

Актуальные вопросы определения хлорорганических соединений в химреагентах, применяющихся в процессах добычи и транспортировки нефти

А.Н. Крикун, А.Е. Лестев

АНО «ГЦСС «Нефтепромхим», 420061, г. Казань, Россия
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4560-2905>, E-mail: krikun@gcssnph.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6439-8041>, E-mail: lestev@gcssnph.ru

Резюме: В статье рассмотрены актуальные вопросы применения химреагентов в процессах добычи и транспортировки нефти. Рассмотрено влияние нового технического регламента Евразийского экономического союза «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию» ТР ЕАЭС 045/2017 на нефтяную отрасль с точки зрения необходимости контроля содержания хлорорганических соединений (ХОС) в химреагенте. В статье кратко описаны пути попадания ХОС в нефть, проблемы определения ХОС в химреагенте, различия в подходах к определению ХОС в нефти и химреагенте.

Ключевые слова: безопасность нефтедобычи, хлорорганические соединения, обзор ХОС, пожароопасность химреагентов.

Для цитирования: Крикун А.Н., Лестев А.Е. Актуальные вопросы определения хлорорганических соединений в химреагентах, применяющихся в процессах добычи и транспортировки нефти // Нефтегазохимия. 2020. № 3-4. С. 40–43.

DOI:10.24412/2310-8266-2020-4-00-00

MAJOR ASPECTS OF DETERMINATION OF ORGANOCHLORINE COMPOUNDS IN CHEMICALS USED IN OIL RECOVERY AND TRANSPORTATION

Artyom N. Krikun, Anton E. Lestev

ANO GTSSS Neftepromkhim, 420061, Kazan, Russia
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4560-2905>, E-mail: krikun@gcssnph.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6439-8041>, E-mail: lestev@gcssnph.ru

Abstract: The article discusses topical issues of the use of chemicals in the processes of oil production and transportation. The impact of the new technical regulation of the Eurasian Economic Union "On the safety of oil prepared for transportation and (or) use" TR EAEU 045/2017 on the oil industry from the point of view of the need to control the content of organochlorine compounds (OCs) in chemicals is considered. The article briefly describes the ways of OCs penetration into oil, the problems of OCs determination in chemicals, differences in approaches to the determination of OCs in oil and chemical reagents.

Keywords: safety of oil production, organochlorine compounds, formation of OCs, fire hazard of chemicals.

For citation: Krikun A.N., Lestev A.E. MAJOR ASPECTS OF DETERMINATION OF ORGANOCHLORINE COMPOUNDS IN CHEMICALS USED IN OIL RECOVERY AND TRANSPORTATION. Oil & Gas Chemistry. 2020, no. 3-4, pp. 40–43.

DOI:10.24412/2310-8266-2020-3-4-40-43

Введение

Интенсивная химизация процессов добычи и транспортировки нефти требует усовершенствования системы оценки возможности применения химических реагентов во избежание внешних ситуаций и их влияния на технологические потери углеводородного сырья при добыче, транспортировке

сырья и продуктов его переработки трубопроводным транспортом. Другой не менее важной задачей является обеспечение безопасности применения химреагентов для жизни, здоровья населения, имущества физических и юридических лиц, охраны окружающей среды, защиты нефтепромышленного оборудования и трубопроводов от отрицательного воздействия.

Несомненно, актуальными вопросами безопасности применения химреагентов при добыче и транспортировке нефти являются:

- определение пожароопасных и физико-химических свойств химических реагентов;

- контроль содержания хлорорганических соединений в химических реагентах.

Систем контроля и допуск химреагентов для безопасного применения в нефтяной отрасли под руководством Минэнерго России существовал с 1979 по 2012 год, когда в результате отмены РД 153-39-026-97 ответственность за контроль над безопасностью производственных процессов с применением химреагентов была полностью возложена на нефтяные компании. Обеспеченность у специалистов вызвала отмену приказа от 18.10.2001 г. № 294 «О запрещении применения хлорорганических реагентов в процессе добычи нефти» [1].

Вопрос запрещения хлорорганических соединений был мудро решен руководством отрасли в результате включения соответствующих положений в Технический регламент Евразийского экономического союза «О

безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию» ТР ЕАЭС 045/2017, действующий с 1 июля 2019 года.

Технический регламент устанавливает новые требования к содержанию органических хлоридов (табл. 1).

Таблица 1

Требования ТР ЕАЭС 045/2017 по содержанию органических хлоридов в нефти и химреагентах

Для нефти	Для химреагентов
Массовая доля органических хлоридов во фракции, выкипающей до 204 °С, мгн ⁻¹ (ppm), не более 6	При изготовлении (производстве) и транспортировке нефти не допускается применение химических реагентов, содержащих хлорорганические соединения

Техническим регламентом, начиная с 1 июля 2019 года, применение на территории Евразийского экономического союза химреагентов, содержащих хлорорганические соединения (ХОС), является фактически незаконным.

Однако полный запрет хлорорганических соединений в химреагентах и уменьшение нормативного содержания ХОС в нефти стоит перед производителями химреагентов, нефтяными компаниями и испытательными центрами целый ряд актуальных вопросов. Авторы выделяют из них следующие:

- отсутствие единой методики определения ХОС в химреагентах;
- необходимость изучения процессов попадания ХОС в нефть;
- необходимость изучения процессов обрзования ХОС в результате операций по интенсификации процессов нефтедобычи.

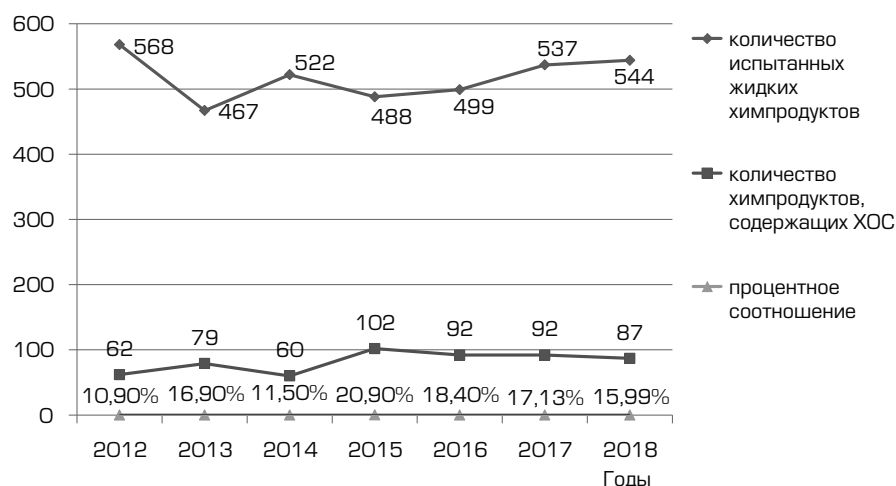
С точки зрения обеспечения пожарной безопасности и в большей степени следует уделять внимание тем, которые так же называются деструкторами гелей, в связи с их сильными окислительными свойствами и интенсивным самонагреванием при разложении с выделением газообразных веществ при нагревании [2].

Анализ содержания ХОС в химреагентах

АНО ГЦСС «Нефтепромхим» ежегодно выявляет более ста химреагентов, содержащих хлорорганические соединения и по результатам обнаружения ведет работу с производителями и поставщиками химических продуктов для выявления источников загрязнения хлорорганикой. В ходе данных мероприятий добросовестные производители химреагентов меняют поставщиков сырья для производства химпродуктов. Проблемные производители сырья

Рис. 1

Результаты обнаружения химреагентов, содержащих ХОС



изменяют технологические процессы и предостерегают для испытаний пробы каждой партии химпродуктов для исключения попадания ХОС в нефть (рис. 1).

Зачастую до испытаний ни производителям химреагентов, ни производителям сырья неизвестно, что в их продукте содержится ХОС. Даже в реактивах хлорсодержащих и ч.д. регулярно обнаруживаются ХОС.

Образование хлорорганических соединений в результате применения химреагентов в процессах нефтедобычи

Пути попадания ХОС в нефть не всегда ясны. АНО «ГЦСС «Нефтепромхим» проведен ряд совместных с нефтяными компаниями исследований, в результате которых обнаружено как минимум два пути образования ХОС в результате операций с использованием химреагентов.

Первый случай связан с применением химреагентов, содержащих соли четвертичных аммониевых оснований. Результаты исследования опубликованы в журнале «ПРОнефть» в статье «Образование легколетучих хлорорганических соединений при первичной перегонке нефти в результате разложения химических реагентов, содержащих соли четвертичных аммониевых соединений» [3]. Было выявлено, что химреагенты, содержащие соли четвертичных аммониевых соединений при перегонке разлагаются с образованием хлорорганических соединений. Техническим регламентом, хотя сами по себе соли четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) не считаются хлорорганическими соединениями и формально не подпадают под действие ТР ЕАЭС 045/2017, однако их применение и дозирование в товарную нефть будет приводить к образованию ХОС в нефтепродуктах. Также важно отметить, что при анализе нефти, в которую дозированы химреагенты с ЧАС в составе, по ГОСТ Р 52247 или ASTM D 4929 в ней будет определено наличие органических хлоридов.

Нефтяным компаниям было рекомендовано в целях предотвращения попадания ХОС в подготовленную или товарную нефть не использовать ингибиторы парафиноотложений, депрессорные присадки и иные химреагенты, дозируемые в подготовленную или товарную нефть, которые содержат соли ЧАС.

Второй случай связан с образованием ХОС при контакте нефти с кислотными составами. Это явление впервые было описано в работе Хаспеца и Листов Т.И. «НИПИнефть» [4] и Смирнова и Петрова, Смирнова «НИПИнефть», СМГТУ [5]. Совместные исследования АНО «ГЦСС «Нефтепромхим» с ООО «Газпромнефть-НТЦ» и ООО «Газпромнефть-Приречное» подтвердили, что после контакта нефти с кислотным составом в нефти обнаруживаются образцы ХОС при различных температурах: комнатной, 50 °С, 80 °С.

Нефтяным компаниям было рекомендовано при проведении освоения после гидроразрыва пласта (ГРП), большой объемной обрботки призабойной зоны (БОПЗ), обрботки призабойной зоны (ОПЗ) с применением кислотных

сост вов, производить отбор проб для анализа содержания ХОС; в случае обнаружения ХОС, запретить перегон очищенной водонефтяной эмульсии в товарный поток.

По результатам проведенных исследований НИО ГЦСС «Нефтепромхим» в отзыве на проект Изменения № 1 ГОСТ Р 54567-2011 «Нефть. Требования к химическим продуктам, обеспечивающие безопасное применение их в нефтяной отрасли» рекомендовал дополнить ГОСТ пунктом, что химический продукт не должен приводить к превышению нормы в 6 ppm органических хлоридов во фракции, выкипающей до 204 °С, при дозировании в товарную нефть.

Возможные пути появления хлорорганических соединений в нефти

ХОС попадают в нефть в основном в результате использования химических реагентов.

Нерегулируемое и целенаправленное использование хлорорганики в процессах интенсификации и борьбы с осложнениями нефтедобычи является довольно редким явлением. Хлорорганика является хорошим растворителем различного рода органических отложений. Периодически появляются так называемые изобретатели, которые вновь открывают это свойство хлорорганических соединений, однако существующие процедуры АНО ГЦСС «Нефтепромхим» по оценке возможности применения хлорорганики в нефтяной отрасли и процедуры входного контроля не допускают такие химреагенты к применению. Другим вариантом является нерегулируемый обход возможных процедур контроля со стороны недобросовестных поставщиков с целью увеличения прибыли или сбыта отходов производства. Такие химреагенты никогда не поступают для испытаний в лабораторию. Недобросовестные поставщики пытаются применить и поставить их в обход существующих процедур контроля, используя коррупционные схемы.

Ниболее частым явлением является поступление хлорорганических соединений в нефть в виде примесей к химическим реагентам. Зачастую производители не знают о наличии ХОС в составе химреагентов и не проводят их нерегулируемое использование. Однако в случае отсутствия действенной методики определения ХОС в испытательной лаборатории, производящей входной контроль для нефтяной компании, такие химреагенты могут попасть в нефть.

Третьим возможным вариантом поступления ХОС в нефть является вышеописанный процесс обрзования ХОС в результате взаимодействия химреагента с нефтью или разложения компонентов химреагента с обрзованием ХОС. При этом важно отметить, что источники обрзования ХОС могут служить и химреагенты применяемые для обрботки скважин, гидродобычи и бурения.

«Тяжелая» и «легкая» хлорорганика

ТР ЕАЭС 045/2017 формально запрещает все хлорорганические соединения, так как в нем отсутствует какое-либо конкретизация относительно определенной группы хлорорганических соединений. При этом в норме для нефти по-прежнему контролируется содержание органических хлоридов во фракции, выкипающей до 204 °С. Таким образом, между установленными нормами для нефти и химпродуктов существует большой разрыв. По сути, в нефти регламентируется лишь содержание легколетучих хлорорганических соединений, температур кипения которых не превышает 204 °С. Однако в химпродуктах установлен запрет на содержание хлорорганических соединений, что

требуется к запрещению и хлорорганических соединений с температурой кипения выше 204 °С.

В докладе М.В. Бинцевой было предложено распределение хлорорганических соединений по фракциям нефти [5]. Содержание ХОС в высококипящих фракциях может в десятки раз превышать содержание ХОС во фракции, выкипающей до 204 °С [6]. Большое содержание ХОС обнаружено в сульфатенх [6].

Методики определения хлорорганических соединений в химпродуктах

На данный момент существует лишь несколько методик, позволяющих определять хлорорганические соединения в химических реагентах различного класса. Среди них стоит отметить хроматографический метод определения массовой доли ЛХОС и хромато-масс-спектрометрический. Данные методы позволяют не только определять содержание хлорорганических соединений, но и идентифицировать данные соединения. Однако их использование требует высокой квалификации специалистов.

Существуют предложения по доработке методов ГОСТ Р 52247, предназначенного для нефти, для определения ХОС в химреагентах. Для этого предлагается дозировать химреагент в пробочной дозировке в нефть и далее следовать ГОСТу. Однако, несмотря на то, что этот метод позволяет лишь влияние химреагента на увеличение или обрзование ХОС в нефти. Кроме того, с учетом дозировки химреагентов 20-50 г/т при дозировании такого количества в нефть происходит многократное обрзование химреагента, из-за чего содержание ХОС выходит за пределы обнаружения методик по ГОСТ Р 52247. Также этот метод формально обходит вопрос с определением всех хлорорганических соединений, так как по методике ГОСТ Р 52247 массовая доля органических хлоридов определяется во фракции нефти, выкипающей до 204 °С, в которую попадают только хлорорганические соединения с соответствующей температурой кипения.

В связи с этим нефтяным компаниям и производителям химреагентов стоит обрратить внимание на разработку новых методик измерений массовой доли хлорорганических соединений в нефтепромысловых химреагентах.

Оценка возможности применения химических продуктов в технологических процессах добычи и транспортировки нефти

В рамках работы по созданию системы оценки возможности применения химических реагентов АНО ГЦСС «Нефтепромхим» на заседании рабочей группы по вопросу технического регулирования деятельности организаций нефтяного комплекса был разработан и представлен проект Методических рекомендаций [7]. В данном документе отражены процедуры по оценке пожароопасности химических продуктов, содержанию хлорорганических соединений, оценке влияния химпродуктов на качество получаемых нефтепродуктов, также по определению основных физико-химических показателей, включая определение коррозионной агрессивности.

В рамках дальнейшего совершенствования этой системы планируется разработка методики определения хлорорганических соединений в химреагентах, методики определения ртути, мышьяка, кислотного числа (КОН), кремнийорганических соединений, тяжелых металлов пробочной нефти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крикун Н.Г. Проблемы применения химпродуктов в нефтяной отрасли России // *ТехНАДЗОР*, 2012. № 8 (69). С. 40-41.
2. Крикун А.Н., Ермолаева И.В., Лестев А.Е., Лобак Н.В. Пожаро- и взрывоопасные свойства брейкеров, используемых для интенсификации процессов нефтедобычи // *Нефть. Газ. Нов. тех.* 2020. № 7. С. 10-12.
3. Синев А.В., Девяшин Т.В., Кунakov А.М. и др. Образование летучих хлорорганических соединений при первичной перегонке нефти в результате разложения химических реагентов, содержащих соли четвертичных аммониевых соединений // *ПРОНЕФТЬ. Профессионально о нефти*. 2019. № 4(14). С. 63-69.
4. Татьяна О.С., Абдрахманов Л.М., Судыкин С.Н., Жилин Е.В. Оценка влияния соляной кислоты на процесс образования хлорорганических соединений в нефти // *Сб. науч. тр. ТНПИНефть*. 2017. С. 363-369.
5. Козлов С.А., Фролов Д.А., Кузьмин Е.П. и др. Установление причин образования хлорорганических соединений в товарной нефти // *Нефтепромысловое дело*. 2019. № 5(605). С. 64-69.
6. Бинцев М.В. Методология определения ХОС в нефти и нефтяных фракциях // Презентация доклада в рамках международной специализированной выставки «Нефтедобыча. Нефтепереработка. Химия – 2019».
7. Лестев А.Е., Исиченко И.В., Пакхомов А.Л. и др. О проекте Методических рекомендаций по оценке возможности применения химических продуктов в технологических процессах добычи и транспортировки нефти // *Протокол заседания Рабочей группы по вопросам технического регулирования деятельности организаций нефтегазового комплекса № 05-21пр от 12 марта 2020 г.* URL: <https://minenergo.gov.ru/node/16928> (дата обращения 12.08.2020).

REFERENCES

1. Krikun N.G. Problems of using chemical products in the oil industry of Russia. *TekhnADZOR*, 2012, no. 8(69), pp. 40-41 (In Russian).
2. Krikun A.N., Yermolayeva I.V., Lestev A.YE., Lobakin N.V. Fire and explosive properties of breakers used for intensification of oil production processes. *Neft'. Gaz. Novatsii*, 2020, no. 7, pp. 10-12 (In Russian).
3. Sinov A.V., Devyashin T.V., Kunakova A.M. Formation of volatile organochlorine compounds during primary distillation of oil as a result of decomposition of chemical reagents containing salts of quaternary ammonium compounds. *PRONEFT. Professional'no o nefti*, 2019, no. 4(14), pp. 63-69 (In Russian).
4. Tat'yana O.S., Abdrakhmanova L.M., Sudykin S.N., Zhilina YE.V. Assessment of the effect of hydrochloric acid on the formation of organochlorine compounds in oil. *Sbornik nauchnykh trudov TatNIPIneft'*, 2017, pp. 363-369 (In Russian).
5. Kozlov S.A., Frolov D.A., Kuz'mina YE.P., Kirillov A.S., Konovalov V.V., Sklyuyev P.V., Alekseyeva N.I. Establishing the causes of the formation of organochlorine compounds in commercial oil. *Neftepromyslovoye delo*, 2019, no. 5(605), pp. 64-69 (In Russian).
6. Babintseva M.V. Metodologiya opredeleniya KHOS v nefti i neftyanykh fraktsiyakh [Methodology for the determination of OCs in oil and oil fractions]. *Trudy mezhdunarodnoy spetsializirovannoy vystavki «Neftedobycha. Neftepererabotka. Khimiya 2019»* [Proc. of the international specialized exhibition "Oil production. Refining. Chemistry 2019"]. 17 p.
7. Lestev A.YE., Isichenko I.V., Pakhomov A.L. O proekte Metodicheskikh rekomendatsiy po otsenke vozmozhnosti primeneniya khimicheskikh produktov v tekhnologicheskikh protsessakh dobychi i transportirovki nefti. *Protokol zasedaniya Rabochey gruppy po voprosam tekhnicheskogo regulirovaniya deyatel'nosti organizatsiy neftegazovogo kompleksa № 05-21pr ot 12 marta 2020 g.* (On the draft of methodological recommendations for assessing the possibility of using chemical products in technological processes of oil production and transportation. Minutes of the meeting of the Working Group on Technical Regulation of the activities of oil and Gas complex organizations No. 05-21pr dated March 12, 2020) Available at: <https://minenergo.gov.ru/node/16928> (accessed 12 August 2020).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ / INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Крикун Артем Николаевич, к.т.н., директор, АНО «ГЦСС «Нефтепромхим».

Лестев Антон Евгеньевич, к.и.н., замдиректора по инновационному развитию и новым технологиям, АНО «ГЦСС «Нефтепромхим».

Artyom N. Krikun, Cand. Sci. (Tech.), Director, ANO GTSSS Neftpromkhim.

Anton E. Lestev, Cand. Sci. (Hist.), Deputy Director, ANO GTSSS Neftpromkhim.

