

ЛИТЕРАТУРА (окончание)

2. Вязовкина Е.О., Вязовкина А.О. Обоснование модели пласта СII радаевского горизонта на основе детальной корреляции скважин в пределах Камско-Кинельской системы прогибов // XII Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Геология в развивающемся мире». Пермь: 2019. – с. 301-303.
3. Геология и нефтеносность Камско-Кинельских прогибов. – Казань: Изд-во Казанского университета, 1970. - с. 307.
4. Ларочкина И.А., Ненароков С.Ю., Шикарова Т.В. Перспективы нефтеносности пород Елховского горизонта в прогибах Камско-Кинельской системы на территории Татарии // Геология и освоение ресурсов нефти в Камско-Кинельской системе прогибов. – М.: Наука, 1991.
5. Мирчинк М.Ф., Хачатрян Р.О. Тектоника и зоны нефтенакопления Камско-Кинельской системы прогибов. - М.: Наука, 1965.
6. Нефтегазоносные и перспективные комплексы центральных и восточных областей Русской платформы. т. III. Каменноугольные отложения Волго-Уральской нефтегазоносной области. – Л.: Недра, 1970.

REFERENCES (ending)

2. Vyazovkina E.O., Vyazovkina A.O. Obosnovanie modeli plasta CII radaevskogo gorizonta na osnove detal'noj korrelyacii skvazhin v predelah Kamsko-Kinel'skoj sistemy progibov // XII Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferenciya studentov, aspirantov i molodyh uchenyh «Geologiya v razvivayushchemsya mire». Perm': 2019. – p. 301-303.
3. Geologiya i neftenosnost' Kamsko-Kinel'skih progibov. – Kazan': Izd-vo Kazanskogo universiteta, 1970. - p. 307.
4. Larochkina I.A., Nenarokov S.YU., SHikarova T.V. Perspektivy neftenosnosti porod Elhovskogo gorizonta v progibah Kamsko-Kinel'skoj sistemy na territorii Tatariii // Geologiya i osvoenie resursov nefiti v Kamsko-Kinel'skoj sisteme progibov. – M.: Nauka, 1991.
5. Mirchink M.F., Hachatryan R.O. Tektonika i zony neftenakopleniya Kamsko-Kinel'skoj sistemy progibov. - M.: Nauka, 1965.
6. Neftegazonosnye i perspektivnye komplekсы central'nyh i vostochnyh oblastej Russkoj platformy. v. III. Kamennougol'nye otlozheniya Volgo-Ural'skoj neftegazonosnoj oblasti. – L.: Nedra, 1970.

УДК 661:543-4

Определение хлорорганических соединений в химических реактивах, поставляемых нефтяным компаниям

А.В. Фролова – директор;
 А.Е. Лестев – канд. ист. наук, зам. директора по научной работе;
 Е.В. Миронова – канд. химических наук, ведущий инженер;
 Г.Д. Ризванова – ведущий инженер;
 П.А. Богомолов – химик

(ООО «ГЦСС Нефтепромхим»)

01.07.2019 г. вступил в действие Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию» ТР ЕАЭС 045/2017, в котором

появилось требование о недопустимости применения при изготовлении (производстве) и транспортировке нефти химических реагентов, содержащих хлорорганические соединения (ХОС) [1]. Выход технического регламента

поставил перед нефтедобывающими компаниями целый ряд научных вопросов, заключающихся в поиске причин попадания, образования хлорорганических соединений (ХОС) [2, с. 63], разработке точных методов определения ХОС и процедур недопущения химпродуктов, содержащих ХОС.

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

На любом производстве существует производственная лаборатория, осуществляющая контроль качества получаемой продукции, также имеются лаборатории, осуществляющие входной контроль нефтепромысловых химических реагентов, применяемых в процессах добычи, подготовки и транспортировки нефти.

Во всех химических лабораториях используют покупаемые химические реактивы, используемые для самых разных целей: от непосредственного использования при проведении анализов в качестве растворителей до мытья посуды.

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

Цель настоящей статьи заключалась в определении содержания хлорорганических соединений в промышленно выпускаемых химических реактивах и оценке необходимости контроля ХОС при закупках химреактивов нефтяными компаниями.

В качестве основного метода исследования химических реактивов на содержание ХОС был выбран метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии и аттестованная методика измерений [3]. В качестве дополнительного метода для идентификации ХОС в изооктане был применен метод газовой хроматографии.

Объекты исследования. В качестве объектов для исследования были отобраны различные растворители разных степеней чистоты:

- Н-Гептан, «ч», Россия
- Изооктан эталонный, Германия, 1 партия
- Изооктан эталонный, Германия, 2 партия
- Петролейный эфир 40/70, Россия
- Петролейный эфир 70-100, «х.ч.», Россия
- Бутанол-1, «ч», Россия
- Тoluол, «ч.д.а», Россия
- Н-Гексан, «ч.д.а.» 1 производитель, Россия
- Циклогексан, «ч.д.а.», Россия
- Н-Ксилол (орто-ксилол), Россия
- Н-Гексан, «ч.д.а.» 2 производитель, Россия
- Параксилол, Россия
- Бензол, Россия
- Изооктан для ВЭЖХ «о.с.ч.», Россия

Данные растворители применяются практически в каждой аналитической лаборатории, кроме того производители нефтепромысловых 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.

Отобранные химические реактивы были поочередно проанализированы на содержание органического хлора на приборе Спектроскан CLSW методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Согласно инструкции к прибору, сущность 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.

Результаты определения массовой доли органического хлора в химических реактивах представлены в таблице 1.

Из результатов анализа видно, что растворители Н-Гептан («ч», Россия), Изооктан (эталонный, Германия, 1-я и 2-я партии), Н-Гексан («ч.д.а.» 1-я и 2-я партии, Россия), Бензол («х.ч.», Россия) содержат в своем составе хлорорганические соединения.

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

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.

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

В образце изооктана эталонного германского производства 1-й партии были обнаружены тетрахлорэтилен и дихлорметан. Результаты определения приведены в таблице 2.

Для расчета массовой доли органического хлора, нормируемого для нефти в ГОСТ Р 51858 [4] и ТР ЕАЭС 045/2017 используют расчетную методику, т.к. хроматографический метод основан на определении целого хлорорганического соединения, имеющего углеводородную часть, связанную с хлором. Для этого определяется молекулярная формула идентифицированных соединений: тетрахлорэтилен имеет следующий вид C_2Cl_4 , дихлорметан имеет следующий вид CH_2Cl_2 .

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

Таблица 2. Результат идентификации хлорорганических соединений в изооктане эталонном.

Растворитель	Массовая доля идентифицированных хлорорганических соединений, млн ⁻¹ (ppm)	Массовая доля органического хлора, млн ⁻¹ (ppm)
Изооктан эталонный, Германия	Тетрахлорэтилен – 0,19 Дихлорметан – 2,2	1,987

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

Суммарная массовая доля органического хлора, определенная хроматографическим методом, составляет $1,826 + 0,161 = 1,987 \text{ ppm}$.

На рисунке 1 представлена хроматограмма исследуемого изооктана.

Результаты по содержанию органически связанного хлора в образце эталонного изооктана, полученные методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии и газовой хроматографии, сопоставимы между собой, а разница между результатами не превышает допустимый предел расхождений между параллельными измерениями каждого из методов.

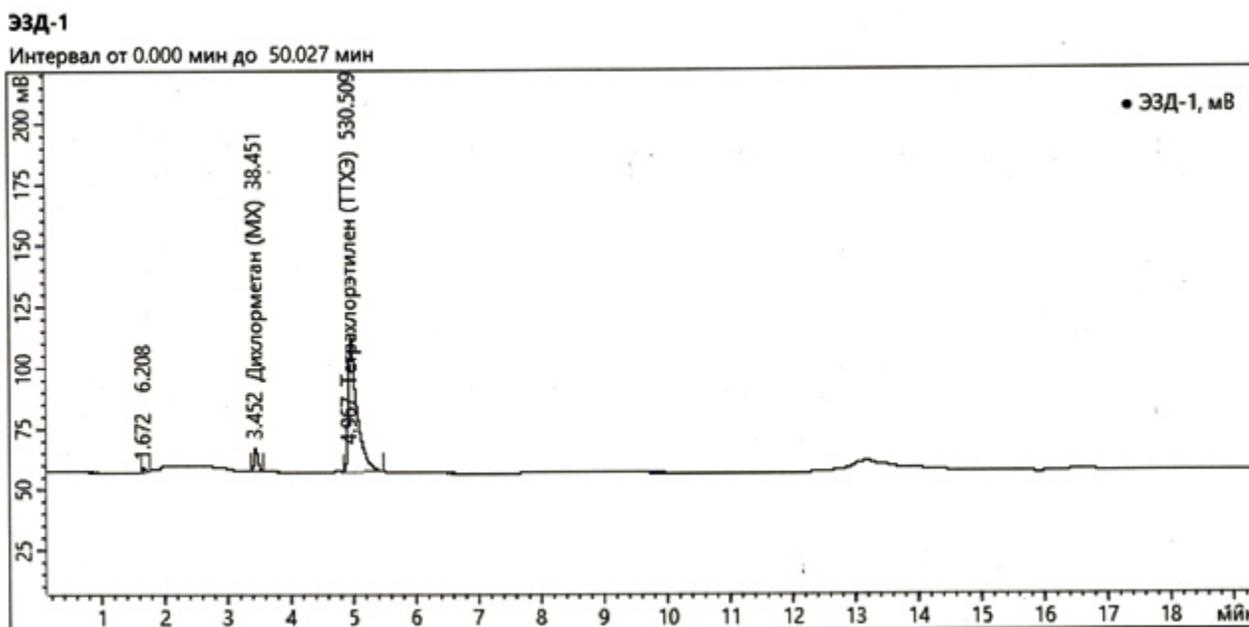


Рис. 1. Хроматограмма исследуемого изооктана¹.

Выводы

Результаты исследования показали принципиальную возможность содержания хлорорганических соединений в составе химических реактивов разной степени чистоты. Из проверенных 14 (четырнадцать) химических реактивов, 6 (шесть) оказались загрязнены хлорорганическими соединениями, что составляет 42,8%.

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 [5, с. 40], так и для производителей нефтепромышленной химии, связанным с загрязнением нефти хлорорганическими соединениями и соответствующими штрафными санкциями.

Другой проблемой является возможность получения недостоверных результатов по содержанию хлорорганических соединений 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 в ней ХОС отсутствуют.

По результатам проведенных исследований рекомендуется:

- нефтяным компаниям и производителям нефтепромышленной химии осуществлять входной контроль химических реактивов по параметру «массовая доля хлорорганических соединений»;

- нефтяным компаниям и производителям нефтепромышленной 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 нефтепромышленной химии осуществлять контроль качества по параметру «массовая доля хлорорганических соединений».

ЛИТЕРАТУРА

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., Девяшин Т.В., Кунакова А.М., Сайфутдинова Л.Р., Усманова Ф.Г., Крикун А.Н., Лестев А.Е. Образование легколетучих хлорорганических соединений при первичной перегонке нефти в результате разложения химических реагентов, содержащих соли четвертичных аммониевых соединений // ПРОНЕФТЬ. Профессионально о нефти. – М.: ЗАО «Издательство «Нефтяное хозяйство», 2019. – №4 (14). – с. 63-69.
3. СТ0 34658018-002-2020 «Определение содержания органических хлоридов (ОХ) в нефтепромышленных химреагентах, нефти, нефтепродуктах и нефтепромышленных жидкостях методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии». – 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. – Екатеринбург: ООО «ТехНадзор», 2012. - №8 (69). – с. 40-41.

REFERENCES

1. TR EAES 045/2017 Tehnicheskij reglament Evrazijskogo ekonomicheskogo soyuza "O bezopasnosti nefti, podgotovlennoj k transportirovke i (ili) ispol'zovaniyu" // TEKHEKSPERT [Elektronnyj resurs]. URL: <http://docs.cntd.ru/document/556173489>
2. Sinyov A.V., Devyashin T.V., Kunakova A.M., Sajfutdinova L.R., Usmanova F.G., Krikun A.N., Lestev A.E. Obrazovanie legkoletuchih hlororganicheskikh soedinenij pri pervichnoj peregonke nefti v rezul'tate razlozheniya himicheskikh reagentov, sodержashchih soli chetvertichnyh ammonievых soedinenij // PRONEFT'. Professional'no o nefti. – M.: ZAO «Izdatel'stvo «Neftyanoe hozyajstvo», 2019. – №4 (14). – p. 63-69.
3. ST0 34658018-002-2020 «Opredelenie sodержaniya organicheskikh hloridov (OH) v neftepromyslovyh himreagentah, nefti, nefteproduktah i neftepromyslovyh zhidkostyah metodom rentgenofluorescentnoj spektrometrii». – Kazan': LLC «GCSS Neftepromhim», 2020. - 23 p.
4. GOST R 51858-2002 Neft'. Obshchie tehnikheskie usloviya.
5. Krikun N.G. Problemy primeneniya himproduktov v neftyanoj otrasli Rossii // TekhNADZOR. – Ekaterinburg: LLC «TekhNadzor», 2012. - №8 (69). – p. 40-41.