

3. Гузеев В.В. Структура и свойства наполненного поливинилхлорида / В.В. Гузеев. – СПб.: Научные основы и технологии, 2012. – 284 с.

4. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ / Под ред. Ф. Гроссмана. 2-е издание. Пер. с англ. под ред. В.В. Гузеева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 608 с.

АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ХЛОРИДОВ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВАХ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ЦЕЛЯХ НЕДОПУЩЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ НЕФТИ

А.Е. Лестев^{1,2}, А.В. Фролова¹, П.А. Богомолов^{1,2}, Я.В. Ившин², Ж.В. Межевич²

¹ ООО «ГЦСС Нефтепромхим»,

² Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ),
г. Казань

Аннотация. В исследовании рассматривается апробация кулонометрического метода для определения содержания органических хлоридов в промышленно выпускаемых химических реактивах с целью недопущения загрязнения нефти и связанных с этим последствий для экологии. Проанализировано семь растворителей различной степени чистоты на содержание хлорорганических соединений, обнаружены растворители, загрязненные ХОС. Актуальность исследования определяется новыми требованиями технического регламента ТР ЕАЭС 045/2017, устанавливающими требования к отсутствию хлорорганических соединений в химреактивах, применяемых в процессах добычи и транспорта нефти. Для реализации контроля по установленному требованию необходимо провести апробацию методов и разработку методик измерений ХОС в различных химреактивах. Исследование проводилось на новой модификации кулонометра, обеспечивающего реализацию метода сжигания пробы с последующим кулонометрическим титрованием ионов хлора ионами серебра с образованием слабо растворимого хлорида серебра. Пробоподготовка для отделения органических хлоридов от неорганических осуществлена по способу патента РФ 2713166. По итогам исследования сделан вывод о принципиальной возможности наличия ХОС в химических реактивах класса «чистый», «чистый для анализа» и «химически чистый». Даны практические рекомендации для производителей химреактивов и их потребителей – нефтяных компаний и производителей нефтепромысловой химии в части контроля качества и входного контроля химических реактивов.

Ключевые слова: органические хлориды, хлорорганические соединения, определение ХОС, химические реактивы, безопасность нефтяной отрасли, загрязнение нефти, ХОС в растворителях, кулонометрический метод.

Хлорорганические соединения (ХОС) являются загрязнителями нефти, содержание которых контролируется на уровне миллионных долей (ppm). В соответствии с Техническим регламентом Евразийского экономического союза «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию» ТР ЕАЭС 045/2017 максимально допустимое содержание органических хлоридов во фракции нефти, выкипающей до 204 °С, не должно превышать 6 млн⁻¹, что при учете процента отгона в пересчете на нефть

составляет около 1 ppm. ТР ЕАЭС 045/2017 также вводит требование о недопустимости применения при изготовлении (производстве) и транспортировке нефти химических реагентов, содержащих хлорорганические соединения [1], т.к. именно применение различных химпродуктов является одним из источников привнесения ХОС в нефть. Даже незначительное содержание ХОС в нефти приводят к коррозионным разрушениям оборудования нефтеперерабатывающих заводов и пассивации катализаторов риформинга нефти. ХОС характеризуются сложностью удаления их из нефти при её подготовке. Опасность ХОС обусловлена их разложением в процессах нефтепереработки с образованием хлороводорода – активного коррозионного агента. Вследствие развития коррозионных процессов возможно возникновение аварийных ситуаций, в том числе приводящих к разливу нефти и нефтепродуктов, возникновению пожаров и других негативных последствий для экологии. В этой связи важным представляется контроль содержания ХОС в химпродуктах, поиск причин попадания, образования ХОС [2, с. 63], разработка точных методов определения ХОС и процедур недопущения химпродуктов, содержащих ХОС. Кроме того, загрязнение нефтепромысловых химреагентов и химреактивов для лабораторий нефтедобывающих компаний хлорорганическими соединениями приводит к невозможности их применения в процессах добычи, транспортировки и переработки нефти, что, в свою очередь, приводит к необходимости их утилизации.

Химические реактивы закупаются для лабораторий входного контроля, производственных лабораторий и научных центров нефтедобывающих компаний. Их используют для самых разных целей: от непосредственного применения 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, что подводит их под требование технического регламента ТР ЕАЭС 045/2017.

Цель настоящей статьи заключалась в анализе содержания органических хлоридов кулонометрическим методом для недопущения применения загрязненных химреактивов в производственных процессах добычи и транспортировки нефти. Запрещение применения химических продуктов, содержащих органические хлориды ставит вопрос о необходимости разработки и апробации методов определения общего содержания ХОС.

Для проведения анализа содержания ХОС в химреагентах необходимо подобрать соответствующее оборудование и разработать методику определения, включающую процедуру пробоподготовки [3].

Методика эксперимента.

Анализ проводили с помощью широкодиапазонного кулометра Multi EA 5100 фирмы Analytik Jena, обеспечивающего анализ ионов хлора путем титрования ионами серебра. Первичная апробация прибора произведена на химических реактивах – растворителях разной степени чистоты.

В качестве основного метода исследования химических реактивов на содержание ХОС был выбран метод сжигания пробы и последующего микрокулонометрического титрования, заключающийся в следующих этапах: 1) химический реактив загружается в автоматический податчик пробы прибора, который вводит пробу в поток инертного газа при температуре 1000-1100°C, где происходит пиролиз пробы, после чего проба сжигается в кислороде; 2) органически связанный хлор (хлор, связанный ковалентной связью с углеводородным радикалом, синоним хлорорганического соединения) разлагается под действием температуры и переводится в неорганическое соединение (хлороводород), которое затем попадает из камеры сгорания по трубке в ячейку для титрования; 3) ионы хлора в ячейке титрования взаимодействуют с ионами серебра, которые восстанавливаются микрокулонометрическим титрованием.

Метод кулонометрического титрования основывается на свойстве растворения ионов серебра в электролите при прохождении тока через серебряный анод к платиновому катоду. В качестве анода используется серебро, т.к. ионы серебра при взаимодействии с ионами хлора дают труднорастворимую соль, выпадающую в осадок. Это явление описывается законом Фарадея, в соответствии с которым масса вещества, растворенного при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональна электрохимическому эквиваленту вещества.

$$m = \frac{Q}{F} \times \frac{M}{n} \quad (1)$$

где Q – количество электричества (Кл), необходимое для растворения на электроде m граммов вещества с молярной массой эквивалента, равной M / n (M – молярная масса вещества; n – число электронов, участвующих в электродной реакции).

Принцип работы прибора заключается в том, что после сжигания пробы хлороводород (а также бромоводород и йодоводород), содержащийся в осушенном потоке газовой пробы, поглощается раствором электролита. Подаваемые ионы хлора титруются электролитическим способом созданными ионами серебра с образованием слабо растворимого хлорида серебра. Титрование происходит в уксусной кислоте, чтобы по возможности получить полную реакцию AgCl (снижение ионного произведения AgCl).



Таким образом, содержание хлора рассчитывается по количеству электричества, израсходованного на растворение серебра. В качестве катода используется платина из-за её инертности. На поверхности платинового катода происходит реакция восстановления водорода.



Титрование до конечной точки выполняется вместе с потенциометрической индикацией сенсорным электродом на ионы серебра.

Объекты исследования.

В качестве объектов для исследования были отобраны различные растворители разных степеней чистоты российского производства, проанализированные в рамках проведения входного контроля. Во избежание конфликта интересов с производителями и поставщиками анализируемых химических реактивов в настоящей статье не раскрываются наименования производителей, поставщиков и нормативной документации. Данные растворители применяются практически в каждой аналитической лаборатории, кроме того производители нефтепромысловых химреагентов также используют растворители класса «ч.», «х.ч.», «ч.д.а.» в составе своих рецептов.

Полученные результаты и их обсуждение.

Отобранные химические реактивы были поочередно проанализированы на содержание органического хлора на приборе Multi EA 5100 методом микрокулонометрического титрования (табл.1).

Таблица 1

Результаты определения массовой доли соединений хлора в химических реактивах – растворителях отечественного производства

№ образца	Растворитель	Массовая доля органического хлора, млн ⁻¹ (ppm)
1	<i>n</i> -гептан, «ч»,	27,2
2	Петролейный эфир 40/70,	0,56
3	Петролейный эфир 70-100, «х.ч.»,	0,375
4	Бутанол-1, «ч»,	0,274
5	Толуол, «ч.д.а»,	0,22
6	<i>n</i> -гексан, «ч.д.а.»	11,11
7	Циклогексан, «ч.д.а.»,	0,73

Из результатов анализа видно, что растворители содержат в своем составе соединения хлора. Наибольшее содержание соединений хлора отмечено в *n*-гептане и *n*-гексане.

Для подтверждения того, что обнаруженные соединения хлора являются органическими, была произведена пробоподготовка по патенту 2713166 [3] для отделения хлорорганических соединений от неорганических соединений хлора. Пробы были повторно проанализированы (табл. 2).

Таблица 2

Результаты повторного определения массовой доли органического хлора в химических реактивах – растворителях

№ образца	Растворитель	Массовая доля органического хлора, млн ⁻¹ (ppm)
1	<i>n</i> -гептан, «ч», Россия	27,0
2	<i>n</i> -гексан, «ч.д.а.» 1 производитель, Россия	11,08

Таким образом, показано, что обнаруженный хлор в растворителях является органическим. Также видно, что хлорорганические соединения содержатся в растворителях вне зависимости от их степени чистоты. ХОС обнаружены в химреактивах класса «чистый», «чистый для анализа» и «химически чистый». Таким образом, данные обозначения не являются гарантией отсутствия хлорорганических соединений в химреактивах, несмотря на любые заверения производителей о невозможности их наличия.

Выводы

Результаты исследования показали принципиальную возможность содержания хлорорганических соединений в составе химических реактивов разной степени чистоты.

Применение и использование химических реактивов в нефтяной отрасли без предварительных испытаний на содержание хлорорганических соединений может привести к серьезным технологическим проблемам и финансовым издержкам, как для нефтяной компании [4, с. 40], так и для производителей нефтепромысловой химии, связанным с загрязнением нефти хлорорганическими соединениями и соответствующими штрафными санкциями. Попадание загрязненной органическими хлоридами нефти на переработку может привести к коррозионным разрушениям оборудования и аварийным ситуациям, потенциально опасным для экологии.

Возможно получение недостоверных результатов по содержанию хлорорганических соединений при использовании непроверенных химических реактивов или даже посуды из-под них. 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 пробе, даже если в ней ХОС отсутствуют.

По результатам проведенных исследований рекомендуется:

- нефтяным компаниям и производителям нефтепромысловой химии осуществлять входной контроль химических реактивов по параметру «массовая доля хлорорганических соединений»;
- нефтяным компаниям и производителям нефтепромысловой химии включать в техническую и квалификационную часть тендерной документации требование о недопустимости содержания хлорорганических соединений в поставляемых химических реактивах;
- производителям и поставщикам химических реактивов перед поставкой своей продукции нефтяным компаниям и производителям нефтепромысловой химии осуществлять контроль качества по параметру «массовая доля хлорорганических соединений».

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. Синёв А.В. Образование легколетучих хлорорганических соединений при первичной перегонке нефти в результате разложения химических реагентов, содержащих соли четвертичных аммониевых соединений / А.В. Синёв, Т.В. Девяшин, А.М. Кунакова, Л.Р. Сайфутдинова, Ф.Г. Усманова, А.Н. Крикун, А.Е. Лестев // ПРОНЕФТЬ. Профессионально о нефти. – 2019. – №4(14). – С. 63-69.

3. Пат. 2713166 Российская Федерация, МПК7 G01N 30/06 (2006.01). Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора / А.Е. Лестев, А.В. Фролова, Г.Д. Ризванова; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «ГЦСС Нефтепромхим». – № 2019123129; заявл. 22.07.2019, Бюл. № 4. – 15 с.: ил.

4. Крикун Н.Г. Проблемы применения химпродуктов в нефтяной отрасли России / Н.Г. Крикун // ТехНАДЗОР. – 2012. – № 8(69). – С. 40-41.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ КАДМИЯ И НИКЕЛЯ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Р.Д. Тангалычев¹, Н.Б. Березин², Ж.В. Межевич²,
С.В. Бузов², С.Р. Темников²

¹ Московский политехнический университет,
г. Москва

² Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань

Аннотация. Комплексный подход к решению проблемы экологической безопасности, как на стадии производства, так и при утилизации, отслужившей свой срок продукции является актуальной задачей.

Извлечение ценных металлов из химических источников тока позволяет не только решить проблему их утилизации, но и предотвратить загрязнение окружающей среды. Особое значение такой подход приобретает в случае наличия в химических источниках тока токсичных металлов, таких, как кадмия. Кадмий, как известно, обладает общетоксическим, мутагенным и тератогенным воздействием на живые организмы. Никель способен вызывать аллергические реакции и оказывать общетоксическое действие. По некоторым данным никель обладает канцерогенным и мутагенным действием.

Целью работы является получение данных по извлечению и разделению кадмия и никеля при утилизации химических источников тока методом жидкостной экстракции.

В работе получены данные по разделению, извлечению кадмия и никеля из Ni–Cd химических источников тока (ХИТ) с использованием водной двухфазной экстракционной системы, состоящей из полиэтиленгликоля (ПЭО-1500), фазообразующей соли Na₂SO₄ и воды. Исследовано экстракционное поведение металлов и их разделение в нижнюю и верхнюю фазу с помощью экстрагента – йодида калия. Максимальное извлечение Cd 99 % и Ni - 89 % достигается при выщелачивании аккумуляторов с помощью HCl при следующих условиях: концентрация KI – 3 г/л, коэффициент разбавления раствора ХИТ-35. Метод жидкостной экстракции, применяемый в данной работе, показал свою эффективность для разделения рассматриваемых металлов и имеет преимущество в аспекте экологической безопасности.

Тульский государственный университет
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева
Тульское отделение Российского химического общества им. Д.И. Менделеева
ТООО Научно-технический центр
ООО «ТУЛЬСКИЙ ДНТ»

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИИ

ДОКЛАДЫ
XXV МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

25 декабря 2020 года

Тула
«Иновационные технологии»
2020

УДК 504.75
ББК 91.9

Современные проблемы экологии: доклады XXV междунар. науч.-практич. конференции под общ. ред. В.М. Панарина. – Тула: Инновационные технологии, 2020. – 209 с.

Сборник содержит материалы по проблемам состояния и оценки экологической ситуации, рационального природопользования, экологически чистых химических технологий, очистке газовых выбросов в атмосферу, применению новых методов очистки, утилизации промышленных и бытовых отходов жизнедеятельности людей, вопросам радиологической безопасности, путям и методам решения других вопросов экологии.

Выделены приоритетные направления природопользования: экономика, право, образование, а также перспективы устойчивого развития: взаимодействие органов власти, общества и бизнеса в решении экологических проблем. Даны решения некоторых практических задач охраны окружающей среды.

Материалы предназначены для научных сотрудников, преподавателей высших учебных заведений, аспирантов, студентов и специалистов, занимающихся проблемами экологии и медицины.

Редакционная коллегия:

Академик РАН С.М. Алдошин, Академик РАН В.П. Мешалкин, д.т.н., проф. В.М. Панарин, д.т.н. А.А. Маслова, д.м.н. проф. М.Э. Соколов, к.т.н. Е.И. Вакунин, к.т.н. А.Е. Коряков, В.М. Михайловский, А.П. Метелкин.

Техническая редакция Жукова Н.Н., Путилина Л.П.

ISBN 978-5-6045071-1-7

© Авторы докладов, 2020

© Издательство «Инновационные технологии»,
2020

СОДЕРЖАНИЕ

РАЦИОНАЛЬНОЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

Панарин В.М., Маслова А.А., Савинкова С.А. Автоматизированная система непрерывного контроля выбросов и сбросов загрязняющих веществ предприятий в атмосферу и водные объекты.....	3
Панарин В.М., Маслова А.А., Савинкова С.А. Отечественный и зарубежный опыт в разработке систем контроля промышленных выбросов.....	5
Адыева Н.А., Галимова Н.Я. Использование отходов лесопромышленного комплекса в производстве композиционных материалов.....	10
Адыева Н.А., Галимова Н.Я. Использование отходов литейного производства в производстве композиционных материалов на основе поливинилхлорида.....	12
Лестев А.Е., Фролова А.В., Богомоллов П.А., Ившин Я.В., Межевич Ж.В. Анализ содержания органических хлоридов в химических реактивах кулонометрическим методом в целях недопущения загрязнения нефти.....	15
Тангалычев Р.Д., Березин Н.Б., Межевич Ж.В., Бузов С.В., Темников С.Р. Извлечение и разделение соединений кадмия и никеля при утилизации химических источников тока методом жидкостной экстракции.....	20
Готлиб Е.М., Нцуму Р.Ш., Валеева А.Р., Ямалеева Е.С., Вдовина Т.В., Перушкина Е.В. Биоразложение эпоксидной смолы, модифицированной рисовой шелухой и ее золой.....	23
Москаленко Л.В. Особенности снижения промышленных выбросов в производстве азотной кислоты.....	28
Ляшенко Н.В., Лепихова В.А., Шестак С.Г. Экологические аспекты применения хлорсодержащих технологий обеззараживания природных вод.....	30
Зиле Е.А. Подготовка свалочного газа для использования на энергоцентре.....	34
Пряничникова В.В., Шулаев Н.С., Кадыров Р.Р., Овсянникова И.В. Определение токсичности почв после электрохимической очистки с использованием инфузорий <i>Paramecium</i>	36
Чередова Т.В., Дорошкевич С.Г., Ануфриева Е.С. Анализ макрокомпонентного состава подземных вод в районе размещения промышленных отходов в п. Площадка на территории г. Улан-Удэ.....	38
Корякина Ю.П., Ушакова С.А. Очистка сточных вод от загрязнения нефтепродуктами с использованием магнитных наночастиц.....	43
Петров В.И., Шамсутдинов И.И., Мусина Г.Р. Анализ работы вихревых пылеуловителей.....	46
Грабельных В.А., Алтынникова Е.Е., Руссавская Н.В., Никонова В.С., Розенцвейг И.Б. Новый тип серосодержащих гранулированных сорбентов для очистки сточных вод от соединений тяжелых металлов.....	50
Марцулевич Н.А., Флисюк О.М., Топталов В.С. Моделирования процесса пылеулавливания в прямоточном циклоне.....	54