



ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВАХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССАХ ДОБЫЧИ, ПОДГОТОВКИ И ТРАНСПОРТИРОВКИ НЕФТИ

ФРОЛОВА
Анастасия Вячеславовна
Директор ООО
«ГЦСС Нефтепромхим»



ЛЕСТЕВ Антон Евгеньевич
Заместитель директора по научной работе
ООО «ГЦСС Нефтепромхим», к.и.н.,
+7 (987) 411-41-00, lestev@gcssnph.ru

Согласно требованиям введенного в 2019 году Технического регламента «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию», при производстве и транспортировке нефти не допускается применение агентов, содержащих хлороорганические соединения (ХОС). Это делает актуальным определение содержания ХОС в промышленно выпускаемых химических реактивах.

В рамках исследования, проведенного специалистами ООО «ГЦСС Нефтепромхим», были проанализированы 14 растворителей различной степени чистоты. В шести из них были обнаружены ХОС. В одном из растворителей была проведена идентификация обнаруженных ХОС специальными методами.

По итогам исследования был сделан вывод о принципиальной возможности наличия ХОС в химических реактивах класса «чистый» («ч.»), «чистый для анализа» («ч.д.а.») и «химически чистый» («х.ч.»). На основе полученных результатов были подготовлены необходимые практические рекомендации для производителей и потребителей химреактивов.

ХОС представляют собой группу галогенорганических загрязнителей нефти, приводящих к коррозионным разрушениям оборудования нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) и пассивации катализаторов риформинга нефти. ХОС сложно удаляются из нефти при ее подготовке. Опасность ХОС обусловлена их разложением в процессах нефтепереработки с образованием хлороводорода – активного коррозионного агента.

1 июля 2019 года вступил в действие технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию» ТР ЕАЭС 045/2017, в котором прописано требование о недопустимости применения при изготовлении (производстве) и транспортировке нефти химических реагентов, содержащих ХОС [1]. Выход технического регламента поставил перед нефтедобывающими компаниями целый ряд научных вопросов, связанных с поиском причин попадания и образования ХОС [2, с. 63], разработкой точных методов определения ХОС и процедур недопущения химических продуктов, содержащих ХОС.

Формулировки технического регламента охватывают широкий спектр производственных процессов, в которых применяются химические реагенты.

На любом производстве, как правило, есть лаборатория, осуществляющая контроль качества конечной продукции, и есть лаборатории, выполняющие входной контроль нефтепромышленных химических реагентов, применяемых в процессах добычи, подготовки и транспортировки нефти.

Во всех химических лабораториях закупаемые реактивы используются для самых разных целей: от непосредственного использования при проведении анализов в качестве растворителей до мытья посуды.

Таким образом, закупаемые химические реактивы также участвуют в производственных процессах по изготовлению (производству) и транспортировке нефти, и на них также должно распространяться требование технического регламента.

Это делает актуальными определение содержания ХОС в промышленно выпускаемых химических реактивах и оценку необходимости контроля ХОС при закупках химреактивов нефтяными компаниями.

МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве основного метода оценки содержания ХОС в химических реактивах выбраны рентгенофлуоресцентная спектроскопия и аттестованная методика измерений [3]. В качестве дополнительного метода для идентификации ХОС в изооктане использовался метод газовой хроматографии.

Объектами исследования стали 14 растворителей разных степеней чистоты:

- «Н-Гептан», «ч.», Россия;
- «Изооктан эталонный», Германия, первая партия;
- «Изооктан эталонный», Германия, вторая партия;
- «Петролейный эфир 40/70», Россия;
- «Петролейный эфир 70-100», «х.ч.», Россия;
- «Бутанол-1», «ч.», Россия;
- «Толуол», «ч.д.а.», Россия;
- «Н-Гексан», «ч.д.а.» производитель №1, Россия;
- «Циклогексан», «ч.д.а.», Россия;
- «Н-Ксилол» (орто-ксилол), Россия;
- «Н-Гексан», «ч.д.а.» производитель №2, Россия;
- «Параксилол», Россия;
- «Бензол», Россия;
- «Изооктан для ВЭЖХ» «о.с.ч.», Россия.

Данные растворители применяются практически в каждой аналитической лаборатории, кроме того, производители нефтепромышленных химреактивов также используют растворители класса «ч.», «х.ч.», «ч.д.а.» в составе своих рецептур.

Во избежание конфликта интересов с производителями и поставщиками анализируемых химических реактивов в настоящей статье не раскрываются наименования производителей, поставщиков и нормативной документации.

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ

Отобранные химические реактивы были поочередно проанализированы на содержание органического



МИРОНОВА
Екатерина Владимировна
Ведущий инженер
ООО «ГЦСС
Нефтепромхим», к.х.н.



РИЗВАНОВА
Гузель Даниловна
Ведущий инженер
ООО «ГЦСС
Нефтепромхим»



БОГОМОЛОВ
Павел Андреевич
Химик ООО «ГЦСС
Нефтепромхим»

хлора на приборе Спектроскан CLSW методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии.

Согласно инструкции к прибору суть данного метода заключается в последовательном выделении кристаллом-анализатором прибора характеристической линии флуоресцентного излучения хлора, фонового излучения исследуемого образца, возбуждаемого излучением рентгеновской трубки, регистрации интенсивности характеристической линии и фона и пересчета их в массовую долю хлора. Посредством данного метода были определены массовые доли органического хлора в химических реактивах (табл. 1).

Из результатов анализа установлено, что растворители «Н-Гептан» («ч.», Россия), «Изооктан» (эталонный, Германия, первая и вторая партии), «Н-Гексан» («ч.д.а.» первая и вторая партии, Россия), Бензол («х.ч.», Россия) содержат ХОС.

Также видно, что ХОС содержатся в растворителях вне зависимости от степени их чистоты. Так, ХОС были обнаружены в химреактивах класса «ч.», «ч.д.а» и

«х.ч.». Таким образом, данные обозначения не могут служить гарантией отсутствия ХОС в химреактивах, несмотря на заверения производителей.

Для идентификации обнаруженных ХОС был выбран «Изооктан эталонный», Германия, который был проанализирован на газовом хроматографе с детектором электронного захвата. Хроматографический метод анализа основан на том, что по каждому индивидуальному ХОС строится градуировочный график зависимости аналитического сигнала (площадь пика) от массовой концентрации растворов ХОС, приготовленных из стандартных образцов.

В образце «Изооктана эталонного» немецкого производства первой партии были обнаружены тетрахлоэтилен и дихлорметан (табл. 2).

Для расчета массовой доли органического хлора, нормируемого для нефти в ГОСТ Р 51858 [4] и ТР ЕА-ЭС 045/2017, используется расчетная методика, поскольку хроматографический метод основан на определении целого ХОС, в состав которого входит угле-

Таблица 1

Результаты определения массовой доли органического хлора в химических реактивах – растворителях

№ образца	Растворитель	Массовая доля органического хлора, млн ⁻¹ (ppm)
1	Н-Гептан, «ч.», Россия	25
2	Изооктан эталонный, Германия, 1 партия	1,8
3	Изооктан эталонный, Германия, 2 партия	7,9
4	Петролейный эфир 40/70, Россия	0
5	Петролейный эфир 70-100, «х.ч.», Россия	0
6	Бутанол-1, «ч.», Россия	0
7	Толуол, «ч.д.а.», Россия	0
8	Н-Гексан, «ч.д.а.» 1 производитель, Россия	9,5
9	Циклогексан, «ч.д.а.», Россия	0
10	Н-Ксилол (орто-ксилол), Россия	0
11	Н-Гексан, «ч.д.а.» 2 производитель, Россия	1,9
12	Параксилол, Россия	0
13	Бензол, «х.ч.», Россия	23,1
14	Изооктан для ВЭЖХ «о.с.ч.», Россия	0

Таблица 2

Результат идентификации ХОС в «Изооктане эталонном»		
Растворитель	Массовая доля идентифицированных ХОС, млн ⁻¹ (ppm)	Массовая доля органического хлора, млн ⁻¹ (ppm)
Изооктан эталонный, Германия	Тетрахлорэтилен – 0,19 Дихлорметан – 2,2	1,987

водородная часть, связанная с хлором. Для этого определяется молекулярная формула идентифицированных соединений: тетрахлорэтилен – C₂Cl₄, дихлорметан – CH₂Cl₂.

Молекулярная масса тетрахлорэтилена составляет (12×2+35,5×4) 166 г/моль. Поскольку в 166 г тетрахлорэтилена содержится 142 г хлора, то коэффициент перевода данного ХОС на органически связанный хлор $k = 142 : 166 = 0,85$. Тогда содержание органически связанного хлора составит 0,19 ppm $0,85 = 0,161$ ppm.

Молекулярная масса дихлорметана составляет (12+1×2+35,5×2) 85 (г/моль). Поскольку в 85 г дихлорметана содержится 71 г хлора, то коэффициент перевода данного ХОС на органически связанный хлор $k = 71 : 85 = 0,83$. Тогда содержание органически связанного хлора составит 2,2 ppm $0,83 = 1,826$ ppm.

Суммарная массовая доля органического хлора, определенная хроматографическим методом, составляет 1,826 + 0,161 = 1,987 ppm.

Данные о содержании органически связанного хлора в образце «Изооктана эталонного», полученные методами рентгенофлуоресцентной спектрометрии и газовой хроматографии, сопоставимы между собой, а разница между результатами не превышает допустимого предела расхождений между параллельными измерениями каждого из методов.

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

Таким образом, результаты исследования показали принципиальную возможность наличия ХОС в составе химических реактивов разной степени чистоты. Из проверенных четырнадцати химических реактивов, шесть оказались загрязнены ХОС, что составляет 42,8%.

Применение и использование химических реактивов в нефтяной отрасли без предварительных анализов на содержание ХОС может привести к серьезным технологическим проблемам и финансовым издержкам как для нефтяных компаний [5, с. 40], так и для производителей нефтепромышленной химии, связанным с загрязнением нефти ХОС и соответствующими штрафными санкциями.

Другая проблема заключается в возможности получения недостоверных данных о содержании ХОС

при использовании непроверенных химических реактивов или даже посуды (бутылок) из-под них. Известно, что отобранные пробы технологических жидкостей зачастую разливают в бутылки из-под гексана, толуола или изооктана. При этом остаточное содержание ХОС в плохо промытой бутылке может показать наличие ХОС в образце пробы, даже если ХОС в ней отсутствуют.

По результатам проведенных исследований нефтяным компаниям и производителям нефтепромышленной химии рекомендуется осуществлять входной контроль химических реактивов по параметру «массовая доля ХОС», а также включать в техническую и квалификационную часть тендерной документации требование о недопустимости содержания ХОС в поставляемых химических реактивах.

Производителям и поставщикам химических реактивов перед поставкой своей продукции нефтяным компаниям и производителям нефтепромышленной химии рекомендуется осуществлять контроль качества по параметру «массовая доля ХОС». ♦

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ТР ЕАЭС 045/2017. Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию» // ТЕХЭКСПЕРТ [Электронный ресурс]. URL: <http://docs.cntd.ru/document/556173489>
2. Образование легколетучих хлорорганических соединений при первичной перегонке нефти в результате разложения химических реагентов, содержащих соли четвертичных аммониевых соединений /А.В. Синев, Т.В. Девяшин, А.М. Кунакова, Л.Р. Сайфудинова, Ф.Г. Усманова, А.Н. Крикун, А.Е. Лестев // ПРОНЕФТЬ. Профессионально о нефти. 2019. №4(14). С. 63-69.
3. СТО 34658018-002-2020. Определение содержания органических хлоридов (ОХ) в нефтепромышленных химреактивах, нефти, нефтепродуктах и нефтепромышленных жидкостях методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии. – Казань: ООО «ГЦСС Нефтепромхим», 2020. 23 с.
4. ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия.
5. Крикун Н.Г. Проблемы применения химпродуктов в нефтяной отрасли России // ТехНАДЗОР. 2012. № 8(69). С. 40-41.