллов и их дефектность. Это доказывает большой эффект реагента на рост и форму кристаллов. Как принято считать, ингибитор солеотложения влияет как на расположение адсорбированного ингибитора на поверхности кристаллов, так и на степень химического связывания с поверхностью. Эти механизмы препятствуют росту и агрегации кристаллов [54-55,134].

Изображения СЭМ частиц сульфата кальция показаны на рисунке 31. Кристаллы, полученные без ингибитора солеотложения (рисунок 7 а и б), выглядят как тонкие иглы с гладкой поверхностью, тогда как при увеличении концентрации (рисунок 7 с,с), наблюдается их утолщение с большим количеством дефектов кристаллов.

Практический интерес представляет также изучение морфологии отложения сульфата бария. Так как при смешении карбонатных и сульфатных вод возможно его отложение [135]. Причем удаление сульфата бария при нефтедобыче на нефтедобывающем и нефтетранспортирующем оборудовании является трудной задачей [136]. На рисунке 32 показаны СЭМ-изображения выпавших кристаллов сульфата бария, полученных при различных концентрациях ингибитора солеотложения.

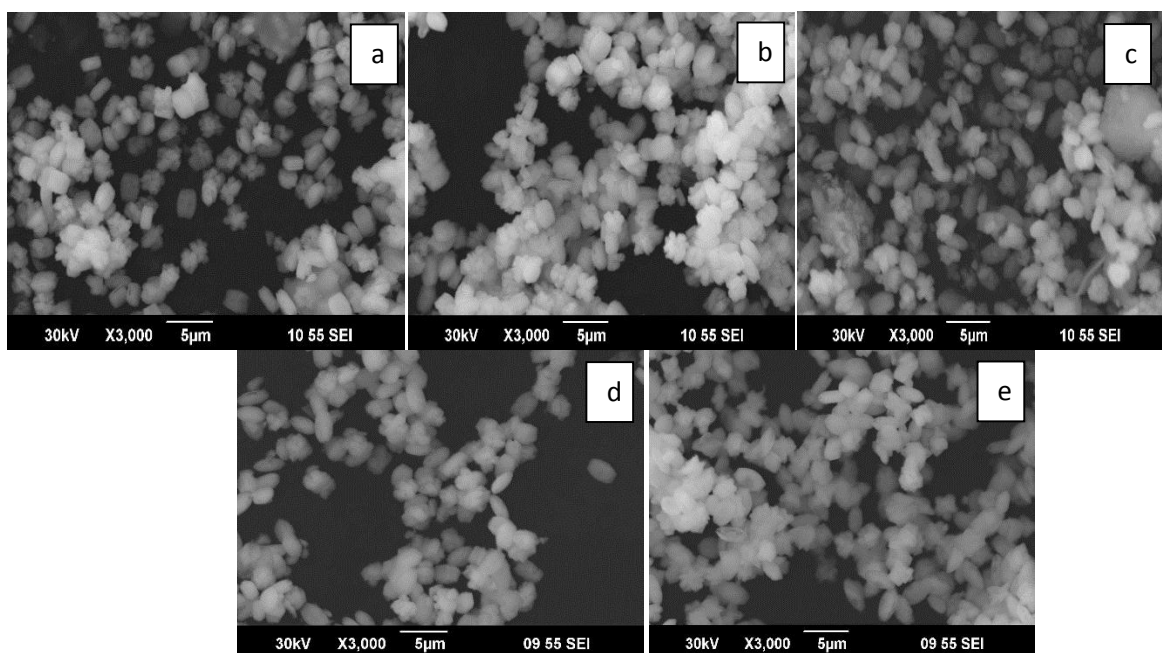


Рисунок 32 - СЭМ-изображения кристаллов сульфата бария: без ингибитора (а), с ингибитором – 5 м.д. (б), 20 м.д. (с), 50 м.д. (д), 100 м.д. (е)

Анализ СЭМ изображений осадков сульфата бария показал, что влияние на их морфологию синтезированный ингибитор не оказывает.

В заключение, можно сделать вывод о том, что ингибитор солеотложения обладает не только высокой ингибирующей эффективностью против осаждения карбоната кальция и сульфата кальция, но также способен изменять морфологию кристаллов, что благоприятно влияет на разрушение уже выпавших кристаллов соли и их удаление вместе с технологической жидкостью.

3.5 Элементный анализ кристаллов с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-спектроскопия)

Для определения элементного анализа была использована энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX-спектроскопия). На рисунках 33 и 34 показаны спектры EDX осадка CaCO_3 и CaSO_4 , соответственно

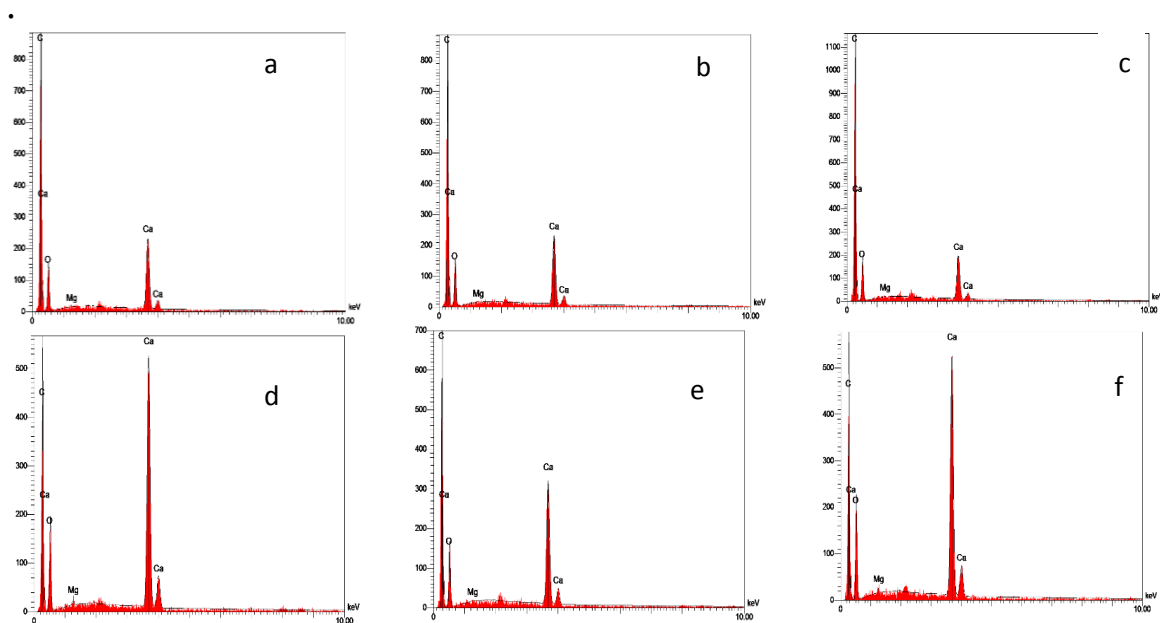


Рисунок 33 - EDX-спектры карбоната кальция: без ингибитора (a), с ингибитором - 10 м.д. (b), 30 м.д. (c), 50 м.д. (d), 70 м.д. (e), 100 м.д. (f)

По результатам EDX-спектрального анализа карбоната кальция можно сделать вывод, что преобладающими элементами являются Ca и O, что соответствует CaCO_3 .

Анализ спектров EDX сульфата кальция показал преобладание элементов Ca, S, O, что соответствует структуре CaSO_4 с небольшим содержанием элементов Na, Mg, Cl.

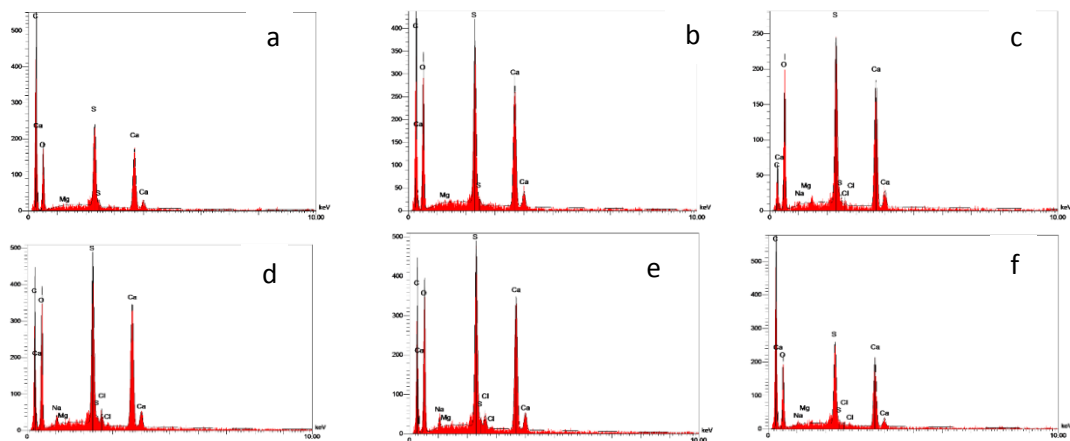
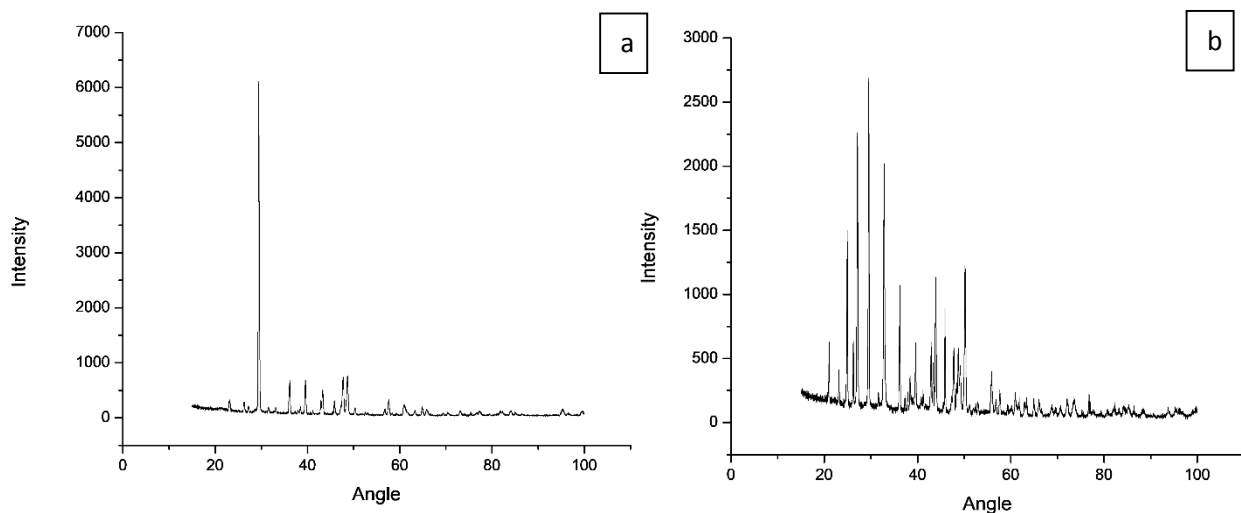


Рисунок 34 - EDX-спектр отложений сульфата кальция: без ингибитора (a), с ингибитором - 10 м.д. (b), 30 м.д. (c), 50 м.д. (d), 70 м.д. (e), 100 м.д. (f).

Таким образом, на основании EDX-спектроскопии сделан вывод, что выпавшие кристаллы соответствуют химической структуре CaCO_3 и CaSO_4 .

3.6 Рентгеноструктурный анализ осадков кальция карбоната

Выпавшая кристаллическая фаза карбоната кальция была проанализирована рентгеноструктурным анализом. На рисунке показаны рентгенограммы выпавших кристаллов карбоната кальция, полученных без ингибитора и при его различных концентрациях (10, 30, 50, 70 и 100 м.д.).



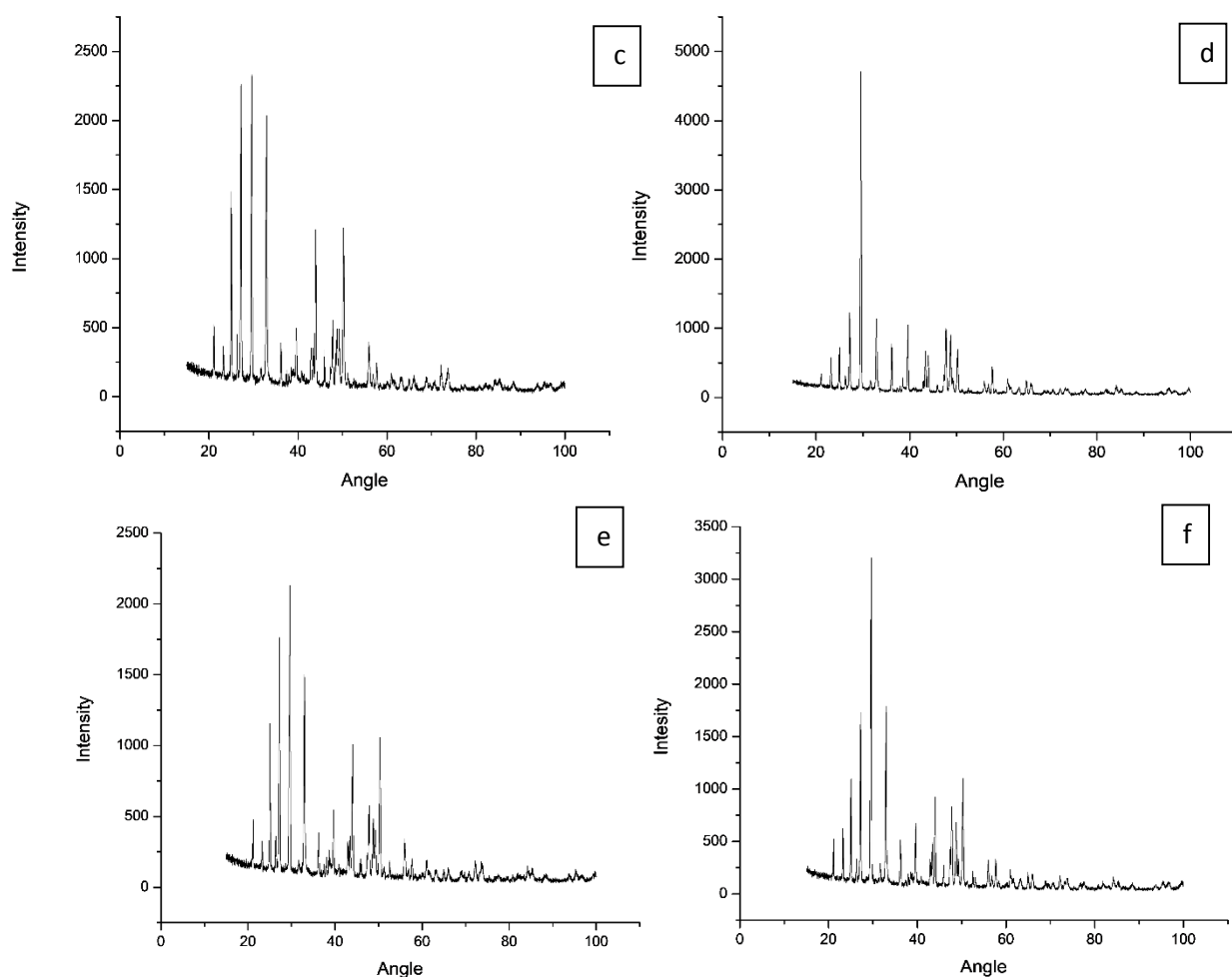


Рисунок 35 - Рентгенограммы карбоната кальция без ингибитора и с ингибитором солеотложения при 10,30,50,70 и 100 м.д.

Согласно базе данных [137] без ингибитора солеотложения (а) наблюдается преимущественное содержание кальцита (интенсивные пики), в остальных же случаях (b, c, d, e, f) можно наблюдать так же содержание арагонита и ватерита (слабоинтенсивные пики), что подтверждается так же СЭМ-снимками.

Рентгеноструктурный анализа осадков кальция карбоната позволяет сделать вывод о том, что в присутствии ингибитора ИСО-А, карбонат кальция выпадает в смеси кристаллических форм. Преимущественным является смесь арагонита и кальцита с небольшим содержанием ватерита. Найдено, что термодинамически не стабильный ватерит может быть стабилизирован в присутствии аминокислоты.

3.7 Определение химического состава и свойств пластовых вод нефтегазовых месторождений Западного Казахстана

Известно, что химический состав пластовых вод месторождений, находящихся в разработке варьируется в результате изменения термобарических условий пласта, соответственно меняется и характер отложений.

Для эффективного выбора метода борьбы с отложениями минеральных солей осуществляется постоянный гидрохимический мониторинг пластовых вод. Изучается совместимость пластовой воды и закачиваемого раствора для повышения пластового давления (ППД), с целью выявления или исключения возможности образования нерастворимых неорганических солей в породо-коллекторе [138].

Целью исследования являлось изучение химического состава, степени минерализации и гидрохимических свойств пластовых вод ряда месторождений Западного Казахстана. Для анализа химического состава пластовых вод и степени минерализации применен метод оптико-эмиссионной спектроскопии индуктивно-связанной плазмы (ИСП-ОЭС), который обеспечивает непревзойденную точность и надежность полученных результатов при количественном и качественном анализе определяемых компонентов, содержащихся в пластовых водах, а также возможность одновременно определять большое число неорганических элементов [139].

Определение солевого состава пластовых вод является одной из важнейших проблем нефтегазопромысловых исследований.

Результаты аналитических определений химического состава образцов проб пластовых вод, отобранных с различных промыслов в пределах одной нефтяной залежи (м.Тенгиз) представлены в таблицах 6,7.

Пластовые воды в пределах одного месторождения близки по химическому составу растворенных в них минеральных солей, но в зависимости от места отбора проб имеют существенные различия в их количественном содержании.

Солеобразующими катионами являются натрий, калий, кальций, магний, железо, барий, литий, стронций. Ионы ванадия и кремния в пластовой воде не обнаружены.

Таблица 6 - Элементный анализ проб пластовых вод с различных промыслов месторождения Тенгиз (ТОО «Тенгизшевройл»)

Месторождение Тенгиз	Определяемые элементы, г/дм ³									
	Na	K	Ca	Mg	Fe	Ba	Li	Si	Sr	V
Промысел- 1НТ	81,6	0,69	9,54	1,47	0,08	0,05	0,01	отс	0,15	отс.
Промысел- 2НТ	66,9	0,86	9,33	1,43	0,16	0,07	0,01	отс	0,14	отс.
Промысел -4НТ	34,4	0,54	10,17	0,03	0,11	0,01	0,01	отс	0,13	отс.
Дата отбора 29.11.14.										

Повышенное содержание щелочных и щелочноземельных металлов отмечается для пробы воды с Промысла-1НТ. Содержание ионов достигает

(г/дм³): Na-81,6, К-0,69, Са-9,54, Mg- 1,4, Fe-0,08. В образцах проб воды присутствует стронций, барий и в небольших количествах литий.

В таблице 7 приведены данные по определению содержания анионов и физико-химических характеристик пластовых вод м. Тенгиз. Из анализа общего содержания солей можно отметить большую разницу в общей минерализации. Так, в пластовой воде Промысел -11НТ общее содержание солей 184,0 г/дм³, а в Промысле-4НТ общая минерализация достигает 90,6 г/дм³, рН пластовых вод от 4,16 до 4,68. Проанализированные пластовые воды по содержанию ионов натрия и хлора представляют собой рассолы с высокой минерализацией.

Таблица 7 - Физико-химические характеристики пластовых вод месторождений Тенгиз (ТОО «Тенгизшевройл»)

Место отбора проб	рН	ОВП, мВ	Электро-проводность, Ом/см	ρ, кг/м ³	Общая минерализация, г/дм ³	SO ₄ ²⁻ , г/дм ³	Cl ⁻ , г/дм ³	CO ₃ ⁻ , г/дм ³	HCO ₃ ⁻ , г/дм ³
Промысел - 11НТ	4,68	137,4	216,0	1155	184,0	0,003	90,37	отс.	0,007
Промысел - 2НТ	4,16	171,4	205,0	1132	158,0	0,001	78,67	отс.	0,001
Промысел - 4НТ	4,34	161,4	120,7	1105	90,6	0,002	45,24	отс.	0,003
Дата отбора 29.11.14.									

Величина окислительно-восстановительного потенциала месторождений Тенгиза колеблется от 137,4 до 171,4 мВ, что соответствует условиям восстановительной среды (от +200 до -300 мВ) [141].

Данные анализов пластовых вод, отобранных на месторождениях АО "Эмбаунайгаз" НГДУ "Жылыоймунайгаз" приведены в таблицах 8 и 9.

Пластовые воды месторождений Косчагыл, Аккудук, Кисимбай, Акингень отличаются по содержанию катионов Na, К, Mg, Са, Ва, Si, что может быть связано с тем, что солевой состав вод в нефтеносном горизонте не одинаков для всех его частей, и поэтому воды одного и того же горизонта имеют не определенный солевой состав, а некоторый средний показатель. На поздней стадии разработки месторождения попутно с нефтью выкачивают более минерализованные и плотные воды. Дефицит пресных вод в степных, пустынных и полупустынных районах Казахстана делает невозможным разбавление пластовых вод, что приводит к насыщению пластовых вод минеральными солями и изменению химического состава [2 – С.7, 142].

Таблица 8 - Элементный анализ проб пластовых вод, отобранных на месторождении НГДУ "Жылоймунайгаз"

Месторождение, скважина	Определяемые элементы, г/дм ³									
	Na	K	Ca	Mg	Fe	Ba	Li	Si	Sr	V
Акинжень	71,08	4,12	1,86	1,43	отс.	0,001	0,003	0,31	0,12	отс.
Аккудук	113,80	11,34	5,06	1,72	1,15	0,009	0,007	0,007	0,15	отс.
Ботахан скв. №121	101,80	0,64	3,38	0,16	отс.	0,020	0,003	0,001	0,12	отс.
Ботахан скв. 150	104,40	0,70	4,54	0,18	отс.	0,017	0,003	0,14	отс.	Следы
Кисимбай скв. №34	20,13	0,79	7,32	1,46	0,01	0,025	0,002	0,01	0,16	Следы
Кисимбай скв. №82	75,25	1,09	8,81	1,21	0,05	0,040	0,045	отс.	0,19	Следы
Косчагыл скв. №606	31,41	0,19	9,54	0,91	отс.	0,009	0,001	отс.	0,09	Следы
Косчагыл Казан	9,85	0,22	2,35	1,24	отс.	0,007	0,001	отс.	0,09	Следы
№1,2,3,4,6,7,8 - Дата отбора 27.11.14 следы- 0,002 мг/дм ³ . №5 - Дата отбора 03.09.14										

В таблице 9 представлено содержание анионов и физико-химические характеристики пластовых вод месторождений "Жылоймунайгаз". Данные анализов показывают, что, пластовые воды являются слабокислыми и нейтральными. Значение pH варьируется от 5,97 на м. Аккудук до pH 7,19 на м. Косчагыл №606. Плотность пластовых вод колеблется от 1023 до 1160 кг/м³, это указывает на то, что пластовые воды высокоминерализованные. Так, на м. Косчагыл (скв. №606) значение плотности составляет 1055 кг/м³, а общая минерализация 86,9 г/дм³, тогда как на м. Ботахан 9 (скв. №150) плотность воды равна 1143 кг/м³, а общая минерализация 215,7 г/дм³.

Таблица 9 - Содержание анионов и физико-химические характеристики пластовых вод месторождений НГДУ "Жылоймунайгаз"

Место отбора проб	pH	ОВП, мВ	Электропроводность, Ом/см	ρ , кг/м ³	Общая минерализация, г/дм ³	SO ₄ ²⁻ , г/дм ³	Cl ⁻ , г/дм ³	CO ₃ ⁻ , г/дм ³	HCO ₃ ⁻ , г/дм ³
Акинжень	7,02	5,5	172,6	1100	162,0	отс.	78,42	отс.	0,070
Аккудук	5,97	4,5	222,0	1160	266,0	отс.	132,7	отс.	0,003
Ботахан скв. №121	6,86	16,8	220	1140	215,6	0,014	105,95	отс.	0,017
Ботахан скв. №150	6,71	25,6	220	1143	215,7	0,003	105,71	отс.	0,013
Кисимбай-скв. №34	6,29	48	98,3	1034	59,6	0,023	29,65	отс.	0,033
Кисимбай-скв. №82	6,16	55	209,0	1043	89,9	0,001	86,92	отс.	0,025
Косчагыл скв. №606	7,19	4,4	107,8	1055	86,9	0,001	41,6	отс.	0,146
Косчагыл Казан	7,18	11,7	50,7	1023	27,42	0,057	13,52	отс.	0,079
№1,2,3,4,6,7,8 - Дата отбора 27.11.14, №5 - Дата отбора 03.09.14									

Окислительно-восстановительный потенциал месторождений НГДУ "Жылыоймунайгаз" ниже, чем месторождений Тенгиз и колеблется от +4,4 до +55 мВ. Что также позволяет относить данные воды к восстановительным средам. Возможно, это связано с воздействием бактериального разложения органического вещества и выделением газообразных продуктов – сероводорода, метана и водорода, либо влиянием органического вещества восстановительного характера, содержащегося в пластовых водах [140].

В таблицах 10 и 11 отображены данные анализов пластовых вод месторождения С.Балгимбаев различных РВС НГДУ "Жайикмунайгаз". Анализ пластовых вод месторождений Салтанат Балгимбаев показал наличие значительных количеств Na, K, Ca, Mg. Так, содержание ионов Na колеблется от 110,30 до 127,50 г/дм³; K от 0,40 до 0,74 г/дм³; Ca от 1,24 до 2,07 г/дм³ и Mg от 0,69 до 0,99 г/дм³, соответственно. В данных пластовых водах присутствуют также ионы Fe, Ba, Sr, Si и Li и обнаружены следы V.

Таблица 10 - Результаты анализов проб пластовых вод месторождения С. Балгимбаев НГДУ "Жайикмунайгаз" отобранных из РВС №1,8,9

Определяемые элементы г/дм ³	РВС №1, г/дм ³			РВС №8, г/дм ³			РВС №9, г/дм ³		
	Верх. слой	Ср. слой	Ниж. слой	Верх. слой	Ср. слой	Ниж. слой	Верх. слой	Ср. слой	Ниж. слой
Na	120,25	110,90	110,30	111,56	120,20	127,50	122,85	126,50	113,55
K	0,49	0,53	0,52	0,41	0,52	0,59	0,40	0,46	0,74
Ca	1,44	1,32	1,31	1,24	1,53	1,76	1,45	1,47	2,07
Mg	0,70	0,82	0,82	0,76	0,75	0,83	0,69	0,69	0,99
Fe	0,06	0,03	0,05	0,07	0,034	0,04	0,034	0,043	0,06
Ba	0,008	0,003	0,03	12,21	0,008	0,01	0,007	0,008	0,010
Li	следы	следы	0,008	следы	следы	следы	следы	0,013	следы
Si	0,005	0,005	0,005	0,006	0,003	0,004	0,003	0,002	0,003
Sr	0,224	0,056	0,057	0,085	0,081	0,076	0,073	0,074	0,103
V	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы
Дата отбора 03.09.14. Следы- до 0,002 мг/дм ³									

В таблице 11 приведены данные по определению содержания анионов и физико-химических характеристик месторождений С.Балгимбаев. Для данных пластовых вод характерна повышенная минерализация и соответственно плотность. Следует отметить значительное содержание хлоридов до 127,50 г/дм³, незначительное количество гидрокарбонатов до 0,136 г/дм³, небольшое или полное отсутствие сульфатов до 0,035 г/дм³.

Анализ пластовых вод Западного Казахстана позволяет сделать вывод о том, что данные месторождения характеризуются повышенным содержанием катионов Na, K, Ca и Mg, а также аниона Cl⁻. Также можно отметить, что проанализированные пластовые воды характеризуются как рассолы. Можно предположить, что данные месторождения подвержены большему риску к

отложению хлорида натрия (галита), особенно это наблюдается на поздней стадии разработки нефтегазовых месторождений. Присутствие в пластовых водах ионов Mg и Fe свидетельствует об их высокой коррозионной активности.

Таблица 11 - Содержания анионов и физико-химические характеристики пластовых вод месторождения С.Балгимбаев НГДУ "Жаикмунайгаз" отобранных из РВС №1,8,9

Место отбора проб	pH	ОВП, мВ	Электропроводность, Ом/см	ρ , кг/м ³	Общая минерализация, г/дм ³	SO ₄ ²⁻ , г/дм ³	Cl ⁻ , г/дм ³	CO ₃ ³⁻ , г/дм ³	HCO ₃ ³⁻ , г/дм ³
С.Балгимбаев. РВС №1 вверх	6,52	36,3	208	1145	243,43	0,001	120,25	отс.	0,14
С.Балгимбаев. РВС №1 середина	6,50	37,8	206	1140	224,54	отс.	110,90	отс.	0,12
С.Балгимбаев. РВС №1 низ	6,54	35,0	207	1143	227,04	0,001	114,00	отс.	0,13
С.Балгимбаев. РВС №8 верх	6,17	57,2	216	1140	225,67	0,025	111,54	отс.	0,04
С.Балгимбаев. РВС №8 середина	5,80	78,6	217	1145	243,20	0,035	120,20	отс.	0,04
С.Балгимбаев. РВС №8 низ	6,17	56,7	217	1150	258,30	отс.	127,50	отс.	0,08
С.Балгимбаев. РВС №9 верх	6,17	57,0	221	1145	246,45	отс.	123,01	отс.	0,07
С.Балгимбаев. РВС №9 середина	6,00	67,4	216	1148	255,70	0,026	126,50	отс.	0,06
С.Балгимбаев. РВС №9 низ	5,97	68,8	220	1135	235,00	отс.	117,57	отс.	0,08
Дата отбора 03.09.14									

Таким образом, методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) был проведен анализ распространенных элементов Na, K, Ca, Mg, Fe, Ba, Li, Si, Sr, V в пластовых водах нефтяных месторождений Западного Казахстана. Выявлено, что все месторождения характеризуются различным химическим составом и физико-химическими характеристиками. Следовательно, при эксплуатации данных нефтегазовых месторождений необходимо не допускать смешивание вод, содержащих в себе карбонаты и сульфаты, для предупреждения образования

минеральных солей на нефтедобывающем и нефтетранспортирующем оборудовании.

3.8 Коагулянты на основе активированного алюминия для очистки воды

В работе [141] было показано, что использование активированных сплавов алюминия является перспективным направлением в водородной энергетике. Сплавы имеют значительные преимущества перед известными гидрореагирующими и горючеокислительными сплавами, так как обладают широким диапазоном взаимодействия с жидкими средами и высокими, регулируемыми скоростями получения водорода из воды в обычных условиях и тепловой энергии. Твердые продукты их реакции с водой обладают каталитическими свойствами, способствующими как крекингу тяжелых нефтей непосредственно в зоне образования катализаторов, так и последующему гидрированию продуктов образующимся в реакции активным водородом. Однако, до настоящего времени использование водородной энергетике активированного алюминия для интенсификации процессов добычи нефти является плохо освоенным как теоретически, так и практически.

Большой практический интерес представляется в использовании АСА, не только в вышеперечисленных качествах, но также и в качестве коагулянтов, т.к. в процессе взаимодействия АСА с водой образуется гидрооксиды алюминия, которые являются хорошими коагулянтами [142].

В работе указывается что эффективность извлечения нефти из нефтеносных пластов промышленно освоенными методами во всех нефтедобывающих странах на сегодняшний день считается неудовлетворительной [143-144].

Основными проблемами при добыче нефти является образование АСПО, коррозии, кроме того, продолжительная эксплуатация нефтяных месторождений и заводнение пластов приводят к высокой обводненности (20-97%), образованию устойчивых водонефтяных эмульсий, растет число разновидностей солеотложений по мере эксплуатации месторождений, что также осложняет процессы добычи. В связи с этим, задача поддержания уровня добычи нефти за счет создания, развития и внедрения новых наукоемких и эффективных инновационных технологий, позволяющих обеспечить стабильное развитие нефтедобычи в долгосрочной перспективе является актуальной.

В качестве энергоаккумулирующих веществ использовались сплавы алюминия под маркой Rau-85, Rau-92,5 и Rau-97 полученные по авторскому свидетельству [145]. Активированные сплавы алюминия, содержат в качестве металлов - активаторов индий, галлий, олово.

Целью данного этапа исследовательской работы является комплексный сравнительный анализ химического состава и физико-химических характеристик пластовых вод месторождений Западного Казахстана и изучение

влияния их химического состава до и после обработки с активированными сплавами алюминия.

Как уже отмечалось, определение солевого состава пластовых вод является одной из важнейших проблем нефтегазопромысловых исследований.

В качестве объектов исследования были испытаны образцы пластовых вод, отобранных с различных объектов нефтедобычи месторождений Западного Казахстана – Алтыкуль (скв №102), Ботахан (скв №121), Каражанбас (скв. №897, скв. №1783, скв. №3817) и Восточный Макат.

Методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) осуществлен комплексный анализ пластовых вод на содержание солеобразующих элементов Na, K, Ca, Mg, Fe, Ba, Li, Si, Sr, V, а также анионов до и после обработки их энергоаккумулирующими веществами на основе активированных сплавов алюминия.

На основании анализа пластовых вод Восточного Маката [142, - С.22] (АО «Эмбаунайгаз») до и после обработки активированным алюминием сделан вывод, что после обработки реагентом Rau, снижение окислительно-восстановительного потенциала (Eh) воды, солей в сторону более низких значений связано с реакциями ионного обмена и адсорбции на поверхности гидроокисей алюминия. Отмечается уменьшение содержания катионов Ca, Mg, Fe (таблица 12).

Таблица 12 - Анализ пластовых вод м.Восточный Макат после обработки активированными сплавами Rau разного состава

Реагент	ОВП (Eh), мВ	Ca ²⁺ , мг/л	Mg ²⁺ мг/л	Na ⁺ мг/л	Fe _{общ.} , мг/л	V, мг/л
Rau-85	201,6	4044	893,3	85830	0,532	2,304
Rau-92,5	155,6	3821	619,9	90260	1,33	0,523
Rau-97	139,2	4541	1839	85280	157,4	2,554
Вода на закачку	427,9	4600	1920	85850	186,6	2,721

Данные таблицы 12 свидетельствуют, что продукты реакции активированных сплавов Rau с водой являются прекрасными адсорбентами, могут быть использованы для очистки воды различного назначения на предприятиях нефтедобычи.

На основании таблицы 12 был сделан вывод, что наиболее эффективным коагулянтom определен реагент Rau-85, который и был использован для обработки пластовых вод далее.

Результаты аналитических определений физико-химических характеристик, а также химического состава образцов проб пластовых вод на содержание анионов и катионов до и после обработки энергоаккумулирующими веществами на основе активированных сплавов алюминия (реагент Rau-85) приведены в таблицах 13 и 14.

Проведено сравнительное изучение физико-химических свойств пластовых вод до и после обработки пластовой воды активированными сплавами алюминия. Выявлено, что исследуемые пластовые воды характеризуются различным химическим составом и физико-химическими свойствами. Можно отметить, что проанализированные пластовые воды характеризуются как рассолы с общей минерализацией от 16374, мг/л для скв. №3817 м. Каражанбас до 215600 мг/л для скв. №121 м. Ботахан.

Таблица 13 - Содержания анионов и физико-химические характеристики пластовой воды месторождений Западного Казахстана до и после обработки реагентом Rau-85

Месторождение , скважина	pH	ОВП, мВ	ρ , кг/м ³	Общая минерали- зация, мг/л	SO ₄ ²⁻ , мг/л	Cl ⁻ , мг/л	CO ₃ ⁻ , мг/л	HCO ₃ ⁻ , мг/л
Алтыкуль №102	4,1	175,1	1158	184711	2	92352,97	-	3,05
Алтыкуль №102 после обр с Rau-85 без HCl	4,8	123,6	1164	180179,7	-	90089,7	-	0,3
Алтыкуль №102 после обр с Rau-85 с HCl	2,2	276,9	1210	215960	-	107980	-	-
Ботахан №121	6,8	16,8	1140	215600	14	105950	-	17
Ботахан №121 после обр с Rau-85 без HCl	4,4	278,8	1172	179135,8	-	89568	-	0,25
Ботахан №121 после обр с Rau-85 с HCl	2,2	151,4	1215	193582	-	96791	-	-
Каражанбас № 897	6,4	46,6	1034	20419	-	20,041	-	189
Каражанбас №897 после обр с Rau-85 без HCl	5,9	62,7	1033	36896	-	18397	-	102
Каражанбас №897 после обр с Rau-85 с HCl	0,5	379,2	1080	79428	-	39714	-	-
Каражанбас №1783	7,2	-7,5	1023	27512	4	13450	-	306
Каражанбас №1783 после обр с Rau-85 без HCl	6,7	15,2	1023	57057	-	28417	-	223
Каражанбас №1783 после обр с Rau-85 с HCl	2,9	235,5	1082	57280	-	28640	-	-
Каражанбас №3817	6,5	36,1	1027	16374	27	16126	-	122
Каражанбас №3817 после обр с Rau-85 без HCl	4,9	119,1	1031	30627,1	-	15313,1	-	0,89
Каражанбас №3817 после обр с Rau-85 с HCl	1,0	345,7	1075	50192	-	25096	-	-

В качестве солеобразующих ионов пластовые воды содержат натрий, калий, кальций, магний, железо, барий, литий, стронций, ванадий и кремний.

Анализ пластовых вод позволяет сделать вывод о том, что данные месторождения характеризуются повышенным содержанием катионов Na, K, Ca и Mg, а также аниона Cl.

После обработки пластовых вод реагентом Rau-85 в кислой среде общая минерализация пластовой воды повышается, по-видимому, в результате образования хлористого алюминия, растворимого в воде. Содержание катионов

алюминия также увеличивается, например, для пластовой воды м. Алтыкуль с 9,1 до 16840 мг/л.

Таблица 14 - Результаты анализа элементов в пластовых водах месторождений Западного Казахстана до и после обработки реагентом Rau-85

Пластовая вода	Определяемые элементы, мг/дм ³										
	Na	K	Ca	Mg	Fe	Ba	Li	Si	Sr	V	Al
Алтыкуль №102	85290	535,8	448 2	1847	7,4	13, 5	2,2	25,2	151 ,5	3,45	-
Алтыкуль №102 после обр с Rau-85 без HCl	84330	-	403 9	1721	2,8	9,1	-	-	150 ,4	0,07	9,1
Алтыкуль №102 после обр с Rau-85 с HCl	84980	-	440 2	1758	13, 8	9,5	-	4,2	151 ,4	0,18	16840
Ботахан №121	101800	640	338 0	160	-	20	3	1	120	-	-
Ботахан №121 после обр с Rau-85 без HCl	86070	37,9	334 1	157	-	16, 6	-	-	119 ,4	-	-
Ботахан №121 после обр с Rau-85 с HCl	75460	-	322 8	153	-	16, 2	-	-	114 ,4	-	17950
Каражанбас № 897	17520	120	170 0	520	20	20	-	260	70	-	-
Каражанбас №897 после обр с Rau-85 без HCl	16830	-	166 9	514,1	17, 2	13, 9	-	-	64, 1	-	16,1
Каражанбас №897 после обр с Rau-85 с HCl	17300	-	133 9	155	17, 8	30, 2	-	11,5	68, 7	-	20920
Каражанбас №1783	11500	80	113 0	350	-	10	-	330	50	-	-
Каражанбас №1783 после обр с Rau-85 без HCl	11450	-	112 6	344,5	-	9,7	-	-	46, 7	-	10,79
Каражанбас №1783 после обр с Rau-85 с HCl	11480	-	103 0	331,6	-	9,6	-	-	49, 1	-	16130
Каражанбас №3817	14280	80	110 0	400	-	20	-	320	50	-	-
Каражанбас №3817 после обр с Rau-85 без HCl	13900	-	101 9	395	-	9,6	-	-	47, 8	-	20,1
Каражанбас №3817 после обр с Rau-85 с HCl	13820	-	100 6	310,8	-	11, 4	-	4,9	58, 4	-	10270

Значение pH пластовых вод до обработки варьируется от 4,1 на м. Алтыкуль скв. №102 до pH 7,2 на м. Каражанбас скв. №1783. Плотность пластовых вод колеблется от 1034 до 1160 кг/м³, это также указывает на то, что

исследуемые пластовые воды высокоминерализованные. ОВП (окислительно-восстановительный потенциал) пластовых вод изменяется от -7,7 мВ для скв. № 1783 м. Каражанбас до 175,1 мВ для скв. №102 м. Алтыкуль, что позволяет отнести данные воды к восстановительным средам [139 – с.75,147,148,149]. Снижение окислительно-восстановительного потенциала в сторону более низких значений связано с реакциями ионного обмена и адсорбции на поверхности гидроокиси алюминия, поскольку известно, что продукты активированных сплавов алюминия с водой являются прекрасными адсорбентами и могут быть использованы для очистки воды различного назначения [142, - С.22].

Исходя из анализа литературных данных [141-149] и опираясь на полученные данные, предполагаем, что адсорбция на гидроокиси алюминия протекает избирательно. Полученные данные подтверждают высокую адсорбционную способность к ионам калия, кремния и железа, среднюю к ионам магния, низкую к ионам кальция и натрия.

Таким образом, можно сделать заключение, что пластовые воды характеризуются различным химическим составом и физико-химическими свойствами. Можно отметить, что проанализированные пластовые воды характеризуются как рассолы с общей минерализацией от 16374, мг/л для скв. №3817 м. Каражанбас до 215600 мг/л для скв. №121 м. Ботакан. После обработки пластовых вод АСА, отмечается уменьшение общей минерализации, так на примере м. Восточного Маката, содержания катионов снижается: Са с 4600 мг/л до 4044 мг/л, Mg с 1920 мг/л до 893,3 мг/л, Fe с 186,6 до 0,532 мг/л. Данные исследования свидетельствуют, о том, что продукты реакции активированных сплавов Раи с водой являются прекрасными адсорбентами и могут быть использованы для очистки воды различного назначения на предприятиях нефтедобычи. Сделан вывод о том, что при эксплуатации изученных месторождений необходимо не допускать смешения вод, содержащих карбонаты и сульфаты, для предупреждения образования минеральных солей на нефтегазодобывающем и нефтетранспортирующем оборудовании.

4 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Разработанная нами технологическая схема получения α -аминофосфоновой кислоты изображена на рисунке 36. Диамин смешивают с соляной кислотой и подогревают в паровом подогревателе 1 до 80 °С. Смесь поступает в реактор 2 снабженный мешалкой. Одновременно в реактор подают фосфористую кислоту, предварительно растворенную в воде из резервуара 3. Смесь перемешивают при температуре 115 °С и выдерживают около 1 часа до ее гомогенизации. Далее небольшими порциями вводят формальдегид, не прекращая перемешивания, процесс проводят 72 ч. Полученную массу направляют в ректификационную колонну 4, где отгоняется легкая фракция, содержащая, кроме воды и соляной кислоты, непревращенный формальдегид. В системе ректификационных колонн 5 (на схеме показана одна) из этой фракции отгоняют соляную кислоту и формальдегид, оставляя в кубе воду, которые возвращают в реакцию.

Кубовый остаток реактора 2 содержит фосфористую кислоту, непревращенный диамин, целевой продукт и побочные вещества. Смесь отправляют в перемешивающий аппарат и вводят этиловый спирт, содержащий 10% воды по массе. Данная операция позволяет удалить фосфористую кислоту и диамин из смеси. Далее раствор упаривают в вакуум-ректификационной колонне с получением твердых фосфористой кислоты и диамина. Диамин отделяют из смеси путем растворения его в тетрагидрофуране. Тетрагидрофуран и диамин разделяют в вакуум-дистилляционной колонне. Разделенные таким образом фосфористая кислота и диамин возвращают обратно в реактор 2. В экстракторе 7 из оставшейся смеси экстрагируют продукт кипящим ацетоном. Далее в ректификационной колонне 8, ацетон и продукт разделяют, регенерированный ацетон отправляют обратно на рецикл. Продукт отправляют на центрифугу для полного отделения от растворителя. Остаток после экстракции еще содержит некоторое количество продукта и побочных веществ, способных к образованию продукта. Поэтому остаток после дополнительной обработки в блоке 10 возвращают на синтез. Выход продукта составляет 90%.

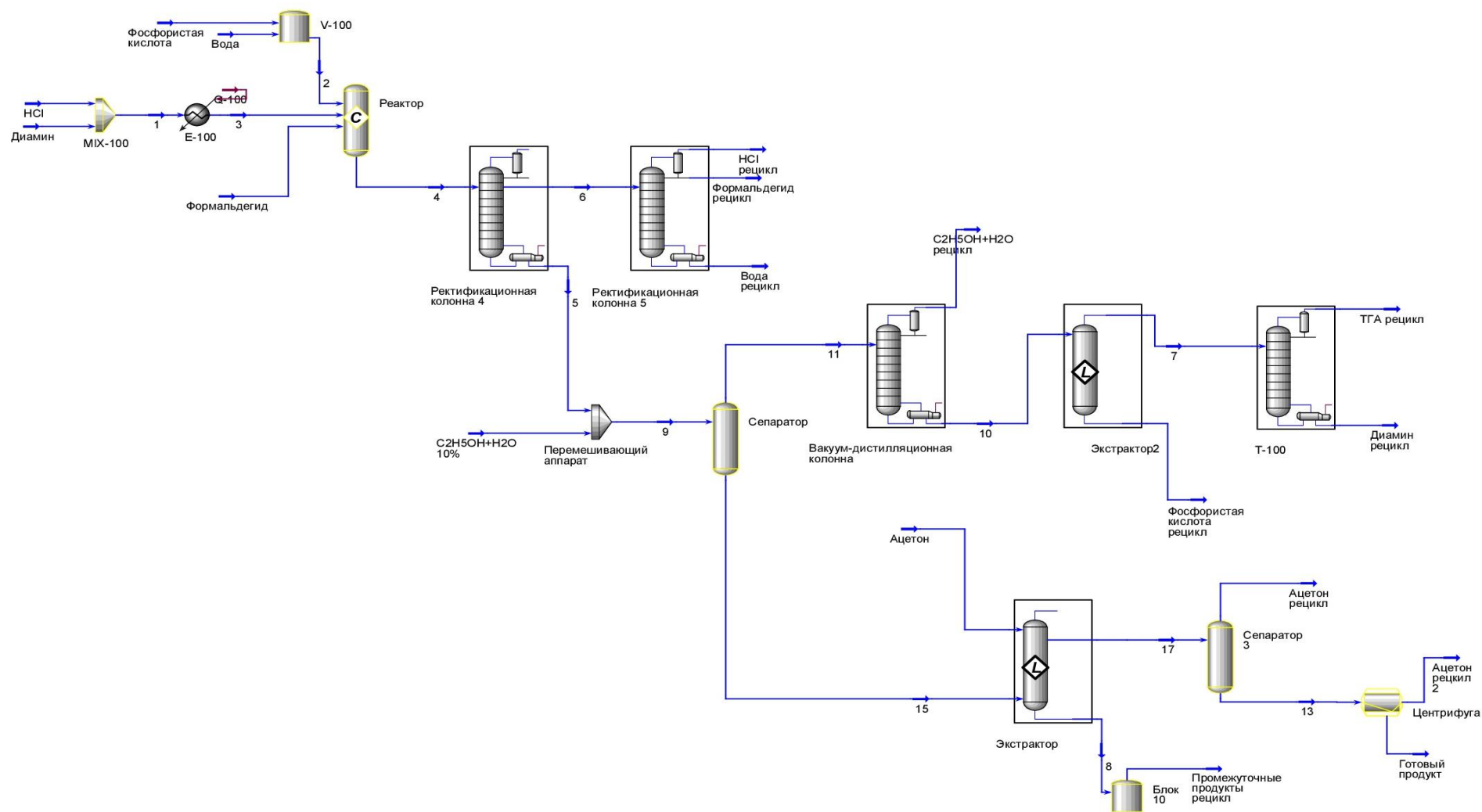


Рисунок 36 – Технологическая схема получения аминометилфосфоновой кислоты

В таблице 15 показаны технологические параметры входных потоков сырья в реактор.

Таблица 15– Технологические параметры процесса конденсации диамина с формальдегидом и фосфористой кислотой

Элемент технологической схемы	Параметр	Значение
Входной поток $C_{27}H_{26}N_2O_2 + HCl$	Температура (°C)	25
	Давление (кПа)	110,3
	Массовый расход (кг/ч)	3,88
	- $C_{27}H_{26}N_2O_2$ (мас. %)	39,43
	- HCl (мас. %)	60,57
Входной поток $H_3PO_3 + H_2O$	Температура (°C)	25
	Давление (кПа)	110,3
	Массовый расход (кг/ч)	3,55
Реактор	Температура (°C)	115
	Давление (атм)	101,3

В таблице 16-17 представлен материальный баланс реактора процесса синтеза аминометилфосфоновой кислоты.

Таблица 16 - Материальный баланс реактора конденсации диамина с формальдегидом и фосфористой кислотой

Затрачено	ω массо- вая доля	Кол-во, кмоль/ч	Кол- во, кг/ч	Получено	ω массо- вая доля	Кол-во, кмоль/ч	Кол-во, кг/ч
Диамин	0,15	0,004	0,02	Аминометил- фосфоновая кислота	0,53	0,009	5,3
Фосфористая кислота	0,18	0,022	1,82				
Формальдегид	0,26	0,001	0,03				
Вода	0,17	0,001	0,02	Вода	0,23	0,13	2,30
Соляная кислота	0,24	0,001	0,02	Соляная кислота	0,24	0,001	2,40
Итого	1,00	0,028	10	Итого	1,00	0,140	10,00

Таблица 17 - Материальный баланс реактора конденсации диамина с формальдегидом и фосфористой кислотой рассчитанной программой SemCad, при конверсии 100%.

Материальный баланс	кмоль/ч		кг/ч	
	Вход	Выход	Вход	Выход
Соляная кислота	1,000	1,000	36,461	36,461
Формальдегид	2,000	0,000	60,052	0,000
Фосфористая кислота	2,000	0,000	164,000	0,000
Диамин	1,000	0,000	124,279	0,000
Вода	2,000	6,000	36,030	108,090
α-Аминометил-фосфоновая кислота	0,000	1,000	0,000	276,271
Итого	8,000	8,000	420,822	420,822

В таблице 18 представлен тепловой баланс реактора конденсации диамина с формальдегидом и фосфористой кислотой

Таблица 18 - тепловой баланс реактора конденсации диамина с формальдегидом и фосфористой кислотой

	MJ/h	
	Вход	Выход
Питающие потоки	-1145,37	
Потоки продуктов		-1260,77
Общий нагрев	0	
Общее охлаждение	-115,4	
Добавленная мощность	0	
Генерируемая мощность	0	
Итого	-1260,77	-1260,77

Как видно из полученных данных процесса, выходящий поток из реактора содержит кроме аминометилфосфоновой кислоты, соляную кислоту и воду, которые после отделения и очистки возможно вводить обратно в процесс, Данный процесс является периодическим,

Таким образом, разработанная технологическая модель показывает, что процесс может быть внедрен в производство,

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования и полученные результаты позволяют сделать следующие выводы,

- Впервые теоретически обоснован и экспериментально осуществлен синтез новых фосфорорганических соединений – α -аминофосфоновых кислот в основе которого лежат реакции аминотилфосфорилирования гибкоцепных ароматических диаминов, альдегидами, фосфористой кислотой и ее производными, Рассмотрен и обоснован механизм процесса, что важно как в теоретическом плане, так и для практической реализации конденсационных процессов, Апробированны 2 метода получения новых α -аминофосфоновых кислот: одностадийная прямая реакция - Моедритцера-Ирани, и многоступенчатая – реакция Кабачника-Филдса с получением α -аминофосфонатов с дальнейшим их превращением в α -аминофосфоновые кислоты, которые позволяют получать реагенты с заданным комплексом свойств,

- Структура и состав новых реагентов доказаны с использованием современных и надежных физико-химических методов анализа: ИК-, ^1H -, ^{31}P -спектроскопии, масс-спектроскопии, СЭМ, ДСК, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, ТГ/ДСК анализа и др, Изучена ингибирующая активность новых реагентов на модельных водно-солевых растворах и доказано, что по активности они не уступают лучшим промышленным аналогам, К достоинству новых реагентов относится их комплексное ингибирующее действие к карбонатным и сульфатным отложениям,

- На основании мониторинга синтеза новых α -аминофосфоновых кислот осуществленного ^{31}P -ЯМР спектроскопией, проведен расчет кинетических параметров процесса конденсации, Установлено что оптимальным временем синтеза является 72 ч, температура 115°C, энергия активации процесса 118,5 кДж/моль;

- Изучено влияние полученных соединений на механизм образования кристаллов и их морфологии методом сканирующей электронной спектроскопии, Доказано, что реагенты обладают кристаллоразрушающими свойствами, что позитивно влияет на удаление уже образовавшихся осадков и вынос их вместе с технологической жидкостью,

Методом оптико-эмиссионной спектроскопии индуктивно-связанной плазмы (ИСП-ОЭС) осуществлен анализ пластовых вод нефтяных месторождений Западного Казахстана, выявлено, что данные месторождения характеризуются повышенным содержанием катионов Na, K, Ca и Mg, а также аниона Cl^- , На основании проведения исследований сделан вывод о том, что при эксплуатации месторождений необходимо не допускать смешения вод, содержащих карбонаты и сульфаты, для предупреждения образования минеральных солей на нефтедобывающем и нефтетранспортирующем оборудовании,

- Проведено сравнительное изучение физико-химических свойств пластовых вод до и после обработки их коагулянтами-продуктами реакции активированного сплава алюминия с водой, После обработки коагулянтами отмечается уменьшение содержания катионов Ca, Mg, Fe, снижение окислительно-восстановительного потенциала (Eh) воды, в сторону более низких значений, Установлена связь с реакциями ионного обмена, а также адсорбции на поверхности гидроокисей алюминия, Данные результаты свидетельствуют, что продукты реакции активированных сплавов Раи с водой являются прекрасными адсорбентами и могут быть использованы для очистки воды различного назначения на предприятиях нефтедобычи,

- Разработана технологическая схема получения новых α -аминофосфоновых кислот на основе гибкоцепных ароматических диаминов,

Оценка полноты решения поставленных задач, Поставленные на стартовом этапе работы цель и задачи, согласно проведенным экспериментальным исследованиям, решены полностью, Так, методами ИК- и ЯМР-спектроскопии подтверждены строение α -аминофосфоновых кислот, Полученные реагенты использованы как ингибиторы солеотложения Экспериментальные работы выполнены на современном оборудовании, с использованием широко апробированных методов исследования,

Рекомендация по конкретному использованию результатов исследования,

Полученные научные результаты вносят определенный вклад в теорию и практику синтеза фосфорорганических соединений в качестве ингибиторов солеотложения и активированных сплавов алюминия как коагулянтов для очистки пластовых, оборотных и пластовых вод, Полученные α -аминофосфоновые кислоты и активированные сплавы алюминия могут быть рекомендованы к углубленным испытаниям с целью их применения в качестве ингибиторов солеотложения и коагулянтов,

Оценка технико-экономической эффективности внедрения,

Результаты проведенных комплексных экспериментальных исследований показали, что α -аминофосфоновые кислоты являются эффективными ингибиторами солеотложения, разработанные активированные сплавы алюминия являются хорошими коагулянтами для очистки пластовых, оборотных и сточных вод, При использовании фосфорсодержащих ингибиторов отмечается разрушение и видоизменение уже выпавших осадков карбонатов и сульфатов кальция, Новые α -аминофосфоновые кислоты и АСА позволяют расширить ассортимент ингибиторов солеотложений и коагулянтов,

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области,

В работе впервые получены α -аминофосфоновые кислоты, методами ИК-, ЯМР-, Масс-спектроскопии исследовано строение полученных реагентов, Методом сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа проведена

оценка степени воздействия на выпавшие кристаллы карбонатов и сульфатов кальция, Методом ИСП-ОЭС осуществлен комплексный физико-химический анализ пластовых вод месторождений Западного Казахстана,

Впервые полученные α -аминофосфоновые кислоты экспериментально исследованы как ингибиторы солеотложения, Показано что полученные новые материалы проявляют высокую эффективность предотвращения и удаления солеотложения и могут быть использованы в области добычи и транспортировки нефти,

Полученные коагулянт на основе активированных сплавов алюминия испытаны на реальных пластовых водах нефтяных месторождений Западного Казахстана, Показано, что полученные алюминиевые сплавы - коагулянты по своей эффективности не уступают традиционно используемым алюминийсодержащим коагулянтам или превосходят их, обеспечивая более глубокую степень очистки и лучшее отделение шлама,

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Хамский, Е.В. Кристаллизация в химической промышленности /Е.В. Хамский. –М.: Химия, 1979.– 343 с.
- 2 Кащавцев, В.Е. Солеобразование при нефтедобыче / В.Е.Кащавцев, И.Т.Мищенко.–М.,2004. – 432 с
- 3 Дятлова, Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М.Дятлова, В.Я.Темкина, К.И.Попов.– М.:Химия, 1988. – 544 с.
- 4 Ливен, И.Очистка нефтесодержащих стоков, образующихся при добыче нефти[Электронный ресурс]:– М.: ООО «Номитек», 2014. – режим доступа:https://nomitech.ru/articles-and-blog/ochistka_neftesoderzhashchikh_stokov_obrazuyushchikhsya_pri_dobyche_nefti/, свободный.
- 5 Бабенков, Е.Д. Очистка воды коагулянтами/ Е.Д. Бабенков. – М.: Недра, 1977.
- 6 Семенова, И.В. Промышленная экология: учебное пособие для студентов высших учебных заведений / под ред. И.В.Семеновой. –М.: Изд-во «Академия», 2009. – 528 с.
- 7 Евсютин, А.В. Исследование и совершенствование технологии предварительной очистки воды с использованием оксихлоридов алюминия: дис.....канд. техн. наук: 910462: защищена 04.2009 /Евсютин, Антон Васильевич. – Москва, 2009. – 98 с.
- 8 Amjad,Z. Evaluation of maleic acid based polymers as scale inhibitors and dispersants for industrial water applications / Z. Amjad, P.G. Koutsoukos // Desalination. –2014. – Volume 335. – P. 55–63.
- 9 Крабтри, М. Борьба с солеотложениями – удаление и предотвращение их образования / М. Крабтри и др. // Нефтегазовое обозрение.–2002. –С.52-73.
- 10 Can, H.K. Water-soluble anhydride containing alternating copolymers as scale inhibitors / H.K. Can, G. Üner // Desalination. – 2015. –Volume 355. – P. 225–232.
- 11 Benton, W.J. Nucleation, Growth and Inhibition of Barium Sulfate-controlled. Modification with Organic and Inorganic Additives / W. J. Benton // Faraday Discuss. – 1993. –Volume95.– P. 281-297.
- 12 Исабаев,Е.А. Проблема солеотложения при нефтедобыче // Роль и место молодых ученых в реализацииновой экономической политики Казахстана: тезисы докл. Международных Сатпаевских чтений.–Алматы: КазНТУ. – 2 том. –2015. –С.705-708.
- 13 Orazbekuly, Y. Novel high-molecular multifunctional reagent for the improvement of crude oil properties / Y.Orazbekuly, et al. // Fuel Processing Technology.-2014.-Volume 128.- P.349–353.
- 14 Issabayev, Ye.A. The chemical composition and properties of formation water oil and gas fields in Western Kazakhstan / Ye.A. Issabayev, et al. // Herald of the Kazakh British Technical University. –2015. – Volume 3, 34.– P. 72-78.

- 15 Бурдынь, Т.А. Химия нефти, газа и пластовых вод: учеб. Пособи для нефтяных техникумов / Т.А. Бурдынь, Ю.Б. Закс. – М.: Недра, 1978. – 161 с.
- 16 Кудряшов, С.И. Менеджмент солеотложения на месторождениях «НК Роснефть» / С.И.Кудряшов//Нефтегазовое дело. – 2006. –№1. – С.1-15.
- 17 Jordan, M.M. Scale control in deepwater fields: use interdisciplinary approach to control scale / M.M. Jordan, E.J. Mackey //WorldOil. – 2005. – Volume9.
- 18 Mackay E.J., Collins I.R., Jordan M.M., Feasey N. PWRI: Scale Formation Risk Assessment and Management //rep. theses SPE 5th International Symposium on Oilfield Scale. – Aberdeen, 2003.
- 19 Voloshin A.I., Ragulin V.V., Tyabayeva N.E., Diakonov I.I., Mackay E.J. Scaling Problems in Western Siberia //rep. theses SPE 5th International Symposium on Oilfield Scale.– Aberdeen, 2003.
- 20 Ragulin V., Mikhailov A., Latipov O., Voloshin A., Tyabayeva N., Mackay E. Scale Management of Production Wells via Inhibitor Application in Supporting Injection Wells // rep. theses 6th International Symposium on Oilfield Scale. – Aberdeen, 2004
- 21 Блажевич, В.А. Справочник мастера по капитальному ремонту скважин /В.А. Блажевич, В.Г. Уметбаев. – М.: Недра, 1985. – 208 с.
- 22 Галеев, Р.Г. Исследование минерального состава и причин отложений солей в нефтепромысловом оборудовании / Р.Г. Галеев, Р.Н. Дияшев, С.С. Потапов // Нефтяное хозяйство. – 1998. – № 5. – С. 41-45.
- 23 Кащавцев, В.Е. Борьба с отложением гипса в процессе разработки и эксплуатации нефтяных месторождений / В.Е. Кащавцев, Л.Т. Дытюк, А.С. Злобин, В.Ф. Клейменов // УТНТО ВНИИОНГ. Сер. Нефтепромысловое дело. – 1976. – 63 с.
- 24 Кащавцев, В.Е. Предупреждение солеобразования при добыче нефти / В.Е. Кащавцев, Ю.П. Гаттенбергер, С.Ф. Люшин. – М.: Недра, 1985. – 215 с.
- 25 Персиянцев, М.Н. Добыча нефти в осложнённых условиях / М.Н.Персиянцев. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. – 653 с.
- 26 Morse, J.W. Calcium Carbonate Formation and Dissolution / J.W.Morse, R. S.Arvidson //Chemical Reviews.–2007. – Volume107, 2.– P. 342–381.
- 27 Schnebelen, M. Determination of Crystallization Kinetics and Size Distribution Parameters of Agglomerated Calcium Carbonate Nanoparticles during the Carbonation of a Suspension of Lime / M. Schnebelen, et al. // Crystal Structure Theory and Applications. – 2015.– Volume 4, 2, – P. 11.
- 28 Bang, Jun-Hwan. Precipitation of calcium carbonate by carbon dioxide microbubbles / Jun-Hwan Bang, et al. // Chemical Engineering Journal. –2011. –Volume174. – P. 413–420.
- 29 Gerard, A. Effect of calcium based additives on the sodium bicarbonate crystallization in a MSMPR reactor / A. Gerard, et al. // Powder Technology.– 2014. – Volume 255.– P. 134–140.

- 30 Ахметшина И.З., Влияние поверхностного натяжения температуры на отложение солей в нефтепромысловом оборудовании / И.З. Ахметшина, Я.М. Каган, Г.А. Бабалян // Нефтяное хозяйство. – 1979. – № 3. – С. 43-45.
- 31 Ивановский В.Н. Анализ существующих методик прогнозирования солеотложения на рабочих органах УЭЦН // Инженерная практика: пилотный выпуск. – Декабрь, 2009. – С. 8–11.
- 32 Маринин, Н.С. Методы борьбы с отложениями солей / Н.С. Маринин, Г.М. Ярышев, С.А. Михайлов и др. // Обзор, информ. ВНИИОНГ. – 1980. – 55 с.
- 33 Дунюшкин, И.И. Расчеты физико-химических свойств пластовой и промысловой нефти и воды: Учебное пособие для вузов / И.И. Дунюшкин, И.Т. Мищенко, Е.И. Елисеева — М: ФГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – С. 312-314.
- 34 Антониади, Д.Г. Анализ возможностей совершенствования буровой техники и условий её эксплуатации при решении задач повышения эффективности нефтедобычи с осложнёнными условиями / Д.Г., Антониади, О.В. Савенок, А.С. Арутюнян // Научный журнал КубГАУ. – 2013. – №87, 03. – С.1-16.
- 35 Vetter O.J., Farone W.A. Calcium Carbonate Scale in Oilfield Operations // rep. theses SPE Annual Technical Conference and Exhibition. – 1987. – P. 307-322.
- 36 Chen, T. Calcium carbonate scale formation—assessing the initial stages of precipitation and deposition / T. Chen, A. Neville, M. Yuan // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2005. – Volume 46, 3. – P. 185–194.
- 37 Мещеряков, С.В. Экологические проблемы при разработке и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений / С.В. Мещеряков, В.А. Широков // Защита от коррозии и охрана окружающей среды. – 1996. – № 11, 12. – С. 17, 18.
- 38 Методы борьбы с отложениями солей / Н.С. Маринин, Г.М. Ярышев, С.А. Михайлов и др. // Обзор, информ. ВНИИОНГ. – 1980. – 55 с.
- 39 Sheila, D. Precipitation of Magnesium Carbonate / D. Sheila, P.R. Khangaonkar. // Hydrometallurgy. – 1989. – Volume 22. – P. 249-258
- 40 Friedman, G.M. Precipitation of vaterite (CaCO_3) during oilfield drilling / G.M. Friedman, D.J. Schulz // Mineralogical Magazine. – 1994. – Volume 58. – P. 401-408.
- 41 Wang, J. CaCO_3 scaling of oilfield produced water in “electrochemical pre-oxidation–coagulation sedimentation–filtration” process: reason, mechanism, and countermeasure / J. Wang, X. Gao, Z. Li, et al. // Desalination and Water Treatment. – 2015. – Volume 57, 27. – P. 12415–12423.
- 42 Антипин, Ю.В. Предотвращение осложнений при добыче обводненной нефти / Ю.В. Антипин, М.Д. Валеев, А.Ш. Сыртланов – Уфа: Башк. кн. изд-во, 1987. – 168 с.

- 43 Лялина, Л.Б. Формирование состава попутно добываемых вод и их влияние на гипсоотложение при эксплуатации нефтяных месторождений II / Л.Б.Лялина, М.Г.Исаев // Обзор, информ. Сер. Нефтепромысловое дело. –1983. –48 с.
- 44 Люшин, С.Ф. Отложения неорганических солей в скважинах, призабойной зоне пласта и методы их предотвращения / С.Ф. Люшин, А.А. Глазков, Г.В. Галеева и др. // Обзор, информ. Сер. Нефтепромысловое дело. –1983. –100 с.
- 45 Панов, В.А. Оценка склонности пластовых вод к отложению гипса в нефтепромысловом оборудовании / В.А.Панов, А.А.Емкое, Г.Н.Позднышев // Нефтяное хозяйство. – 1980. – № 2. – С. 39-40
- 46 Зыкин, Н.В. Причины отложения гипса в лифтовых трубах эксплуатационных скважин и борьба с гипсообразованием на ЯриноКаменноложском месторождении / Н.В.Зыкин, П.В.Южанинов// Обзор, информ. Сер. Нефтепромысловое дело. –1972. – № 11. – С. 35–37.
- 47 Назаров, В.Д. Подготовка подтоварных вод для использования в системе поднизкопроницаемых коллекторов нефти/ Назаров В.Д., Назаров М.В., Гузаиров И.Ш., и др.// «Нефтегазовое дело». – 2017. – №6. – С.35-56.
- 48 Хуршудов, А.Г. Предотвращение отложений сульфата бария путем магнитной обработки жидкости / А.Г. Хуршудов, М.А. Залялиев, А.В. Плечев и др. // Нефтяное хозяйство. – 1997. – № 9. – С. 35-38.
- 49 Люшин, С.Ф. Отложения неорганических солей в скважинах, призабойной зоне пласта и методы их предотвращения / С.Ф.Люшин, Глазков А.А. Галеева Г.В.// Нефтепромысловое дело. – 1983. –Вып. 11. - 100 с
- 50 Ли, Г.С. Экономическая эффективность газлифтного способа добычи нефти / Г.С. Ли // РНТС ВНИИОНГ. Сер. Нефтепромысловое дело. – 1976. – № 4. – С. 33-35.
- 51 Usher, C. R.(2004). Origin of Oxygen in Sulfate during Pyrite Oxidation with Water and Dissolved Oxygen: An In Situ Horizontal Attenuated Total Reflectance Infrared Spectroscopy Isotope Study / C.R.Usher, C.A.Cleveland, D.R.Strongin, A.Schoonen, //Environmental Science & Technology. – 2004. – Volume 38, 21. – P. 5604–5606.
- 52 Смирнов, С.С. Зона окисления сульфидных месторождений / С.С.Смирнов. – М.: Изд-во Академии Наук СССР, 1951. – 292 с.
- 53 Гиматутдинов, Ш.К. Солеотложения при разработке нефтяных месторождений, прогнозирование и борьба с ними: Учеб. Пособие для вузов / Ш.К. Гиматутдинов, Л.Х. Ибрагимов, Ю.А. Гаттенбергер. – Грозный, 1985. – 87 с.
- 54 Гарифуллин, Ф.С. Изучение условий образования и зон отложения комплексных осадков в добывающих скважинах / Ф.С. Гарифуллин, Р.Ф. Габдуллин // Разработка и эксплуатация нефтяных месторождений: Сб. науч. тр. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 1999. – С. 33-38.

- 55 Кащавцев, В.Е. Роль пластовых вод в процессе осадкообразования солей при добыче нефти / В.Е. Кащавцев // Нефть, газ и бизнес. – 2004. – № 1. – С. 42-45.
- 56 Еременко, Н. А. Геология нефти и газа / Еременко, Н. А. М.: Изд-во «Недра», 1968. –385 с.
- 57 Простаков, С.М. Определение параметров зародышеобразования сульфата кальция различными методами / С.М. Простаков, Б.Н. Дрикер, С.И. Ремпель // Журнал прикладной химии. – 1982. –№ 11. –С. 2576-2579.
- 58 Arensman, He J. (2013) Effectiveness of Calcium Sulfate Scale Inhibitors in Spent Hydrochloric Acid/Seawater System / He J, Arensman D, Nasr-El-Din HE // J Pet Environ Biotechnol. – 2013.– Volume4, 159.
- 59 Van Driessche, A.E.S. New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth / A.E.S. Van Driessche et al. // Springer International Publishing. – 2017.–P. 227-256.
- 60 Khormali,A.Laboratory investigation of a new scale inhibitor for preventing calcium carbonate precipitation in oil reservoirs and production equipment / AzizollahKhormali, Dmitry G. Petrakov // Petroleum Science. – 2016. – P.1-8.
- 61 Шангараева, Л.А.Способы предотвращения солеотложения при разработке и эксплуатации залежей нефти / Шангараева Л.А., Максютин А.В., Султанова Д.А. // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1 (часть 1).–С.1-6.
- 62 Алексеев ,П.Д. Исследование новых ингибиторов отложения солей / П.Д. Алексеев, Р.А. Храмов, Л.Т. Дытюк и др. // Нефтяное хозяйство. –1983. – № 8. – С. 42-44.
- 63 Маркин, А.Н. Нефтепромысловая химия: практическое руководство / Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В.Владивосток: дальнаука. – 2011. – 288 с.
- 64 Konstantinos, D. Demadis and Panos Lykoudis, Chemistry of organophosphonate scale growth Inhibitors: 3. physicochemical aspects of 2 phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylate (PBTC) and its effect on CaCO_3 crystal growth / D. Konstantinos. Bioinorg Chem Appl. – 2005. – Volume3(3-4). –P. 135–149.
- 65 Jonasson,R.G. Effect of phosphonate inhibitors on calcite nucleation kinetics as a function of temperature using light scattering in an autoclave / R.G. Jonasson, K. Rispler, B. Wiwchar, W.D. Gunter // Chem. Geol. – 1996. – Volume132.–P. 215 – 225.
- 66 Li,Xiaochen. Effect of six kinds of scale inhibitors on calcium carbonate precipitation in high salinity wastewater at high temperatures / Xiaochen Li, Baoyu Gao, Qinyan Yue,et al. // J. Environ. Sci. – 2015.
- 67 Gal, Jean-Yves. Calcium carbonate solubility: a reappraisal of scale formation and inhibition / Jean-Yves Gal, Jean-Claude Bollinger, Henri Tolosa, Nathalie Gache // Talanta.– 1996.– Volume43, 9.–P. 1497–1509.

- 68 David Hasson, Dan Bramson, Bracha Limoni-relis, et al., Influence of the flow system on the inhibitory action of CaCO_3 scale prevention additives, *Desalination*. 108 (1–3) (1997) 67–79.
- 69 Реагенты для безреагентной водоподготовки.[Электронный ресурс]: информационный портал. – Киев: Всеукраинское водное общество, 2015. Режим доступа: <http://waternet.ua/news/newsletter/146/>, свободный.
- 70 Люшин, С.Ф. Отложения неорганических солей в скважинах, призабойной зоне пласта и методы их предотвращения / С.Ф. Люшин, А.А. Глазков, Г.В. Галеева // Нефтепромысловое дело. – 1983. – Вып. 11. – 100 с.
- 71 Villemin, E.A. Aminomethylenephosphonic Acids. Syntheses and Applications (A Review) / E. A. Villemin et al. // *Orient. J. Chem.* – 2015. – Volume 31. – P. 01-12.
- 72 Pat.2635112 A,US. Process for producing aminomethylphosphonic acid compounds / Kirby Fields, E. – 1953.
- 73 Kukhar, V.P. Modified Amino Acids, Organocatalysis and Enzymes / V.P. Kukhar, V.D. Romanenko // *Amino Acids, Peptides and Proteins in Organic Chemistry*. – 2009. – Volume 2. – P. 191-262.
- 74 Xu, W. Asymmetric Synthesis of α -Aminophosphonates Using the Inexpensive Chiral Catalyst 1,1'-Binaphthol Phosphate / W. Xu, S. Zhang, S. Yang // *Molecules*. – 2010. – Volume 15. – P. 5782-5796
- 75 Naydenova, E.D. Recent synthesis of aminophosphonic acids as potential biological importance / E.D. Naydenova, P.T. Todorov, K.D. Troev // *Amino acids*. – 2010. – Volume 38. – P. 23-30.
- 76 Kafarski, P. Biological activity of aminophosphonic acids / P. Kafarski, B. Lejczak // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. – 1991. – Volume 63 – P. 193-215
- 77 Mu X.J. Microwave-assisted solvent-free and catalyst-free Kabachnik–Fields reactions for α -amino phosphonates / X.J. Mu, M.Y. Lei, J.P. Zou, W. Zhang // *Tetrahedron Lett.* – 2006. – Volume 47. – P. 1125–1127.
- 78 Gancarz, R. Failure of aminophosphonate synthesis due to facile hydrophosphate - phosphate rearrangement / R. Gancarz, I. Gancarz // *Tetrahedron Lett.* – 1993. – Volume 34. – P.145-148.
- 79 Shabana, R., Sidky, M. M., El-Kateb, A. A., Soliman, F. M. Studies on organophosphorus compounds part ix.1 the action of di-, trialkyl phosphites and thiol acids on some enamino-lactones / R. Shabana, M.M. Sidky, El- A.A. Kateb, F.M. Soliman // *Phosphorus Sulfur*. – 1987. – Volume 34. – P. 57-61
- 80 Реми, Г. Курс неорганической химии / Г. Реми. – Том 1. – М.: Химия, 1963.
- 81 Hwang, K-J., Kim, B-T.; B-O. Bull. The Synthesis of Diverse Adenosine 5'-phosphonate Analogues as Chain Terminators against Hepatitis C Virus (HCV) / K.-J. Hwang, B.-T. Kim, B.-O. Bull // *Korean. Chem. Soc.* – 2009. – Volume 30, 6. – P. 1391-1393.

- 82 Moedritzer, K. The Direct Synthesis of α -Aminomethylphosphonic Acids. Mannich-Type Reactions with Orthophosphorous Acid / K. Moedritzer, R.R. Irani // J. Org. Chem. – 1966. – Volume 31, 5. – P. 1603–1607.
- 83 Issabayev, Ye.A. Synthesis of unexplored aminophosphonic acid and evaluation as scale inhibitor for industrial water applications / Ye.A. Issabayev, G.I. Boiko, N.P. Lyubchenko et al. // Journal of Water Process Engineering. – 2018. – Volume 22. – P. 192–202.
- 84 Issabayev, Ye.A. Scale inhibitor testing of new organophosphoric compounds / Ye.A. Issabayev, A.K. Merekenova, G.I. Boiko, et al. // Вестник Карагандинского университета. Серия «Химия». – 2018. – Volume 1, 89.
- 85 Didi, M.A. Phosphonated polyethyleneimines (peip) as multi-use polymers / M.A. Didi // Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements. – 2015. – Volume 90, 5-6. – P. 879-890.
- 86 Крысин, М.Ю. Подходы к синтезу пиридинфосфоновых кислот — ингибиторов коррозии / М.Ю. Крысин, Х.С. Шихалиев, Н.В. Столповская, и др. // Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация. – 2012. – Volume 1.
- 87 Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах / П.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1978. – С. 36-73.
- 88 Ивановский, В.Н. Анализ существующих методик прогнозирования солеотложения на рабочих органах УЭЦН / В.Н. Ивановский // Инженерная практика: пилотный выпуск. – 2009. – С. 8–11.
- 89 Здольник, С.Е. Управление солеотложением – залог повышения эффективности нефтедобычи / С.Е. Здольник, О.В. Акимов, Д.В. Маркелов, и др. // Инженерная практика: пилотный выпуск. – 2009. – С. 66–69.
- 90 Ластовский, Р.П. Химические реактивы и препараты / Р.П. Ластовский, В.Я. Темкина. – Москва, 1960. – Том 1. – С. 12
- 91 Гонтмахер, Н.М. Подбор эффективных ингибиторов коррозии для защиты трубопроводов и разработка системы их дозирования в ОАО "Оренбургнефть" / Н.М. Гонтмахер, О.А. Иващенко и др. // Защита металлов. – 1997. – Т. 33. – Вып. 6. – С. 673-677.
- 92 Кнунянц, И.Л. Химическая энциклопедия / Редкол.: Кнунянц И.Л. и др.. — М.: Советская энциклопедия, 1992. — Т. 3 (Мед-Пол). — 639 с.
- 93 Кнунянц, И.Л. Химическая энциклопедия / Редкол.: Кнунянц И.Л. и др.. — М.: Советская энциклопедия, 1995. — Т. 4 (Пол-Три). — 639 с.
- 94 Кнунянц, И.Л. Химическая энциклопедия / Редкол.: Кнунянц И.Л. и др.. — М.: Советская энциклопедия, 1988. — Т. 1 (Абл-Дар). — 623 с.
- 95 http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/g2580?lang=en®ion=KZ&gclid=EAIaIQobChMIpdy553K1gIVzhoYCh2iBQHcEAAAYASAAEgLkRfD_BwE

- 96 Murphy, P.J. Organophosphorus reagents, A practical approach in chemistry in Chemistry / Patrick J. Murphy // Oxforduniversitypress. – 2010. – P. 288.
- 97 Бруздь, В.Г. Справочник показателей качества химических реактивов. Книгавторая / Бруздь, В.Г.– М.: "Химия". – 1968. – 234 с.
- 98 Руководство пользователя Optima 8000 Copyright© 2011 PerkinElmer, Inc.
- 99 ASTMUOP714-07, Metals in Miscellaneous Samples by ICP-OES, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007
- 100 BoikoG., LyubchenkoN., MuhrH., IssabayevYe., BaigaziyevM., SarmurzinaR., ShaikhutdinovYe. New organophosphorus inhibitor to prevent scaling and coagulants for water purification // Congress “Société Française de Génie des Procédés”.– Nancy, France, 2017. – P.428-429.
- 101 Merekenova, A.K.Scale inhibitor testing of new organophosphoric compounds // ВестникКарагандинскогоуниверситета / Merekenova A.K., Boiko G.I., Lyubchenko N.P., Sarmurzina R.G., Shaikhutdinov Ye.M. // Серия «Химия».– 2018. – Volume 1(89).– С.14-21.
- 102 Бойко Г.И., Любченко Н.П., Сармурзина Р.Г., Шайхутдинов Е.М. Новый фосфор органический ингибитор солеотложения // Материалы международной научно-практической конференции «Современныетрендывысшегообразованияинаукивобластяххимическойибиохимическойинженерии». – Алматы, 13-14 сентября 2018. – С. 35-38.
- 103 Boyko G.I., Luybchenko N.P., Merekenova A.K., Ayukayeva V.N. New nonionic surfactants based on poly (ethyleneterephthalate) waste // 7th International Conference «Biomaterials and Nanobiomaterials Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues». – Heraklion, Crete, Greece, 8-15 May 2016. – P.31.
- 104 Пат. 32544 РК от 10.06.2016.
- 105 Пат. 32545 РК от 10.06.2016.
- 106 ГОСТ P52963-2008 Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов. – Введен 29-09-2008. – Москва: Стандартинформ, 2008. – 28 с.
- 107 ГОСТ 26449.1-85 Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод. – Введен 01-01-1987. – Москва: Стандартинформ, 2003. – 44 с.
- 108 DR3900 Laboratory VIS Spectrophotometer with RFID* Technology [Электронныйресурс]: Режимдоступа<http://www.hach.com/dr3900-benchtop-vis-spectrophotometer-with-rfidtechnology/product?id=7640439026>, свободный.
- 109 [СТ-07.1-00-00-04 – ОАО АНК «Башнефть»](#). Порядок проведения лабораторных и опытно-промысловых испытаний химических реагентов для применения в процессах добычи и подготовки нефти и газа. – Утвержден 13-02-2013. – Москва: Из-во стандартов, 2013. – 83 с.
- 110 Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах / Ребиндер, П.А. –М.: Наука,1978. -С.36-73.

- 111 Villemin, D. Phosphonated Polyethyleneimines (PEIP) as Multi-Use Polymers / D. Villemin, C. Monteil, N. Bar, M.A. Didi // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. – Volume 190, 5-6. – 2015. – P. 879-890.
- 112 Кабачник М.И., Медведь Т.Я. Доклад академии наук СССР. – 1952. – Т.83. – С.689.
- 113 Fields, E.K. The Synthesis of Esters of Substituted Amino Phosphonic Acids / E.K. Fields // J. Am. Chem. Soc. – 1952. – Volume 74. – P. 1528.
- 114 Turrin, Cédric-Olivier. Application of the Kabachnik–Fields and Moedritzer–Irani Procedures for the Preparation of Bis(phosphonomethyl)amino- and Bis[(dimethoxyphosphoryl)-methyl]amino-Terminated Poly(ethylene glycol) / Cédric-Olivier Turrin, Aurélien Hameau, Anne-Marie Caminade // Synthesis. – 2012. – Volume 44. – P. 1628–1630.
- 115 Черкасов, Р.А. Реакция Кабачника-Филдса: синтетический потенциал и проблема механизма / Р.А. Черкасов, В.И. Галкин // Успехи химии. – 1998. – № 67, 10.
- 116 Sannigrahi, Poulomi. Polyphosphates as a source of enhanced P fluxes in marine sediments overlain by anoxic waters: evidence from ^{31}P NMR / Poulomi Sannigrahi, Ellery Ingall // Geochem. Trans. – 2005. – Volume 6, 3. – P. 52
- 117 Эвери, Г. Основы кинетики и механизмы химических реакции. – Издательство «Мир». – 208 с
- 118 Тарасевич, Б.Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии. – М.: Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова. – 2012. – 222 с.
- 119 Гордон, А. Спутник химика физико-химические свойства, методики, библиография / Гордон А., Форд Р. – М.: Издательство Мир, 1976. – 541 с.
- 120 Гюнтер, Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР // М.: Мир, 1984. – 478 с.
- 121 Suharso, S.D. Modification of Gambier extracts as green inhibitor of calcium carbonate (CaCO_3) scale formation / S.D. Suharso, S.D. Buhani // J. Water Process Eng. – 2017. – Volume 18. – P. 1–6.
- 122 Suharso, S.D. Inhibition of calcium carbonate (CaCO_3) scale formation by calix [4] resorcinarene compounds / S.D. Suharso, S.D. Buhani, T. Yuwono // Desalin. Water Treat. – 2017. – Volume 68. – P. 32–39.
- 123 Kumar, T. A laboratory study on pteroyl-l-glutamic acid as a scale prevention inhibitor of calcium carbonate in aqueous solution of synthetic produced water / T. Kumar, S. Vishwanatham, S.S. Kundu // J. Petrol. Sci. Eng. – 2010. . – Volume 71. – P. 1–7.
- 124 Xiaoxu, Xue. Performance of a non-phosphorus antiscalant on inhibition of calcium-sulfate precipitation / Xiaoxu Xue, Chang Fu, Na Li, et al. // Water Sci. Technol. – 2012. – Volume 66, 1. – P. (2012) 193–200.
- 125 Abd-El-Khalek, D.E. Evaluation of sodium hexametaphosphate as scale and corrosion inhibitor in cooling water using electrochemical techniques /

- D.E. Abd-El-Khalek, B.A. Abd-El-Nabey // *Desalination*. – 2013. – Volume 311.– P. 227–233.
- 126 Butt, F.H. Pilot plant evaluation of advanced vs conventional scale inhibitors for RO desalination / F.H. Butt, F. Rahman, U. Baduruthamal // *Desalination*. – 1995.– Volume 103.– P. 189–198.
 - 127 Reddy, M.M. Calcite crystal growth inhibition by phosphonates / M.M. Reddy, G.H. Nancollas // *Desalination*. – 1973. – Volume 12.– P. 61–73.
 - 128 Amjad, Z. Evaluation of maleic acid based polymers as scale inhibitors and dispersants for industrial water applications / Z. Amjad, P.G. Koutsoukos // *Desalination*. – 2014. – Volume 335. – P. 55–63.
 - 129 Brecevic, L. On calcium carbonates: from fundamental research to application / L. Brecevic, D. Kralj // *Croat. Chem. Acta*. – Volume 80. – P. 467.
 - 130 Giannimaras, E.K. Precipitation of calcium-carbonate in aqueous solutions in the presence of oxalate anions / E.K. Giannimaras, P.G. Koutsoukos // *Langmuir*. – 1988. – Volume 4, 4. – P. 855–861.
 - 131 H. Hull, A.G. Turnbull, Thermochemical study of monohydrocalcite, *Geochim. Cosmochim. Acta* 37 (1973) 685–694.
 - 132 Kamiya, K. Aragonite formation through precipitation of calcium carbonate monohydrate / K. Kamiya, S. Sakka, K. Terrada // *Mater. Res. Bull.* – 1977. – Volume 12. – P. 1905.
 - 133 Chauhan, K. Modified pectin-based polymers as green antiscalants for calcium sulfate scale inhibition / K. Chauhan, R. Kumar, M. Kumar, et al. // *Desalination*. – 2012. – Volume 305. – P. 31–37.
 - 134 Ledion, J. Détermination du caractère instructant d'une eau par un essai d'entratage accéléré / J. Ledion, E. Leory, I.P. Labbe. // *TSML l'eau* 80. – 1985. – P. 323-328.
 - 135 Шангараева, Л.А. Изучение механизма образования отложений солей на глубинно-насосном оборудовании при эксплуатации многопластовых скважин / Л.А. Шангараева, Д.А. Султанова // Интернет-журнал «Мир науки». – 2015. - №2.
 - 136 Хормали, А. Исследование отложения карбоната кальция и сульфата бария при наличии ингибитора парафина / А. Хормали, Д.Г. Петраков // *Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море*. - №12. – 2015. – С.39-41.
 - 137 Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. – Т.2. – Изд-во МГУ. – 1960.
 - 138 Песков, А.В. Определение качественного состава солевых отложений в нефтяных скважинах самарской области комплексом физических методов / А.В. Песков, Л.Н. Баландин, Ю.П. Борисевич, и др. // *Нефтепромышленное дело*. – 2010. - № 10. – С.48-51.
 - 139 Исабаев, Е.А. Химический состав и свойства пластовых вод нефтегазовых месторождений западного Казахстана / Е.А. Исабаев, Г.И. Бойко, Н.П. Любченко, и др. // *Вестник Казахстанско-Британского технического университета*. – 2015. - Т.12. - №3. – С. 72-78.

- 140 Вдовыкин, Г.П. Окислительно-восстановительный потенциал пластовых вод северо-западного Предкавказья и некоторых поверхностных вод / Г.П.Вдовыкин // Геология нефти и газа. – 1963. - № 7. - С.43-47
- 141 Инновационный патент KZ №29254 по заявке № 2013/1917.1 от 19.12.2013. Коагулянт для очистки питьевой воды / Бейсембетов И.К., Кенжалиев Б.К., Курапов Г.Г., Сармурзина Р.Г. Бойко Г.И., Шайхутдинов Е.М., Любченко Н.П. - Опубл. 15.12.2014, Бюл. № 12.
- 142 SarmurzinaR.G., BoikoG.I., LubchenkoN.P., KasymgaliyevK.M., MoldabekovB.S., IssabayevYe.A. Activated aluminum alloys for water purification 6th International. Congress “Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances Safety - Toxicology and Ecology Issues”. – Crete,Greece, 3-10 May, 2015
- 143 Нечаев,И.А. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами: Монография / И.А. Нечаев, Л.В. Гандурина, С.В. Гетманцев.– 2009. – 273 с.
- 144 <https://zdamsam.ru/b6707.html>
- 145 А.с. 535364 СССР, Сплав на основе алюминия для получения водорода / Сокольский Д.В., Козин Л.Ф., Бармин В.П., Подгорный А.Н., Варшавский И.Л., Сармурзина Р.Г., Оспанов Е. Опубл. 1976, бюл. изобретений №42.
- 146 Исабаев Е.А. Локтионов А.И. Утегалиев А.А. Химический состав пластовой воды месторождения Алтыкуль // 8 – Секция. Современные проблемы химии и химической технологии органических веществ: «ФарабиӘлемі» аттыстуденттер мен жасғалымдардыңхалықаралықконференциясы. – Алматы, 11-12 сәуір, 2016. – С.331.
- 147 Байгазиев М.Т., Исабаев Е.А., Утегалиев А., Локтионов А.И. Влияние минерального состава пластовых вод на процесс окисления энергоаккумулирующего реагента Раи-85 // Научно-практическая конференция "Новые достижения в проектировании: взгляд в будущее». - Атырау, ТОО НИПИ "Каспиймунайгаз", 2016.
- 148 Бойко Г.И., Сармурзина Р.Г., Шайхутдинов Е.М., Любченко Н.П., Байгазиев М.Т. Анализ пластовых вод нефтяных месторождений Казахстана и современные методы их очистки энергоаккумулирующими веществами // Сб.трудов IX Международного Беремжановского съезда по химии и химической технологии.– Алматы, 9-10 декабря 2016. С.270-273
- 149 Сармурзина, Р.Г. Взаимодействие алюминия с водой как источник получения водорода и активного оксида алюминия: дис. д-ра хим. наук, защищена 30.08.1988 / Сармурзина Р.Г. - М.: МГУ, 1988. - 110 с.