

УДК 622.276.72; <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2022-2.11>

<https://orcid.org/0000-0003-2719-7045>

<https://orcid.org/0000-0002-9572-9712>

<https://orcid.org/0000-0003-1480-2592>

<https://orcid.org/0000-0002-7133-808X>

<https://orcid.org/0000-0001-9107-4547>

НОВЫЕ ИНГИБИТОРЫ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА



Г.И. БОЙКО¹,
доктор химических наук,
профессор кафедры
«Химической и биохимической
инженерии»,
g.boiko@satbayev.university



Р.Г. САРМУРЗИНА²,
доктор химических наук,
профессор, председатель
совета Ассоциации
производителей и потребителей
нефтегазохимической продукции,
sarmurzina_r@mail.ru



У.С. КАРАБАЛИН³,
доктор технических наук,
профессор, заместитель
председателя правления
Ассоциации «KAZENERGY»,
reception@kazenergy.com



Д.А. ТИЕСОВ⁴,
председателя правления
по переработке и маркетингу
нефти, АО НК «КазМунайГаз»,
press@kmg.kz



Н.П. ЛЮБЧЕНКО¹,
кандидат химических наук, в.н.с.
кафедры «Химической
и биохимической инженерии»,
amtek@bk.ru

А.К. МЕРЕКЕНОВА¹, докторант кафедры «Химической и биохимической инженерии»,
assem.merekenova@gmail.com

¹НАО «КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. К.И.САТПАЕВА», Республика Казахстан, 050043, г. Алматы, ул. Сатпаева 22

²ОЮЛ «АССОЦИАЦИИ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ И ПОТРЕБИТЕЛЕЙ НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ», Республика Казахстан, 010000, г. Нур-Султан, ул. Е 10, 17/10

³«KAZENERGY», Республика Казахстан, 010000, г.Нур-султан, пр. Кабанбай батыра 19, блок А

⁴ОЮЛ «КАЗАХСТАНСКАЯ АССОЦИАЦИЯ ОРГАНИЗАЦИЙ НЕФТЕГАЗОВОГО И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА АО НК «КАЗМУНАЙГАЗ», Республика Казахстан, 010000, г. Нур-Султан, ул. Д. Кунаева, 8

Впервые теоретически обоснован и экспериментально осуществлен синтез новых ингибиторов солеотложений – эфиров фосфорных кислот в основе которого лежат реакции фосфорилирования N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата полифосфорной кислотой. Этерификацию полифосфорной кислотой N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата осуществляли при температуре 130-140°C в течение 4-6 часов. N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата является продуктом аминолиза полиэтилентерефталата, в том числе в виде отходов производства или вторичной переработки полиэтилентерефталата. Методами ¹H-, ³¹P-, спектроскопии доказана структура и состав новых реагентов. Изучена ингибирующая активность эфиров фосфорной кислоты б N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталат на модельных водно-солевых растворах. Установлено, что ингибиторы обладают комплексными действиями по отношению к карбонатным и сульфатным отложениям. Эффективным количеством для ингибирования сульфатных солеотложений является 2-10 ppm, карбонатных солеотложений 10-30 ppm. Степень ингибирования достигает 100%. Ингибиторы могут быть рекомендованы для защиты трубопроводов от солеотложений при транспорте нефти

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: полиэтилентерефталат, полифосфорная кислота, N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталат, ингибиторы солеотложения.

МОДИФИЦИРЛЕНГЕН ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ ҚАЛДЫҚТАРЫНЫҢ НЕГІЗІНДЕГІ ЖАҢА ҚАҚ ИНГИБИТОРЛАР

Г.И. БОЙКО¹, химия ғылымдарының докторы, «Химиялық және биохимиялық инженерия» кафедрасының профессоры, g.boiko@satbayev.university

Р.Г. САРМУРЗИНА², химия ғылымдарының докторы, профессор, Мұнай-химия өнімдерін өндірушілер мен тұтынушылар қауымдастығы кеңесінің төрағасы, sarmurzina_r@mail.ru

У.С. КАРАБАЛИН³, техника ғылымдарының докторы, профессор, «KAZENERGY» қауымдастығының басқарма төрағасының орынбасары», reception@kazenergy.com

Д.А. ТИЕСОВ⁴, ҰК«ҚазМұнайГаз» басқарма төрағасының мұнай өңдеу және маркетинг жөніндегі орынбасары, press@kmg.kz

Н.П. ЛЮБЧЕНКО¹, химия ғылымдарының кандидаты, «Химиялық және биохимиялық инженерия» кафедрасының жетекші ғылыми қызметкері, amtek@bk.ru

А.К. МЕРЕКЕНОВА¹, «Химия және биохимиялық инженерия» кафедрасының магистранты, assem.merekenova@gmail.com

¹КЕАҚ «Қ.И. СӘТБАЕВ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ ТЕХНИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ УНИВЕРСИТЕТІ»,

Қазақстан Республикасы, 050013, Алматы қ., Сәтпаев к-сі 22

²ЗТБ «МҰНАЙ-ГАЗ-ХИМИЯ ӨНІМДЕРІН ӨНДІРУШІЛЕР
МЕН ТҰТЫНУШЫЛАР ҚАУЫМДАСТЫҒЫ»,
Қазақстан Республикасы, 010000, Нұр-Сұлтан қ., Е 10 к-сі 17/10

³ЗТБ «KAZENERGY» ҚАЗАҚСТАН МҰНАЙ-ГАЗ ЖӘНЕ ЭНЕРГЕТИКА
КЕШЕНІ ҰЙЫМДАРЫНЫҢ АССОЦИАЦИЯСЫ»,
Қазақстан Республикасы, 010000, Нұр-Сұлтан қ., Қабанбай батыр д-лі 19, А блок

⁴АҚ «ҚАЗМҰНАЙГАЗ» ҰЛТТЫҚ КОМПАНИЯСЫ»
Қазақстан Республикасы, 010000, Нұр-Сұлтан қ., Д.Қонаев к-сі 8.

Алғаш рет N,N'-бис(2-гидрокси)этилтерефталамидтің полифосфор қышқылымен фосфорлану реакцияларына негізделген жаңа масштабтаушы ингибиторлар – фосфор қышқылдарының күрделі эфирлерінің синтезі теориялық тұрғыдан негізделіп, тәжірибе жүзінде жүргізілді. N,N'-бис(2-гидрокси)этилтерефталамид полифосфор қышқылымен эфирлеу 130-140°C температурада 4-6 сағат бойы жүргізілді. N,N'-bis (2-гидрокси) этилтерефталамид полиэтилентерефталат аминопизінің өнімі болып табылады, оның ішінде өндіріс қалдықтары немесе полиэтилентерефталатты қайта өңдеу түрінде болып келеді. ¹H-, ³¹P, -спектроскопия, екі өлшемді гомонуклеарлық корреляциялық спектроскопия көмегімен жаңа реагенттердің құрылымы мен құрамы дәлелденді. Модельді су-тұз ерітінділерінде бисгидроксиэтилтерефталамидтің фосфор қышқылының күрделі эфирлерінің тежеу белсенділігі зерттелді. Ингибиторлардың карбонатты және сульфатты шөгінділерге қатысты күрделі әсері бар екені анықталды. Сульфатты тұз қалдықтануды тежеудің тиімді мөлшері 2-10 ppm, карбонатты тұз қалдықтану 10-30 ppm құрайды. Тежеу дәрежесі 100% жетеді. Мұнайды тасымалдау кезінде құбырларды қақ шөгінділерінен қорғау үшін ингибиторларды ұсынуға болады.

ТҮЙІН СӨЗДЕР: *полиэтилентерефталат, полифосфор қышқылы, бисгидроксиэтилтерефталамид, тұз қалдықтану ингибиторлары*

NEW SCALE INHIBITORS BASED ON MODIFIED POLYETHYLENE TEREPHTHALATE WASTE

G.I. BOIKO¹, doctor of chemical sciences, professor of "Chemical and biochemical engineering" department, g.boiko@satbayev.university

R.G. SARMURZINA¹, doctor of chemical sciences, professor, Chairman of CLP, sarmurzina_r@mail.ru

U.S. KARABALIN³, doctor of technical sciences, professor, deputy chairman «KAZENERGY» Association, reception@kazenergy.com

D.A. TIESOV⁴, deputy chairman of the board for oil refining and marketing of NC KazMunayGas, press@kmg.kz

N.P. LYUBCHENKO¹, candidate of chemical sciences, leading researcher of the department of "Chemical and biochemical engineering", amtek@bk.ru

A.K. MEREKENOVA¹, master of "Chemical and biochemical engineering" department, assem.merekenova@gmail.com

¹NJSC «KAZAKH NATIONAL RESEARCH TECHNICAL UNIVERSITY» K.I. SATPAEV,
Republic of Kazakhstan, 050043, Almaty, st. Satpaeva 22

²ALE «ASSOCIATIONS OF PRODUCERS AND CONSUMERS
OF PETROCHEMICAL PRODUCTS»,
Republic of Kazakhstan, 010000, Nur-Sultan, st. E 10, 17/10

³ALE «KAZAKHSTAN ASSOCIATION OF ORGANIZATIONS OF THE OIL AND GAS
AND ENERGY COMPLEX «KAZENERGY»,
Republic of Kazakhstan, 010000, Nur-Sultan, 19 Kabanbai Batyr Ave., Block A.

⁴JSC NC "KAZMUNAYGAS" REPUBLIC OF KAZAKHSTAN,
010000, Nur-Sultan, st. D. Kunaeva 8.

For the first time, the synthesis of new scaling inhibitors – esters of phosphoric acids, based on the reactions of phosphorylation of hydroxyethylterephthalamide with polyphosphoric acid, was theoretically substantiated and experimentally carried out. The esterification with polyphosphoric acid of bishydroxyethylterephthalamide was carried out at a temperature of 130-140°C for 4-6 hours. Bishydroxyethyl terephthalamide is a product of the aminolysis of polyethylene terephthalate, including in the form of production waste or recycling of polyethylene terephthalate. Using ^1H -, ^{31}P spectroscopy the structure and composition of new reagents were proved. The inhibitory activity of phosphoric acid esters of bishydroxyethyl terephthalamide was studied on model water-salt solutions. It has been established that inhibitors have complex actions in relation to carbonate and sulfate deposits. An effective amount to inhibit sulfate scale is 2-10 ppm, carbonate scale 10-30 ppm. The degree of inhibition reaches 100%. Inhibitors can be recommended to protect pipelines from scale deposits during oil transportation.

KEY WORDS: polyethylene terephthalate, polyphosphoric acid, bishydroxyethyl terephthalamide, inhibitors, scaling.

ВВЕДЕНИЕ. В Казахстане общий объем твердых бытовых отходов составляет около 100 млн тонн, 11,2 % от которого приходится на полимерные отходы [1]. Среди полимерных отходов полиэтилентерефталат (ПЭТ) составляет 30 % [2]. Утилизация полимерных отходов ПЭТ осуществляется в основном механическим рециклингом [3]. Завод по переработке ПЭТ бутылок «КазПЭТполимер» производит ПЭТ флексу, которую можно добавлять в первичное сырье, но не более чем 5 – 10 %. В Южно-Казахстанской области компания Green Technology Industries производит полиэфирное волокно мощностью 50 тыс. тонн в год из ПЭТ отходов [4].

В настоящей работе впервые осуществлены исследования по изысканию путей комплексного использования бытовых отходов ПЭТ в качестве ингибиторов солеотложений синтезированных путем деполимеризации ПЭТ моноэтаноламином с образованием N,N'- бис(2-гидрокси) этилтерефталамида (БГЭТА) [5], и его последующей этерификацией полифосфорной кислотой [6-8]. Известные зарубежные технологии борьбы с образованием минеральных солей на поверхности технологического оборудования на нефтехимических комплексах основаны на обработке воды неорганическими производными фосфатов [9].

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. Объектами исследования являлись полиэтилентерефталат, N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталамид, эфиры фосфорной кислоты. Спектры ^1H -, ^{31}P - ЯМР были получены в дейтерированном растворителе (вода) на спектрометре Bruker Avance 400 Mhz. Сканирующую электронную микроскопию снимали на электронном микроскопе JEOL JSM-649OLV. Съёмку изображений минеральных отложений солей до и после обработки эфирами фосфорных кислот получали с использованием детектора вторичных электронов в режимах высокого и низкого вакуума при разрешении прибора в 100 μm и 200 μm . Оценка эффективности, ингибирующей способности ингибиторов на отложения солей карбонатов кальция и сульфатов кальция в статических условиях проводили по СТ-17-03-02 [10]. Статический лабораторный метод испытания ингибиторов солеотложений заключается в осаждении нагревом из исследуемой воды CaCO_3 и CaSO_4 без и в присутствии ингибитора солеотложений. В данной работе использовали имитаты пластовых вод хлоридно-кальциевого и сульфат-кальциевого типов.

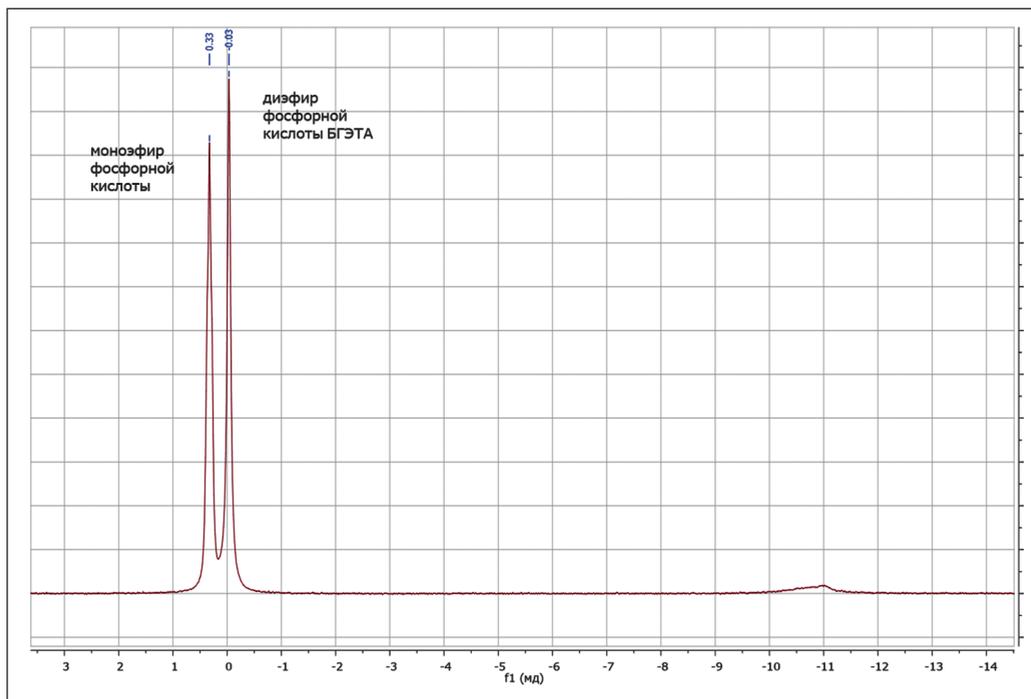


Рисунок 2 – ^{31}P ЯМР–спектр продукта этерификации БГЭТА с полифосфорной кислотой при 140 °С и времени 6 ч

^1H ЯМР- спектр моноэфира фосфорной кислоты БГЭТА представлен на *рисунке 3*. Пики в области 7.8 (а) ppm отнесены к протонам метиленовой группы в бензольном кольце в области 8.27 (b) ppm были отнесены к протону в амидной группе, в области 7,65 ppm (с) отнесены к протонам в группе Р-ОН, 3.92 ppm (е) отнесены к протонам в метиленовой групп в $-\text{CH}_2-\text{OH}$, 3.62 ppm (d) отнесен к протонам в группе $\text{COO}-\text{CH}_2-$. Также в спектрах присутствовали сигналы растворителей ДМФА, метанола и воды.

На основании ^{31}P , ^1H ЯМР спектроскопии показано, что фосфорилирование N,N'-бис(2-гидрокси)этилтерефталамида полифосфорной кислотой при оптимальном режиме (140 °С, 6 ч) приводит к образованию моно- и диэфира фосфорной кислоты БГЭТА, при оптимальном режиме.

Полученный продукт смесь моно- и диэфира фосфорной кислоты БГЭТА в виде раствора с концентраций 50 масс. % в ДМФА испытан в качестве ингибитора солеотложения как концентрат для последующего растворения в воде, а также для удобства транспортировки и хранения ингибитора. При концентрации выше 50 масс. % ингибитор имеет более вязкую консистенцию, затрудняющую его перегрузку в тару. Более низкая концентрация определяется экономическими параметрами ингибитора. Раствор ингибитора в воде готовят перед самым использованием, так как при длительном хранении более 2 месяцев происходит частичный гидролиз эфирных групп и эффективность ингибирования снижается в 2 раза [8].

Выявлена высокая ингибирующая активность по отношению к отложениям CaCO_3 и CaSO_4 эфирами фосфорной кислоты БГЭТА, которая, по-видимому, свя-

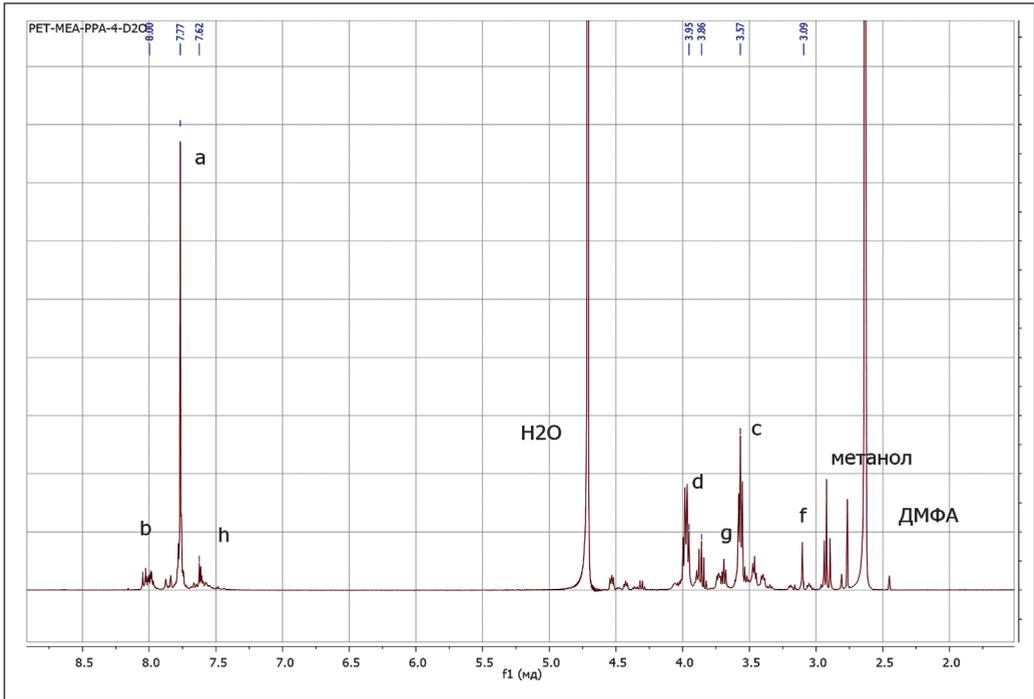


Рисунок 3 – ¹H ЯМР-спектр моноэфира фосфорной кислоты N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефтамида в D2O

зана с тем, что моно- и диэфиры фосфорной кислоты БГЭТА содержат активные центры (атомы азота), а также имеют удачное сочетание и взаимное расположение в молекулах донорных центров.

Морфологические исследования отложений карбонатно-кальциевых и сульфатно-кальциевых солей изучали на сканирующем электронном микроскопе (JEOL JSM-6490LV) в статистических условиях при различном дозировании ингибиторов (рисунки 4-7).

На рисунке 4 представлены микрофотографии карбонатных осадков минеральных солей до и после обработки эфирами фосфорной кислоты БГЭТА. Различия в формировании кристаллов очевидны. Кристаллы, образованные без ингибитора,

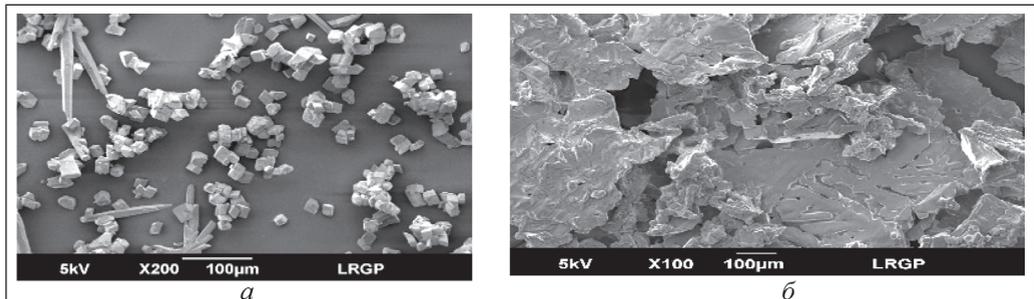


Рисунок 4 – Микрофотографии карбонатных осадков без ингибитора и с ингибитором солеотложения (эфиры фосфорной кислоты БГЭТА): а – без ингибитора; б – с ингибитором (10 ppm)

находились в основном в форме кальцита, отмечается небольшое содержание кристаллов арагонита. Фазовый состав осадка соли в присутствии эфиров фосфорной кислоты БГЭТА содержал кристаллы преимущественно в форме ватерита и кальцита.

Аналогичная зависимость образования ватерита после обработки эфирами фосфорной кислоты БГЭТА обнаружена при варьировании концентрации ингибитора (рисунки 5). При добавлении низких концентраций ингибитора (10 и 30 ppm) преимущественно наблюдалось образование кальцита, но по мере увеличения концентрации ингибитора увеличивалось содержание ватерита.

Согласно [11] кристаллы карбоната кальция в форме ватерита и арагонита обладают более низкими значениями свободной поверхностной энергии по сравнению с кристаллами кальцита, что обуславливает их низкую адгезию к металлической поверхности, а также низкую когезию кристаллов между собой. В этой связи образование кристаллов карбоната кальция в форме ватерита и арагонита предпочтительно для нефтепромыслового оборудования.

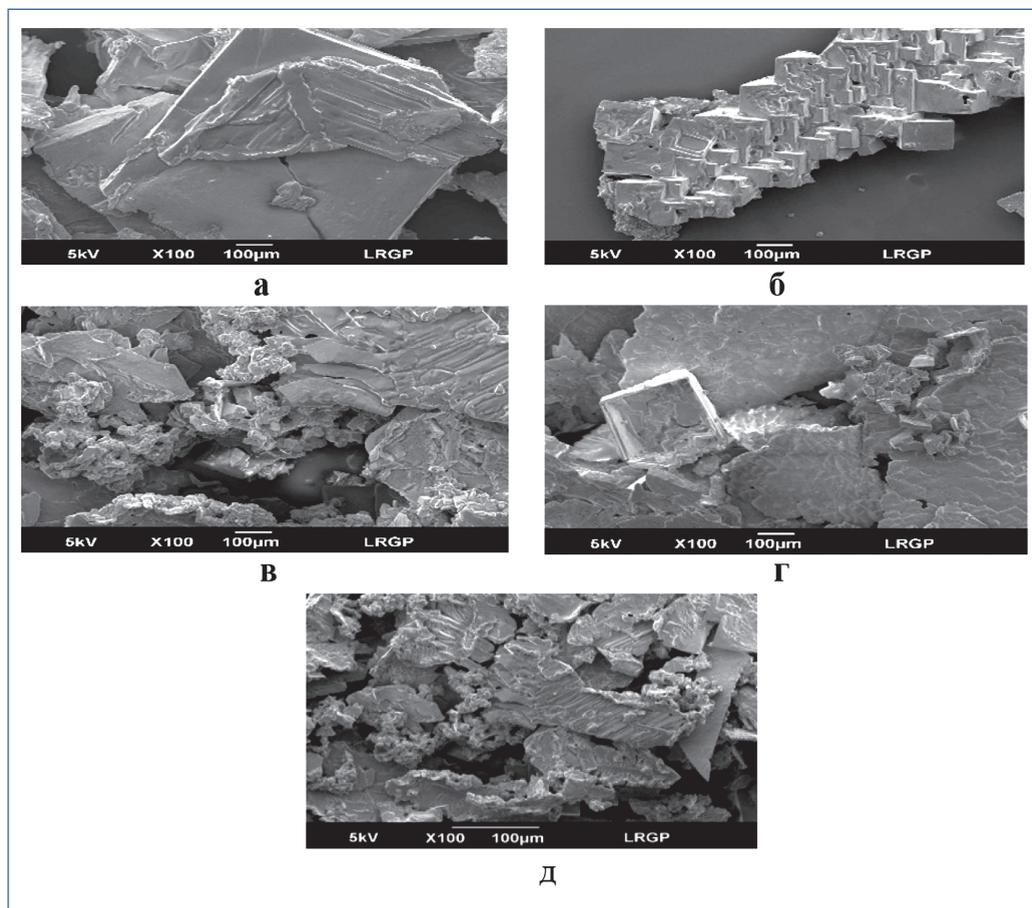


Рисунок 5 – Микрофотографии карбонатных осадков с ингибитором солеотложения (эфиры фосфорной кислоты БГЭТА: а – 10 ppm; б – 30 ppm; в – 50 ppm; г – 70 ppm; д – 100 ppm)

Из *рисунков 6, 7* видно, что структура отложений сульфатных осадков без ингибитора имеет структуры в виде гладких игл. При добавлении ингибитора эфиров фосфорной кислоты БГЭТА (2 ppm) видно, что размеры кристаллов уменьшились и начался процесс разрушения гипсовых отложений. Полное разрушение отложений достигнуто при концентрации 5 ppm.

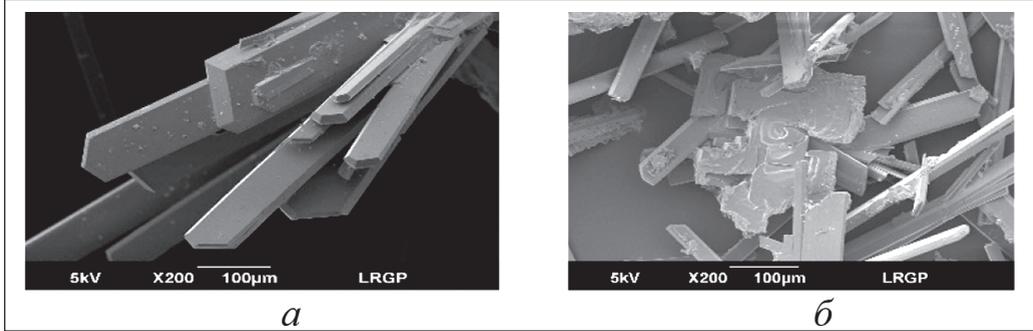


Рисунок 6 – Микрофотографии сульфатных осадков: а – без ингибитора; б – с ингибитором, 2 ppm (эфиры фосфорной кислоты БГЭТА)

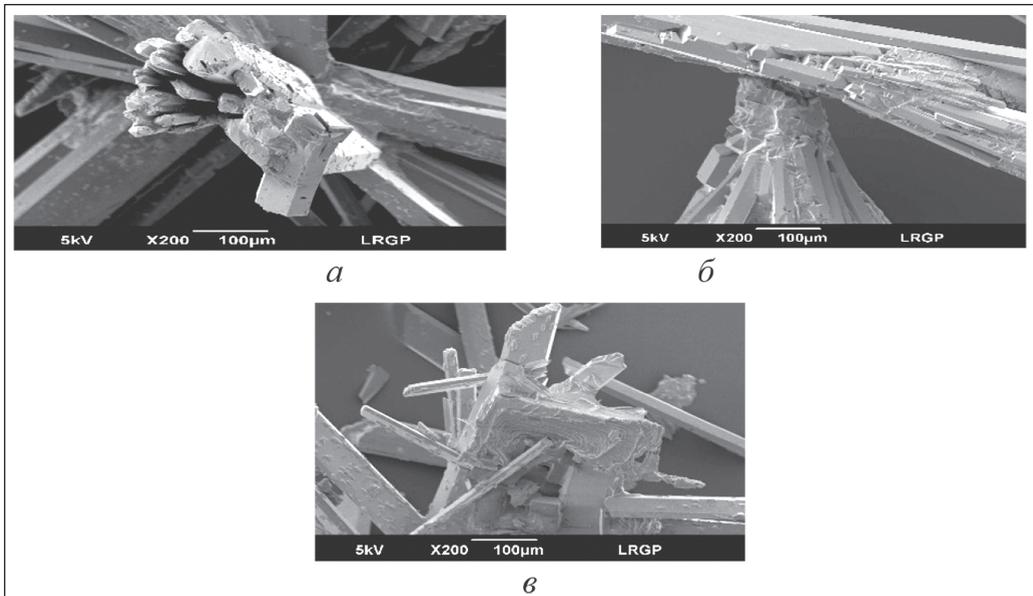


Рисунок 7 – Микрофотографии сульфатных осадков с ингибитором (эфиры фосфорной кислоты БГЭТА: а – 5 ppm; б – 10 ppm; в – 20 ppm)

Из *рисунка 7* следует, что при концентрации эфиров фосфорной кислоты БГЭТА от 5 до 20 ppm наблюдается увеличение процесса разрушения кристаллов гипса. Полное разрушение отложения гипса достигалось при концентрации 50 ppm.

ВЫВОДЫ. Таким образом, показано, что ингибиторы обладают комплексобразующими свойствами, и способны встраиваться в поверхности зародышей кристаллизации, в следствие чего прекращается рост кристаллов. Ингибиторы могут быть рекомендованы для защиты трубопроводов от солеотложений при транспорте нефти.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ежегодный объем твердых бытовых отходов в Казахстане вырастет до 8 млн тонн к 2025 г. <https://www.zakon.kz/4704574-ezhegodnyjj-obem-tverdykh-bytovykh.html>. [Ezhegodnyj obem tverdykh bytovykh otkhodov Kazakhstane vyrastet do 8 mln ton k 2025 g <https://www.zakon.kz/4704574-ezhegodnyjj-obem-tverdykh-bytovykh.html>].
- 2 Кудашев, С.В. Полиэтилентерефталат: особенности модификации, структура и направления рециклинга. – Волгоград: ВолгГТУ, 2014. – С. 148. [Kudashev S.V. Poliehtilenterefalat osobennosti modifikacii struktura i napravleniya reciklinga. – Volgograd: VolgGTU, 2014. – S.148]
- 3 В Казахстане с 2019 года внедряется отдельный сбор мусора <https://ru.sputniknews.kz/society/20181002/7439411/musor-sbor.html>. [V Kazakhstane s 2019 goda vnedryaetsya razdelnyj sbor musora <https://ru.sputniknews.kz/society/20181002/7439411/musor-sbor.html>.]
- 4 Ибрагимов А. Наука и бизнес будущего Казахстана // Бизнес-Мир Казахстан. – 2017. – №4 (71). – С. 30-35. [Ibragimov A. Nauka i biznes budushchego Kazakhstana // Biznesmir Kazakhstan. -2017.№ 4 (71). – S.30-35.]
- 5 Shamsi R. et al. Synthesis and characterization of novel polyurethanes based on aminolysis of poly (ethylene terephthalate) wastes, and evaluation of their thermal and mechanical properties // Polymer international. –2009. – Т. 58. – №.1. – S. 22-30.
- 6 Merekenova A.K., Boiko G.I., Dergunov S.A., Sarmurzina R.G., Karabalin U.S., Lubchenko N.P. A new monoalkyl phosphate ester based on a product derived from the recycling of a postconsumer polyethylene terephthalate waste // Journal of chemical technology and metallurgy. – 2018. – Vol. 53. – I. 1. – P. 43-49.
- 7 Мерекенова А.К., Бойко Г.И., Любченко Н.П., Сармурзина Р.Г., Карабалин У.С., Акчулаков Б.У., Бойко Л.С. Анализ ингибиторной защиты от коррозии новым поверхностно-активным веществом в модельной минерализованной среде // Вестник Казахстанско-Британского технического университета. – 2017. – Т.15. – №2,3 (41-42). – С. 70-77. [Merekenova A.K., Boiko G.I., Lyubchenko N.P., Sarmurzina R.G., Karabalin U.S., Boiko L.S. Analiz ingibitornoj zashchity ot korrozii novym poverkhnostno-aktivnym veshchestvom v modelnoi mineralizovannoi srede // Vestnik Kazakhstansko Britanskogo tekhnicheskogo universiteta. – 2017. – Т. 15. – № 2,3 (41-42). – S. 70-77.]
- 8 Инновационный патент № 3545 РК. Ингибитор солеотложений / Бойко Г.И., Мерекенова А.К., Любченко Н.П., Сармурзина Р.Г., Карабалин У.С., Тиесов Д.С., Бойко Л.С. Оpubл. 10.01.2022. Бюл. №13. [Innovacionnyj patent № 3545 RK. Ingibitor soleotlozhenij / Bojko G.I., Merekenova A.K., Lyubchenko N.P., Sarmurzina R.G., Karabalin U.S., Tiesov D.S., Bojko L.S. Opubl. 10.01.2022. Byul. №13.]
- 9 Фрог Б. Н., Левченко А. П. Водоподготовка. – М.: МГУ, 1996. – 606 с. [Frog B.N., Levchenko A.P. Vodopodgotovka. – M.: MGU, 1996. – 606 s.]
- 10 СТ-07.1-00-00-04. Порядок проведения лабораторных и опытно-промышленных испытаний химических реагентов для применения в процессах добычи и подготовки нефти и газа / ОАО АНК «Башнефть»: утв. 13.02.2013. [ST-07.1-00-00-04. Poryadok provedeniya laboratornykh i opytno promyslovykh ispytaniy khimicheskikh reagentov dlya primeneniya v processakh dobychi i podgotovki nefiti i gaza / OAO ANK «Bashneft»: utv. 13.02.2013.]
- 11 Высоцкий С. П., Головатенко Е. Л. Изучение влияния режимных факторов воды в системах теплофикации на осаждение карбоната кальция // Вести Автомобильно-дорожного института. – 2019. – №. 4. – С. 31-38. [Vysockii S.P., Golovatenko E.L. Izuchenie vliyaniya rezhimnykh faktorov vody v sistemakh teplofikacii na osazhdenie karbonata kalcija // Vesti Avtomobilno dorozhnogo institute. – 2019. – №. 4. – S. 31-38.]