

УДК 665.6

Д. Д. Фазуллин, Р. З. Мусин, Т. И. Шайхиев,
В. О. Дряхлов, И. Г. Шайхиев

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАТА ОТ МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ОТРАБОТАННОЙ СОЖ МАРКИ «ЛЕНОЛ-10МБ» В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИНГИБИРУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ КОРРОЗИИ ПЛАСТОВЫХ ВОД ПРИ НЕФТЕДОБЫЧЕ

Ключевые слова: отработанная СОЖ марки «Ленол-10МБ», мембранное разделение, концентрат, ингибирующая композиция, пластовые воды.

Исследована возможность использования концентрата от мембранного разделения отработанной СОЖ марки «Ленол-10МБ» в качестве основы для создания ингибирующей композиции, предназначенной для ингибирования коррозии стали 20 от действия пластовых вод, образующихся в процессе добычи нефти карбонового и девонских отложений. Определено, что в процессе мембранного разделения образовался концентрат отработанной водомасляной эмульсии с содержанием нефтепродуктов 5340 мг/дм³. Определен состав углеводородной части концентрата с использованием хромато-масс-спектрометрии. Определен состав ингибирующей композиции на основе отработанной СОЖ, при котором достигается максимальный защитный эффект от коррозии пластин из стали 20 модельной пластовой водой: концентрат доводится до pH = 9-9,5 раствором NaOH, добавляется 15 % гидрофобизатора «Лапрол 302», дозировка – 3,85 г/дм³ пластовой воды. Показано, что с использованием данной ингибирующей композиции защитный эффект от коррозии стали 20 реальных пластовых вод от добычи карбоновой и девонской нефти составил 67,8 и 69 % соответственно.

Key words: spent lubricant grade "Lenol-10MB", membrane separation, concentrate, inhibiting composition, formation water.

Investigated the possibility of using concentrate of membrane separation of the spent coolant brand "Lenol-10MB" as the basis for the creation of inhibiting compositions intended for inhibiting corrosion of steel 20 from the action of formation waters, produced in the oil extraction process from carbonian and devonian sediments. It was determined, that in the membrane separation process formed the waste concentrate water-oil emulsions with oil content 5340 mg/dm³. Determined the composition of the hydrocarbon part of the concentrate with the use of gas chromatography-mass spectrometry. Also determined the composition of the inhibiting composition based on the of the spent coolant, which creates the maximum protective effect against corrosion of the plates of steel 20 from model formation water: the concentrate is brought to pH = 9-9,5 by NaOH solution and then added 15% hydrophobic agent "Laprol 302", the dosage – 3.85 g/dm³ of water. It is shown, that with the use of this composition for inhibition the protective effect against corrosion of steel 20 real produced water from production of carbonian and devonian oil was 67.8% and 69 %, respectively.

Отработанные водомасляные эмульсии, образующиеся во многих производствах, вызывают определенную проблему в области охраны водных ресурсов. Эмульсии типа «масло в воде» агрегативно устойчивы, плохо разделяются на водную и углеводородную фазу, что исключает стадию отстаивания в процессе очистки. На большинстве предприятий применяется пассивный способ очистки от отработанных водомасляных эмульсий, который заключается в многократном разбавлении технической или речной водой до достижения водоохранных требований.

Кроме того, применяются химические и физико-химические методы для разложения или концентрирования образующихся водомасляных эмульсий – подкисление, флотация, коагуляция и др. Среди способов очистки отработанных эмульсий типа «масло в воде», в настоящее время развивается направление мембранного разделения последних [1-10].

В результате мембранной очистки эмульсий образуется концентрат, представляющий собой смесь углеводородов различного строения. Наиболее легкий путь утилизации концентрата – использование последнего в качестве топлива, т.е. сжигание. Однако, это наиболее простой путь,

который не отвечает концепции рационального использования вторичных материальных ресурсов.

В связи с вышеизложенным, ищались другие, альтернативные пути использования выделенного концентрата. Так, в частности, ранее показана возможность использования концентрата от мембранного разделения отработанной СОЖ марки «Инкам-1» в качестве основы ингибитора коррозии стали [11-14]. Авторами в составе концентрата эмульсии идентифицирован дициклогексилламин, который является ингибитором коррозии сталей и входит в состав ингибирующих композиций. Как известно [15], самыми эффективными ингибиторами кислотной коррозии сталей считаются химические вещества, в состав которых входят кислород, сера, азот.

Ранее нами исследовалось разделение водомасляной эмульсии, на основе отработанной СОЖ марки «Ленол-10МБ» с использованием полиакрилонитрильных и полиэфирсульфоновых мембран, обработанных в поле униполярного коронного разряда [16]. Определено, что применение полиакрилонитрильных мембран более предпочтительно по сравнению с полиэфирсульфоновыми.

В результате мембранного разделения образовался фильтрат, который может

использоваться в технических целях в производстве, и концентрат, содержащий углеводороды в концентрации 5340 мг/дм³. Предполагалось, что концентрат может обладать свойствами ингибитора коррозии.

Для подтверждения названного предположения, первоначально методом хромато-масс-спектрометрии определялся состав и содержание углеводородов в концентрате отработанной СОЖ. Для этого к 50 см³ концентрата, помещенного в делительную воронку, приливалось 25 см³ хлористого метилена. Содержимое воронки

интенсивно встряхивалось в течение 5 минут и отстаивалось в течение 1 ч. Образовалось 2 слоя – нижний водный и верхний, содержащий хлористый метилен с экстрагированными углеводородами. Водный слой сливался, а верхний подвергался исследованию в хромато-масс-спектрометре марки «DFS» производства «Thermo Electron Corporation». На рис. 1 представлена хроматограмма пробы экстракта концентрата от мембранного разделения отработанной водомасляной эмульсии, полученная при регистрации полного ионного тока.

RT: 4,62 - 34,94

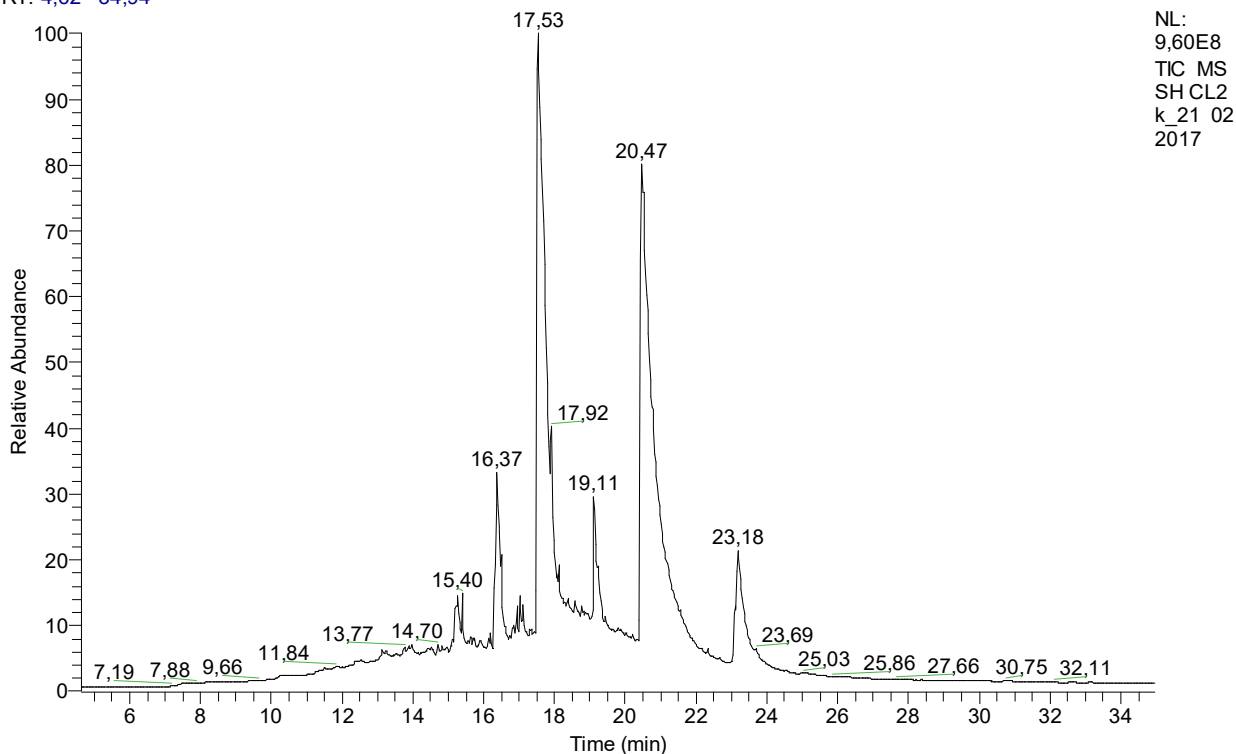


Рис. 1 – Хроматограмма экстракта из концентрата отработанной водомасляной эмульсии

Как следует из хроматограммы, наибольшими площадями обладают вещества с временами удерживания (Туд) 17,53 и 20,47 мин. Идентификация веществ, относящихся к пикам хроматограммы проводилась путем сравнения экспериментальных снятых в этих пиках масс-спектров с масс-спектрами компьютерного каталога прибора.

В результате проведенных исследований выявлено, что пики на хроматограмме со временем удерживания Туд = 15,27, 17,02 и 17,53 мин соответствуют 9-октадеценамиду и его изомерам, а пик с Туд = 15,40 мин соответствует эйкозану. Несколько больший пик с Туд = 16,37 мин принадлежит нонадеканамиду, а интенсивный пик с Туд = 16,94 мин – его изомеру. Пик со временем удерживания Туд = 17,12 мин соответствует 4,8,12,16-тетраметилгептадекан-4-олиду, а пик с Туд = 17,92 мин – олеанитрилу. Пик со временем удерживания Туд = 18,13 мин принадлежит 2,6,10,15-тетраметилгептадекану, а пик со временем удерживания Туд = 19,11 мин соответствует цис-11-эйкогенамиду. Самый интенсивный пик со временем Туд = 20,47 мин соответствует транс-13-

докогенамиду, а пик с Туд = 23,18 мин – глицерил-1-олеат диацетату.

В таблице 1 указаны компоненты проб, идентифицированные методом хромато-масс-спектрометрии. Количественная оценка компонентов в составе углеводородной фазы концентрата отработанной эмульсии осуществлялась по площадям хроматографических пиков.

Как следует из приведенных в таблице 1 данных, в составе соединений, входящих в состав углеводородной части концентрата отработанной СОЖ входят соединения с функциональными группировками, содержащими в своем составе N и O. Данное обстоятельство, возможно, будет способствовать приданию ингибирующих свойств концентрату отработанной водомасляной эмульсии.

Для подтверждения названного предположения, первоначально проводилось изучение скорости коррозии и степени защиты стали марки «Сталь 20», используемой для изготовления трубопроводной аппаратуры, с помощью модельной пластовой воды, согласно ГОСТ 9.506-87 [17] гравиметрическим методом.

Таблица 1 – Компонентный состав экстракта концентрата отработанной водомасляной эмульсии

№	Наименование вещества	Туд, мин	Содержание, %	Брутто формула	Мол. масса, г/моль
1	9-октадеценамид, изомер	15,27	0,74	C ₁₈ H ₃₅ NO	281
2	Эйкозан	15,4	0,44	C ₂₀ H ₄₂	282
3	Нонадеканамид	16,37	6,59	C ₁₉ H ₃₉ NO	297
4	Нонадеканамид, изомер	16,94	0,08	C ₁₉ H ₃₉ NO	297
5	9-октадеценамид, изомер	17,02	0,22	C ₁₈ H ₃₅ NO	281
6	4,8,12,16-тетраметилгептадекан-4-олид	17,12	0,18	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	324
7	9-октадеценамид	17,53	27,38	C ₁₈ H ₃₅ NO	281
8	Олеанитрил	17,92	0,91	C ₁₈ H ₃₃ N	263
9	2,6,10,15-тетраметилгептадекан	18,13	0,18	C ₂₁ H ₄₄	296
10	цис-11-эйкогенамид	19,11	4,01	C ₂₀ H ₃₉ NO	309
11	транс-13-докогенамид	20,47	52,01	C ₂₂ H ₄₃ NO	337
12	глицерил-1-олеат диацетат	23,18	7,26	C ₂₅ H ₄₄ O ₆	440

Для этого готовилась модельная пластовая вода состава, г/дм³: CaCl₂•6H₂O – 34, MgCl₂•6H₂O – 17, NaCl – 163, CaSO₄•2H₂O – 0,14 (ρ = 1,12 г/см³). В модельную пластовую воду, налитую в стеклянный стакан объемом 1 дм³, погружались прямоугольные металлические пластины из стали 20 размерами 70 × 35 × 0,5 мм. Для активации поверхности перед испытанием на коррозионную активность, пластины предварительно погружались на 1 минуту в 15 %-ный раствор HCl, промывались проточной и дистиллированной водой, затем высушивались фильтровальной бумагой [17]. Пластины взвешивались на аналитических весах непосредственно перед проведением экспериментов с точностью до 0,0001 г. Модельная пластовая вода перемешивалась с помощью магнитной мешалки для имитации динамических условий. Эксперимент проводился в течение 1 суток. По окончании указанного периода времени, пластины вынимались, визуально осматривались для определения характера коррозии (сплошная, питтинговая и т.д.), промывались проточной и дистиллированной водой, высушивались фильтровальной бумагой, обезжиривались ацетоном и взвешивались на аналитических весах после предварительной сушки в эксикаторе с хлористым кальцием в течение 1 ч.

Скорость коррозии (V_k) в г/м²•ч вычислялась по формуле:

$$V_k = m_1 - m_2 / S \cdot t,$$

где m₁ – масса образца пластины до испытания, г; m₂ – масса образца пластины после испытания, г; S – площадь поверхности образца, м²; t – время испытания, ч.

Степень защиты (Z) определяется по формуле:

$$Z = (V_{k0} - V_{k1} / V_{k1}) \cdot 100 \%,$$

где V_{k0} – скорость коррозии образцов в неингибированной среде, г/м²•ч; V_{k1} – скорость коррозии образцов в ингибированной среде, г/м²•ч.

Для исчисления величины скорости коррозии в размерности мм/год (V) использовалась формула: V = 1,13 • V_k.

Ранее [11-14] определено, что оптимальной является дозировка концентрата отработанного СОЖ марки «Инкам-1» 3,8 г/дм³. Для сравнения данных, в настоящей работе дозировка концентрата

составила 3,85 г/дм³ модельной пластовой воды. Разница состоит в том, что в экспериментах с концентратом от мембранного разделения отработанной эмульсии марки «Инкам-1», последний в модельную пластовую воду вводился в виде смеси углеводов, в нашем случае – в виде эмульсии с содержанием углеводородной фазы с концентрацией 5341 мг/дм³.

Полученные первоначальные данные свидетельствуют о том, что скорость коррозии металла в неингибированной среде составила V_{k0} = 0,1423 мм/год, в ингибированной с добавлением 3,85 г/дм³ концентрата эмульсии V_{k1} = 0,1045 мм/год. Соответственно, степень защиты металла при добавлении концентрата отработанных СОЖ составила 36,1 %. Ранее проведенными исследованиями [11-14, 18] показано, что степень ингибирования черных и цветных металлов возможно повысить путем введения в ингибирующие композиции гидрофобизирующих агентов, в частности, полипропиленгликолей с различными молекулярными массами.

На основании вышеизложенного, готовились композиции отработанного концентрата эмульсии, содержащие в своем составе полипропиленгликоль марки «Лапрол 302» в количестве 1-15 %, и вводились в модельную пластовую воду в количестве 3,85 г/дм³. Результаты изменения скорости коррозии и степени защиты стали в зависимости от дозировки полипропиленгликоля в ингибирующей композиции приведены в таблице 2.

Как следует из данных, приведенных в таблице 2, с увеличением дозировки гидрофобизатора «Лапрол 302», средняя скорость коррозии уменьшается и, соответственно, степень защиты стали увеличивается. Наибольшая степень защиты в экспериментах - 68,8 % достигнута при содержании реагента «Лапрол 302» в составе ингибирующей композиции 15 %.

Известно, что скорость коррозии в кислой среде увеличивается. В этой связи, следующий этап исследований заключался в определении влияния рН ингибирующей композиции на среднюю скорость коррозии образцов пластин из стали 20.

Концентрат от мембранного разделения отработанной СОЖ марки «Ленол-10МБ» имеет значение pH = 6,9. В последний добавлялся 1 М раствор NaOH до достижения различных значений pH. Ингибирующая композиция добавлялась в количестве 3,85 г/дм³ в модельную пластовую воду. Ход проведения экспериментов соответствовал описанному ранее. Результаты степени защиты и изменения скорости коррозии в зависимости от значений pH ингибирующей композиции приведены на рисунках 2 и 3 соответственно.

Таблица 2 – Значения скорости коррозии и степени защиты металла в зависимости от количества гидрофобизатора «Лапрол 302» (дозировка ингибирующей композиции – 3,85 г/дм³)

Коррозионная среда	Средняя скорость коррозии, мм/год	Степень защиты, %
Модельная пластовая вода (МПВ)	0,1402	-
МПВ + Концентрат СОЖ + «Лапрол 302» 1 %	0,0888	36,7
МПВ + Концентрат СОЖ + «Лапрол 302» 5%	0,0789	43,7
МПВ + Концентрат СОЖ + «Лапрол 302» 10%	0,0671	54,0
МПВ + Концентрат СОЖ + «Лапрол 302» 15%	0,0437	68,8

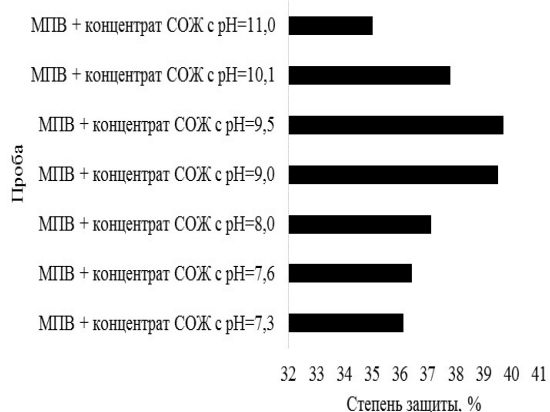


Рис. 2 – Значения степени защиты металла в зависимости от значений pH ингибирующей композиции.

Как следует из приведенных на рисунках 2 и 3 данных, наибольшая степень защиты и, соответственно, наименьшая скорость коррозии достигается при добавлении в пластовую модельную воду концентрата отработанных СОЖ со значениями pH = 9,0-9,5.

Степень защиты металла при добавлении концентратов с приведенными значениями pH составила 35,0-39,7 %, что, не является высоким значением. В том случае, если к концентрату СОЖ со значениями pH = 9,0 добавить 15 % гидрофобизатора «Лапрол 302» и испытать полученную ингибирующую композицию в

аналогичных ранее описанных условиях, то в этом случае средняя скорость коррозии составит 0,0395 мм/год и, соответственно, степень защиты достигает 71,8 %. Следует отметить, что ингибирующая композиция на основе концентрата отработанной эмульсии имеет значение степени защиты, сопоставимое с некоторыми промышленными ингибиторами коррозии. Так, использование ингибитора коррозии марки «ГНХС-7» в дозировке 3,8 г/дм³ способствует достижению степени защиты металла в модельной коррозионной воде в 72 % [19].

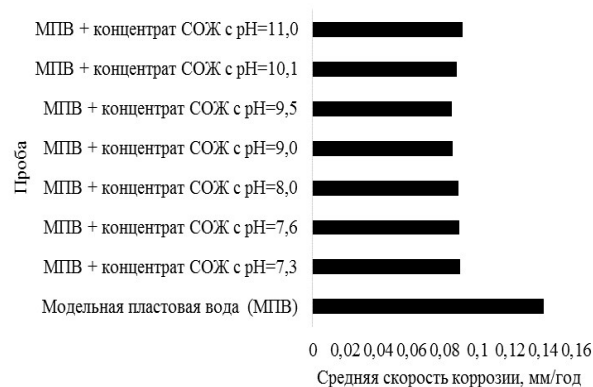


Рис. 3 – Значения скорости коррозии металла в зависимости от значений pH ингибирующей композиции.

Таким образом, определен состав ингибирующей композиции на основе концентрата отработанной водомасляной эмульсии на основе СОЖ марки «Ленол-10МБ», при которой достигается наибольшая степень защиты металла от коррозии модельных пластовых вод: концентрат СОЖ доводится 1 М раствором NaOH до значения pH = 9, в него добавляется 15 % гидрофобизатора «Лапрол 302». Дозировка ингибирующей композиции – 3,85 г/дм³.

В дальнейшем, названная композиция исследовалась для ингибирования коррозии трубопроводного оборудования от реальных пластовых вод, в качестве которых использовались пластовые воды от добычи карбоновой и девонской нефти НГДУ «Азнакаевскнефть» ПАО «Татнефть» (Республика Татарстан). Некоторые физико-химические показатели реальных пластовых вод приведены в таблице 3.

Как следует из данных таблицы 3, пластовая вода от добычи карбоновой нефти имеет большее содержание сероводорода в своем составе, большую минерализацию и, соответственно, большую удельную электропроводность (УЭП), что способствует большей коррозионной активности по сравнению с пластовой водой от добычи нефти девонских отложений. Данные по ингибирующей способности пластинок из стали 20 в условиях вышеописанных экспериментов с использованием ингибирующей композиции на основе концентрата отработанных СОЖ (pH = 9,0 + 15 % «Лапрол 302, 3,8 г/дм³) приведены в таблице 4.

Таблица 3 – Физико-химические показатели пластовых вод от добычи карбоновых и девонских нефтей

Объект	рН,	ρ , г/см ³	УЭП, мСм/см	Минерализация по NaCl, г/дм ³	Содержание, мг/дм ³		
					Fe _{общ.}	O ₂	H ₂ S
Пластовая вода от добычи девонской нефти	5,4±0,1	1,16	186±19	73,9	20,5±5,1	< 1	10,1±2,0
Пластовая вода от добычи карбоновой нефти	5,7±0,1	1,18	190±19	76,0	4,2±1,1	< 1	132±26,4

Таблица 4 – Значения скорости коррозии и степени защиты металла в зависимости от вида пластовой воды с добавлением ингибирующей композиции на основе концентрата отработанной СОЖ

Коррозионная среда	Дозировка ингибирующей композиции, г/дм ³	Средняя скорость коррозии, мм/год	Степень защиты, %
Пластовая вода от добычи девонской нефти	-	0,1788	-
Пластовая вода от добычи девонской нефти + ИК (концентрат отработанной СОЖ + 15 % Лапрол 302, рН = 9)	3,85	0,0555	69,0
Пластовая вода от добычи карбоновой нефти	-	0,2881	-
Пластовая вода от добычи карбоновой нефти + ИК (концентрат отработанной СОЖ + 15 % Лапрол 302, рН = 9)	3,85	0,0927	67,8

Из данных, приведенных в таблице 4, очевидно, что скорость коррозии стали 20 в пластовой воде от добычи нефти карбоновых отложений гораздо выше такого показателя для пластовой воды от добычи девонской нефти. Тем не менее, степень защиты от коррозии стальных пластинок сопоставима – 67,8 и 69,0 % соответственно.

Таким образом, проведенными экспериментами показана возможность использования концентрата от мембранного разделения отработанных СОЖ в качестве основы ингибирующих композиций для уменьшения коррозии трубопроводного оборудования, применяемого в процессах нефтедобычи для закачки пластовых вод в нефтяные горизонты.

Литература

1. N.M. Kocherginsky, C.L. Tan, W.F. Lu, *Journal of Membrane Science*, **220**, 1–2, 117-128 (2003).
2. W. Chen, J. Peng, Y. Su, L. Zheng, L. Wang, Z. Jiang, *Separation and Purification Technology*, **66**, 3, 591-597 (2009).
3. A. Ezzati, E. Gorouhi, T. Mohammadi, *Desalination*, **185**, 1–3, 371-382 (2005).
4. Q. Chang, J. Zhou, Y. Wang, J. Liang, X. Zhang, S. Cerneaux, X. Wang, Z. Zhu, Y. Dong, *Journal of Membrane Science*, **456**, 128-133 (2014).
4. M. Kukizaki, M. Goto, *Journal of Membrane Science*, **322**, 1, 196-203 (2008).
5. E. Gorouhi, M. Sadzadeh, T. Mohammadi, *Desalination*, **200**, 1–3, 319-321 (2006).

6. В.О. Дряхлов, И.Г. Шайхиев, Б.С. Бонев, И.Ш. Абдуллин, А.М. Гумеров, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **16**, 3, 148-150 (2013).
7. В.О. Дряхлов, М.Ю. Никитина, Т.И. Шайхиев, М.Ф. Галиханов, И.Г. Шайхиев, *Вода: химия и экология*, **11**(77), 98-102 (2014).
8. Л.В. Фетисов, И.Г. Шайхиев, А.В. Федотова, В.О. Дряхлов, *Вестник технол. ун-та*, **20**, 9, 152-156 (2017).
9. А.В. Федотова, И.Г. Шайхиев, В.О. Дряхлов, И.Р. Низамеев, И.Ш. Абдуллин, *Мембраны и мембранные технологии*, **7**, 1, 50-56 (2017).
10. Д.Д. Фазуллин, В.Г. Маврин, И.Г. Шайхиев, *Вестник технол. ун-та*, **18**, 15, 69-72 (2015).
11. Д.Д. Фазуллин, В.Г. Маврин, И.Г. Шайхиев, *Вестник технол. ун-та*, **18**, 18, 229-231 (2015).
12. Д.Д. Фазуллин, В.Г. Маврин, И.Г. Шайхиев, *Нефтехимия*, **57**, 4, 468-473 (2017).
13. Д.Д. Фазуллин, В.Г. Маврин, *Социально-экономические и технические системы: исследование, проектирование, оптимизация*, **4** (71), 35-44 (2016).
14. *Ингибиторы коррозии* [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.okorrozii.com/ingibitor-korrozii.html>.
15. Г.Ш. Сафина, В.О. Дряхлов, М.Ф. Галиханов, Т.И. Шайхиев, С.В. Фридланд, *Вестник технол. ун-та*, **18**, 14, 229-231 (2015).
16. ГОСТ 9.506-87. *Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности*, Издательство стандартов, М., 1988. 16 с.
17. Патент Российской Федерации 2254399 (2005).
18. Д.Д. Фазуллин, дисс. ... канд. техн. наук, Казань, КНИТУ, 2016. 150 с.

© Д. Д. Фазуллин – к.т.н., доц. каф. «Химия и экология» Челнинского института (филиал) К(П)ФУ; Р. З. Мусин – к.х.н., старший научный сотрудник ИОФХ КазНЦ РАН; Т. И. Шайхиев – асп. каф. инженерной экологии КНИТУ; В. О. Дряхлов – к.т.н., доцент той же кафедры; И. Г. Шайхиев – д.т.н., зав. каф. инженерной экологии КНИТУ, ildars@inbox.ru.

© D. D. Fazullin – PhD, associate Professor of the Department "Chemistry and ecology" of the Naberezhnye Chelny Institute (branch) of Kazan (Volga region) Federal University; R. Z. Musin – PhD, senior researcher, Institute of organic and physical chemistry of Kazan scientific center of RAS; T. I. Shaikhiev – postgraduate student of the Department of «Environmental engineering» of KNRTU; V. O. Dryakhlov – PhD, associate Professor of the Department of «Environmental engineering» of the same University; I. G. Shaikhiev – Ph.D, department chair of Engineering ecology of KNRTU, ildars@inbox.ru.