

УДК 628.312

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЭКСТРАКТОВ СТОЧНОЙ ВОДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ УЗЕНЬ

Е.М. Сүлеймен, Р.У.-Ж. Сабилов, М.Р. Сисенбаева, А.Д. Талипбеков

Методом хромато-масс-спектрометрии исследован состав летучих растворенных соединений экстракта сточной воды месторождения Узень. Установлено, что основными компонентами являются углеводороды. Следует отметить наличие в воде бензилхлорида (хлористый бензол) 1,3%, содержание которого строго регламентируется в нефти. Отмечается низкое содержание органических кислот (гексадекановая или пальмитиновая кислота). Также следует отметить наличие третичных N,N-диметилдодеканамин (С-12) до 2,3%, и N,N-диметилтридеканамин (С-13), которые являются составными компонентами ингибиторов коррозии. Наличие ксилола, мезитилена, 1,2,3-триметилбензола и 2,6-диметилнафталина указывает на возможное применение деэмульгатора типа Tretolite. Также обнаружено значительное количество сквалена, который является природным биомаркером нефтей.

Ключевые слова: месторождение Узень, сточная вода, хромато-масс-спектрометрия, компонентный состав, растворенные летучие органические соединения, парафины, ингибиторы коррозии, эмульгаторы, органические кислоты, хлорорганические соединения.

Нефтяные месторождения Узень и Карамандыбас расположены в степной части Южного Мангышлака и согласно административно-территориальному делению входят в состав Каракиянского района Мангистауской области Республики Казахстан.

Для вытеснения нефти и поддержания пластового давления на месторождениях осуществляется закачка пластовой (попутно добываемой) и морской воды (в данное время производится замена ее на воду с альбсеноманских скважин).

По мере разработки нефтяных месторождений количество добываемых вместе с нефтью пластовых вод увеличивается и на конечной стадии разработки может достигать 95–98%. Следствием некачественного надзора за закачкой является загрязнение пластов и низкий коэффициент нефтеотдачи. Засорение пласта обуславливается наличием в воде мелкодисперсных частиц, остатков нефтепро-

дуктов и механических примесей, которые в свою очередь вызывают коагуляцию пор, каналов и трещин. Из числа проблем месторождения следует добавить также повышенное солеобразование, коррозию промышленного оборудования и образование трудноразрушаемых эмульсий. Кроме этого, постоянное увеличение обводненности добываемой продукции привело к тому, что существующие установки подготовки воды не могут справиться с такими большими объемами продукции и не доводят воду до требуемого качества [1–2].

Вода для заполнения нефтяных пластов регулируется стандартом, в который в числе основных входят фильтрационные характеристики, содержание и размер частиц механических примесей и эмульгированной нефти, содержание растворенного кислорода, сероводорода, ионов железа [3].

Между тем часто не учитывается содержание органических веществ в пла-

стовых водах, которые по теоретическим данным играют важную роль в нефте- и газообразовании [4].

Следует отметить, что в зарубежной литературе отмечается, что наличие растворенных органических соединений (Water Soluble Organics (WSO) контролируется Законом о чистой воде (the Clean Water Act) [5]. В связи с этим мы впервые провели исследование количественного компонентного состава растворенных летучих соединений в сточной воде месторождения Узень.

Экспериментальная часть

Определение компонентного состава экстракта сточной воды проводили на газовом хроматографе Clarus-SQ 8 с масс-спектрометрическим детектором. Хроматографические условия: колонка капиллярная RestekRxi®-1 ms 0,25 мм x 30 м x 0,25 мкм; объем пробы – 1,0 мкл; газ-носитель – He; скорость газа-носителя – 1 мл/мин; деление потока – 1:25; t колонки – 45°C (2 мин), подъем – 1,5°C/мин до 200°C, далее 15°C/мин до 280°C, изотермический режим при 280°C в течение 10 мин; t испарителя – 280°C, масс-

спектрометрический детектор: t = 240°C, E1+ = 70 eV; время сканирования с 4 по 120 мин; режим сканирования ионов: 39–500 m/z. Процентное содержание компонентов вычисляли автоматически, исходя из площадей пиков общей хроматограммы ионов. Компоненты идентифицировали по масс-спектрам и временам удерживания, с использованием библиотеки NIST. Время удерживания компонентов пересчитывали относительно предельных углеводородов.

Для анализа использовали сточную воду месторождения Узень, отобранную на выходе УПСВ-1 перед НФС 7 ноября 2019 г. Воду в количестве 1 л последовательно экстрагировали трижды гексаном, затем этиловым эфиром уксусной кислоты и, наконец, дихлорметаном.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 представлены выходы экстрактов. Как видно из таблицы, наибольший выход получен при экстракции сточной воды гексаном. Расчеты показывают, что суточный выход экстрактов составляет ~300 т, а ежегодный – ~109 500 т.

Таблица 1. Компонентный состав сточной воды месторождения Узень

№	Растворитель	Выход экстракта, г	Выход экстракта, вес. %
1	Гексан	1,48	0,148
2	Этилацетат	0,29	0,029
3	Дихлорметан	0,21	0,021

Как видно из рис. 1–3 и табл. 2, состав экстракта сточной воды представлен следующими основными компонентами:

– при экстракции гексаном (приведены основные компоненты в порядке убывания): ксилол – 7,8%, додекан – 1,7% и пентадекан – 1,6%;

– при экстракции этилацетатом: бутиловый эфир уксусной кислоты – 13,2%, пентадекан – 2,9%, гексадекан – 2,7%, тетрадекан – 2,6%, гептадекан – 2,5%, три-

декан – 2,4%, пентакозан – 2,3%, гептакозан – 2,2%, гексакозан – 2,2%, октадекан – 2,1%, октакозан – 2,0%, тетракозан – 2,0%, геныкозан – 2,0%, нонадекан – 2,0% и додекан – 2,0%;

– при экстракции дихлорметаном: бутиловый эфир уксусной кислоты – 2,7%, N,N-диметил-1-додеканамин – 2,3%, пентакозан – 1,8%, гептадекан – 1,7%, гексадекан – 1,7% и пентадекан – 1,7%.

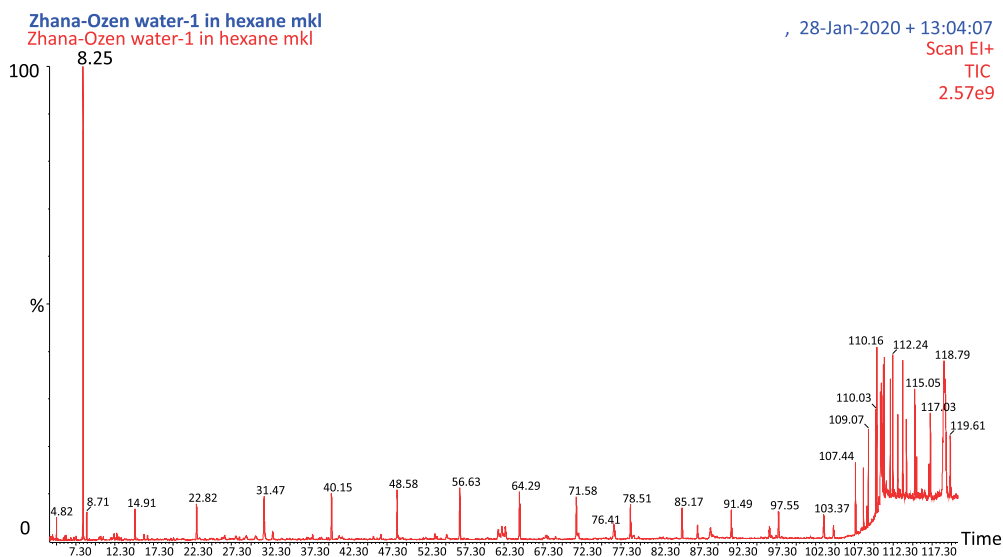


Рисунок 1. Хроматограмма компонентного состава экстракта сточной воды при экстракции гексаном

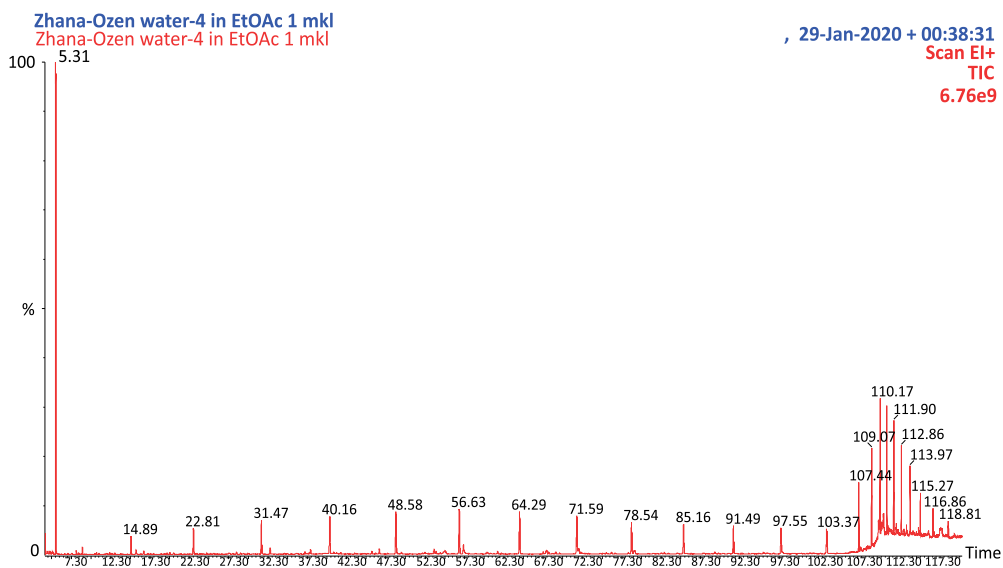


Рисунок 2. Хроматограмма компонентного состава экстракта сточной воды при экстракции этиловым эфиром уксусной кислоты

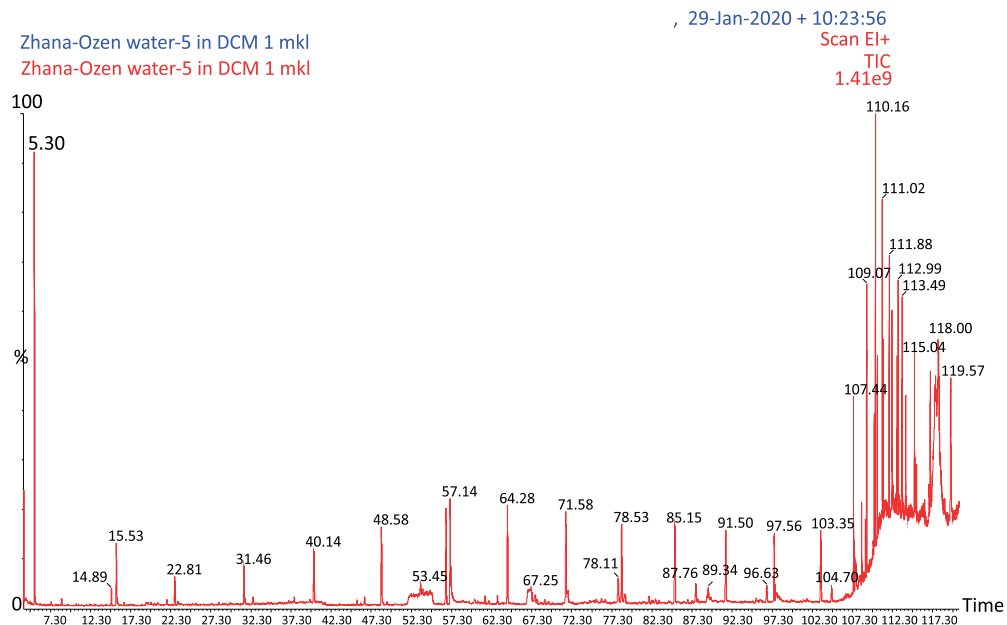


Рисунок 3. Хроматограмма компонентного состава экстракта сточной воды при экстракции дихлорметаном

Следует отметить наличие в воде бензилхлорида (хлористый бензол) 1,3%, или как минимум 13 ppm, который относится к хлорорганическим соединениям (обычно данное соединение применяется для разжижения нефти в скважинах), содержание которых строго регламентируется в нефти [6–8]. Так, согласно последнему Техническому регламенту Евразийского экономического союза «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию» (ТР ЕАЭС 045/2017) [9], содержание хлорорганических соединений не должно превышать 6 ppm, а использование их вообще исключается.

Соединение легко растворяется в лиофильных растворителях, в связи с чем можно сделать предположение о наличии этого соединения в нефти в концентрации

в пределах 13 ppm. Таким образом, необходимо дальнейшее исследование нефти на предмет нахождения в ней хлорорганических соединений.

Вопреки ожиданиям, отмечается низкое содержание органических кислот (гексадекановая или пальмитиновая кислота): при экстракции гексаном 0,7% и при экстракции дихлорметаном 0,5%. Наличие кислот в воде объясняется окислением нефти кислородсодержащими соединениями [10].

Также следует отметить наличие третичных N,N-диметилдодеканамина (C-12) до 2,3% при экстракции дихлорметаном и N,N-диметилтридеканамина (C-13), которые являются составными компонентами ингибиторов коррозии [11-12].

Таблица 2. Компонентный состав экстракта сточной воды месторождения Узень

RI _{calc}	Компоненты	Содержание, %		
		Гексан	EtOAc	DCM
800	Октан	0,3		
809	Бутилацетат*		13,2	2,7
876	n-Бутиловый эфир		0,1	
885	n-Ксилол**	7,8		
900	Нонан	0,5	0,3	
958	Мезитилен	0,1		
993	Декан	0,7	0,8	0,2
1009	1,2,3-Триметилбензол	0,2		
1010	Бензилхлорил ***		0,3	1,0
1015	2,6-Диметилнона	0,1	0,2	
1059	2-Метилдекан		0,1	
1091	4-Метилундецен		0,1	
1100	Ундекан	1,0	1,4	0,4
1103	Декагидро-2-метилнафтаден	0,1		
1158	2-Метилундекан		0,1	
1192	Додекан*	1,7	2,0	0,6
1205	2,6-Диметилундекан		0,4	0,1
1259	2-Метилдодекан		0,1	
1267	2,6,11-Триметилдодекан	0,2	0,3	0,1
1281	3-Метил-4-изопропилфенол	0,1		
1297	Тридекан*	1,4	2,4	1,0
1314	6-Метилтридекан		0,1	
1361	2-Метилтридекан	0,1	0,2	
1372	2,6,10-Триметилдодекан	0,2	0,3	0,2
1397	Тетрадекан*	1,5	2,6	1,3
1399	4,8-Диметилтридекан		0,1	
1399	2,6-Диметилнафталин	0,1		
1405	транс-Октагидро-2,2,4,4,7,7-гексаметил-1Н-индол	0,1	0,1	
1439	Декагидро-1,1,4а,5,6-пентаметилнафталин		0,1	
1452	2,6,10-Триметилтридекан	0,2	0,4	
1455	2-Метилтетрадекан		0,2	
1488	Пентадекан*	1,6	2,9	1,7
1494	N,N-Диметил-1-додеканамин****		0,9	2,3
1537	N,N-Диметил-1-тридеканамин****	0,1	0,2	0,1
1556	2-Метилпентадекан		0,2	0,2
1578	2,2,4-Триметил-1,3-пентадиола диизобутират			0,1
1597	Гексадекан*	1,5	2,7	1,7
1646	2,6,10-Триметилпентадекан	0,2	0,4	0,1
1651	1-Гептадекан		0,1	
1665	2-Метилгексадекан		0,1	
1703	Гептадекан*	1,4	2,5	1,7
1706	2,6,10,14-Тетраметилпентадекан	0,2	0,4	
1708	2,6,10-Триметилгексадекан	0,2	0,4	0,5

Продолжение таблицы 2

R _{calc}	Компоненты	Содержание, %		
		Гексан	EtOAc	DCM
1759	Ундецилциклогексан		0,1	
1768	2-Метилгептадекан		0,1	
1805	Октадекан*	1,1	2,1	1,4
1810	2,6,10,14-Тетраметилгексадекан	0,4		
1812	2-Метилоктадекан	0,1	0,1	0,2
1855	бис-(2-Метилпропиловый) эфир 1,2-бензолдикарбоновой кислоты			0,2
1902	Нонадекан*	1,1	2,0	1,5
1956	Пальмитиновая кислота)*****	0,7		0,5
1961	2-Метилнонадекан	0,3	0,1	
1968	Неидентифицированный 1			0,2
1995	Эйкозан	0,9	1,8	1,3
2091	2-Метилэйкозан	0,1	0,1	
2096	Генейкозан*		2,0	1,2
2101	Неидентифицированный 2			0,2
2194	Доказан	0,9	1,7	1,3
2336	2-Метилтрикозан	1,4	1,9	1,5
2346	Неидентифицированный 3		0,3	0,6
2361	Неидентифицированный 4		0,2	0,2
2367	Неидентифицированный 5			0,2
2390	бис-(2-Этилгексилловый) эфир гександиовой кислоты	0,3		0,3
2396	Тетракозан*	1,0	2,0	1,5
2502	Пентакозан*	1,5	2,3	1,8
2527	Диоктилфталат	0,1		0,9
2590	Гексакозан*	1,0	2,2	1,4
2634	Неидентифицированный 5	0,2		0,2
2683	Гептакозан*	1,1	2,2	
2724	бис-(2-Этилгексилловый) эфир 1,3-бензолдикарбоновой кислоты т с			0,4
2738	Эйкозилгептиловый эфир			0,2
2786	Октакозан*	1,0	2,0	1,0
2800	Сквален*****			1,4
2816	Неидентифицированный 6	0,2	0,3	
2879	Нонакозан	1,1	1,9	0,9
2908	Неидентифицированный 7		0,2	0,2
2984	Триакоктан	0,7	1,5	0,5
3026	Неидентифицированный 8	0,2		
3046	Неидентифицированный 9	0,3	0,3	0,3
3076	Гентриакоктан	0,6	1,1	0,3
3183	Дотриакоктан		0,8	0,3

* – компоненты, содержание которых превышает 2%;

** – компоненты, являющиеся типичными составляющими деэмульгаторов;

*** – хлорорганическое соединение;

**** – компоненты, являющиеся типичными составляющими ингибиторов коррозии;

***** – соединения, относящиеся к органическим кислотам;

***** – соединение, являющееся биомаркером, ценный компонент.

Наличие ксилола, мезитилена, 1,2,3-триметилбензола и 2,6-диметилнафталина указывает на возможное применение деэмульгатора типа Tretolite.

Также обнаружено значительное количество сквалена, который является природным биомаркером нефтей; ценный продукт в косметической промышленности и источник лекарственных препаратов [13–15].

Выводы

Таким образом, впервые методом хромато-масс-спектрометрии исследован компонентный состав экстрактов летучих растворенных органических соединений в сточной воде месторождения Узень. Установлено, что основными компонентами являются углеводороды.

Обнаружено наличие соединений, свидетельствующих о применении деэмульгаторов и ингибиторов коррозии, а также ценный компонент – сквален.

Обнаружено наличие в сточной воде

хлорорганическое соединение – хлорбензол. Необходимо исследование нефти на предмет нахождения в ней хлорорганических соединений. В дальнейшем необходимо и контроль химических реагентов на предмет нахождения ХОС в них.

Следует отметить, что до ноября 2019 года специальные исследования пластовых вод и нефтей месторождения Узень на наличие содержания бензилхлорида не проводились. Впервые такие работы осуществлены в пробах воды, отобранной 7 ноября 2019 года. По результатам анализа выявлено присутствие ХОС в количестве 13 ppm. Однако, в пробе нефти, отобранной в феврале 2020 года ХОС не обнаружены. Одной из причин обнаружения бензилхлорида, видимо, связано с использованием несертифицированных реагентов разжижения нефти. Учитывая неоднозначность полученных результатов, необходимо продолжение дальнейших исследований пластовой воды и нефти.

Список использованной литературы

1. Муллаев Б.Т., Абитова А.Ж., Саенко О.Б., Туркпенбаева Б.Ж. Месторождение Узень. Проблемы и решения, в двух томах, - Алматы, изд. Нур-Принт, 2016, 424 с.
2. Исходные данные и технические требования для выбора технологии подготовки пластовой воды для системы ППД на м/р Узень и Карамандыбас, Жанаозен, 2019.
3. Вода для заполнения нефтяных пластов. – СТ РК 1662-2007, 2007.
4. Альтовский М.Е., Быкова Е.Л., Кузнецова З.И., Швец В.М. Органические вещества и микрофлора подземных вод и их значение в процессах нефтегазообразования. – М, Гостоптехиздат, 1962, 295 с.
5. Hart P.R. (Baker Petrolite). Removal of Water Soluble Organics from Produced Brine without Formation of Scale. – International Symposium on Oilfield Chemistry, 5-7 February, Houston, Texas, 2003. SPE-80250-MS. (<https://doi.org/10.2118/80250-MS>).
6. Нефть. Метод определения хлорорганических соединений. – СТ РК 1529-2006, 2006.
7. Нефть сырая. Методы определения содержания органических хлоридов. – СТБ 1558-2005, 2005.
8. Нефть. Методы определения хлорорганических соединений. – ГОСТ Р 52247-2004, 2004.
9. О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию. – Технический регламент Евразийского экономического союза, ТР ЕАЭС 045/2017.
10. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. – М, Химия, 1977, 352 с.
11. Хайдарова Г.Р. Ингибиторы коррозии для защиты нефтепромыслового оборудования. – Современные проблемы науки и образования, 2014, № 6.

12. Samman N., Ignasiak T., Chen C.-J., Strausz O. P., Montgomery D. S. Squalene in Petroleum Asphaltenes. – Science, 1981, vol. 213, p. 1381-1383.

13. Huang Z.-R., Lin Y.-K., Fang J.-Y. Biological and Pharmacological Activities of Squalene and Related Compounds: Potential Uses in Cosmetic Dermatology. – Molecules, 2009, 14, p. 540-554.

14. Lozano-Grande M.A., Gorinstein Sh., Espitia-Rangel E., Davila-Ortiz G., Martinez-Ayala A.L. Plant Sources, Extraction Methods, and Uses of Squalene. – Hindawi, International Journal of Agronomy, 2018, article ID 1829160, p. 13.

ӨЗЕҢ КЕН ОРНЫНЫҢ АҒЫМДЫ СУДЫҢ ЕРІТІЛГЕН ОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАРДЫҢ КОМПОНЕНТТІК ҚҰРАМЫ

Е.М. Сүлеймен, Р.У.-Ж. Сабиров, М.Р. Сисенбаева, Ә.Д. Тәліпбеков

Түйіндеме

Хромато-масс-спектрометрия әдісімен Өзен кен орнындағы ағынды сулардың сығындыларынан ұшпалы органикалық еріген қосылыстарының құрамы зерттелді. Негізгі компоненттері көмірсутектер екендігі анықталды. Судағы бензилхлоридтің (бензол хлориді) мөлшері 1,3% анықталды, ал оның мөлшері мұнайда қатаң реттеледі. Органикалық қышқылдардың (пальмитин қышқылы) мөлшері төмен екені байқалады. Сонымен қатар, коррозия ингибиторларының құрамдас бөлігі болып табылатын N, N-диметилдодеканаминінің (C-12) мөлшері 2,3% дейін болғаны және N, N-диметилтридеканаминмен (C-13) болатындығын атап өткен жөн. Ксилол, мезитилен, 1,2,3-триметилбензол және 2,6-диметилнафталеннің болуы TRETOLITE типті демульгатордың қолданылғанының мүмкін екенін көрсетеді. Мұнайдың табиғи биомаркері болып табылатын скваленнің айтарлықтай мөлшері табылды.

Түйін сөздер: Өзен мұнай кен орны, ағынды су, хромато-масс-спектрометрия, компоненттік құрамы, ерітілген ұшатын органикалық қосылыстар, парафиндер, коррозия ингибиторлары, эмульгаторлар, органикалық қышқылдар, хлорорганикалық қосылыстар.

COMPONENT COMPOSITION OF DISSOLVED ORGANIC COMPOUNDS OF SEWAGE WATER OF UZEN' OILFIELD

Ye.M. Suleimen, R.U.-Zh. Sabirov, M.R. Sissenbayeva, A.D. Talipbekov

Abstract

The composition of extracts of volatile dissolved organic compounds of the wastewater of the Ozen oilfield was studied by chromatography-mass spectrometry (GC/MS). It has been established that the main components are hydrocarbons. It should be noted the presence in the water of benzyl chloride (benzene chloride) - 1.3%, the content of which is strictly regulated in oil. A low content of organic acids (palmitic acid) is observed. It should also be noted the presence of tertiary N, N-dimethyldodecanamine (C-12) up to 2.3% and N, N-dimethyltridecanamine (C-13), which are components of corrosion inhibitors. The presence of xylene, mesitylene, 1,2,3-trimethylbenzene and 2,6-dimethylnaphthalene indicates the possible use of the demulsifier type Tretolite. A significant amount of squalene, which is a natural biomarker of oils has also been discovered.

Key words: Ozen oilfield, waste water, gas chromatography-mass spectrometry, component composition, dissolved volatile organic compounds, paraffins, corrosion inhibitors, emulsifiers, organic acids, organochlorine compounds.

Информация об авторах

Сүлеймен Ерлан Мэлсұлы – канд. хим. наук, PhD, эксперт департамента инженерного проектирования ТОО «КМГ Инжиниринг», директор института прикладной химии Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева, *Ye.Suleimen@niikmg.kz, suleimen_em@enu.kz*;

Сабиров Ренатжан Урал-Жанович – ведущий инженер департамента инженерного проектирования ТОО «КМГ Инжиниринг», *R.Sabirov@niikmg.kz*;

Сисенбаева Марзия Равильевна – директор департамента анализа флюидов и промышленной химии филиала ТОО «КМГ Инжиниринг» «КазНИПИмұнайгаз», *Sisenbaeva_M@kaznipi.kz*;

Талипбеков Абильсеит Дурмаханович – директор департамента инженерного проектирования ТОО «КМГ Инжиниринг», *A.Talipbekov@niikmg.kz*.