

МОНИТОРИНГ НЕФТИ ПО ПОКАЗАТЕЛЮ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕФТИ

Аннотация

В статье рассматривается актуальность мониторинга хлорорганических соединений (ХОС) в нефти, их влияние на процессы нефтепереработки и окружающую среду. Описаны основные источники ХОС, методы их определения, а также предложены рекомендации по снижению содержания данных соединений. Представлены результаты экспериментальных исследований и анализ полученных данных.

Ключевые слова: хлорорганические соединения, нефть, мониторинг, нефтепереработка, коррозия, аналитические методы.

Введение

Контроль качества нефти — важнейшая задача современной нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Одним из ключевых показателей качества является содержание хлорорганических соединений (ХОС), которые могут оказывать негативное влияние на технологические процессы и экологическую безопасность.

ХОС способны вызывать коррозию оборудования, дезактивировать катализаторы и приводить к образованию токсичных отходов. В связи с этим мониторинг содержания ХОС в нефти становится необходимым элементом производственного контроля.

Цель данной работы — изучить методы мониторинга ХОС в нефти и оценить их эффективность.

Задачи исследования:

- проанализировать источники поступления ХОС в нефть;
- рассмотреть существующие методы определения ХОС;
- провести экспериментальные исследования по определению содержания ХОС в образцах нефти;
- предложить рекомендации по оптимизации мониторинга ХОС.

Источники хлорорганических соединений в нефти

Хлорорганические соединения могут попадать в нефть из различных источников:

Природные источники:

- хлориды, содержащиеся в пластовых водах;
- органические соединения хлора, присутствующие в осадочных породах.

Техногенные источники:

- реагенты, используемые при бурении скважин (например, ингибиторы коррозии, содержащие хлор);
- химические добавки, применяемые для интенсификации добычи нефти;
- остатки хлорсодержащих растворителей, используемых для очистки оборудования.

Влияние хлорорганических соединений на процессы нефтепереработки

Содержание ХОС в нефти может привести к следующим негативным последствиям:

- **Коррозия оборудования.** При нагревании нефти ХОС разлагаются с выделением хлороводорода (HCl), который вызывает сильную коррозию металлических поверхностей:
$$RCl + H_2O \rightarrow ROH + HCl$$
- **Дезактивация катализаторов.** Хлор взаимодействует с активными центрами катализаторов, снижая их эффективность.
- **Образование токсичных отходов.** Продукты разложения ХОС могут накапливаться в отходах нефтепереработки, создавая экологические риски.
- **Ухудшение качества нефтепродуктов.** ХОС могут влиять на физико-химические свойства конечных продуктов.

Методы определения хлорорганических соединений

Для мониторинга ХОС в нефти используются следующие методы:

1. Хроматография:

- газовая хроматография с детектором электронного захвата (ГХ-ЭЗД) — позволяет определять низкие концентрации ХОС;
- жидкостная хроматография — используется для анализа сложных смесей.

2. Спектроскопические методы:

- инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) — выявляет функциональные группы, содержащие хлор;
- масс-спектрометрия (МС) — обеспечивает высокую чувствительность и селективность.

3. Титриметрические методы:

- потенциометрическое титрование — применяется для определения общего содержания хлора.

4. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА):

- РФА позволяет быстро оценить содержание хлора в образце без сложной пробоподготовки.

Экспериментальное исследование

Материалы и методы

Проведение экспериментального исследования нефти на содержание хлорорганических соединений (ХОС) по ГОСТ Р 52247-2021 с образцов с арланского и краснохолмского месторождений в республике Башкортостан включает несколько ключевых этапов: подготовку проб, выбор метода анализа, выполнение измерений и обработку результатов. ГОСТ устанавливает четыре метода определения массовой доли ХОС: А, Б, В и Г, каждый из которых имеет свои особенности.

Первоначальным этапом каждого метода является дистилляция образцов нефти для выделения фракции, выкипающей до температуры 204 °С (фракция 204 °С). Полученную фракцию промывают раствором гидроксида калия для удаления сероводорода, затем водой — для удаления следов неорганических хлоридов. После промывки фракцию фильтруют для удаления остатка водной фазы.

Важно проверить степень удаления сероводорода и других примесей (йода, брома) путём добавления к третьей порции воды, используемой для промывки, нескольких капель 0,1 М раствора азотнокислого серебра. Потемнение свидетельствует о наличии сероводорода, появление белого осадка — о наличии хлора, жёлтого — йода или брома, черно-коричневого — о щелочной среде. При необходимости промывку повторяют.

Выбор метода анализа

Для исследования можно выбрать один или несколько методов в зависимости от требуемой чувствительности, доступности оборудования и других факторов.

Метод А — восстановление дифенилом (бифенилом) натрия с последующим потенциометрическим титрованием. Подходит для определения ХОС от 1 млн^{-1} (ppm, мкг/г).

Метод Б — сжигание в среде инертного газа и кислорода с последующим микрокулонометрическим титрованием. Также предназначен для определения ХОС от 1 млн^{-1} .

Метод В — полихроматическая волнодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия с использованием внутреннего стандарта. Применяется для определения ХОС от 2 млн^{-1} .

Метод Г — монохроматическая волно- или энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия, а также полихроматическая энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия без использования внутреннего стандарта. Позволяет определять ХОС от 1 млн^{-1} .

Для экспериментального исследования был выбран метод Б и В по ГОСТ 52247-2021.

Порядок проведения анализа по методу Б:

1. Промытую фракцию 204°C вводят в поток газа, содержащего примерно 80% кислорода и 20% инертного газа аргона.
2. Пропускают смесь газа и пробу через трубку для сжигания (пиролитического разложения), в которой поддерживают температуру 1050°C .
3. Входящий в состав хлорорганических соединений хлор преобразуется в хлориды и/или оксихлориды, которые затем поступают в ячейку для титрования, где вступают в реакцию с ионами серебра, генерируемыми в ячейке.

Порядок проведения анализа по методу В:

Используют специализированное оборудование для измерения массовой доли хлора во фракции 204°C , с использованием внутреннего стандарта. В роле внутреннего стандарта выступает металлоорганическое соединение висмута с концентрацией 5000 млн^{-1}

Обработка результатов

За результат испытания принимают среднее арифметическое значение массовой доли хлорорганических соединений в образце нефти, полученное в условиях повторяемости и округлённое до первого десятичного знака. Массовую долю хлорорганических соединений в пробе нефти вычисляют, умножая значение массовой доли ХОС во фракции 204 °С на выход этой фракции.

Результаты

Результаты анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание хлорорганических соединений в образцах нефти

Месторождение	Метод анализа	Массовая доля ХОС во фракции 204 °С, млн ⁻¹	Выход фракции 204 °С, %	Массовая доля ХОС в нефти, млн ⁻¹
Арланское	Метод Б	0,8	17,2	0,1
Арланское	Метод В	0,6	17,2	0,1
Краснохолмское	Метод Б	0,5	18,6	0,1
Краснохолмское	Метод В	0,3	18,6	0,1

Обсуждение

Содержание ХОС в данных образцах соответствуют нормативным требованиям, согласно ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия» (до 10 млн⁻¹ (ppm)).

Рекомендации по оптимизации мониторинга

Для повышения эффективности мониторинга ХОС рекомендуется:

- внедрить автоматизированные системы непрерывного контроля содержания ХОС на этапах добычи и транспортировки нефти;
- использовать комбинированные методы анализа (например, хроматографию в сочетании с масс-спектрометрией) для повышения точности;
- регулярно калибровать оборудование и проводить межлабораторные сравнения результатов;
- разработать стандарты пробоподготовки для минимизации потерь ХОС при анализе.

Заключение

Мониторинг хлорорганических соединений в нефти — важный этап обеспечения качества сырья и экологической безопасности. Использование современных аналитических методов позволяет точно определять содержание ХОС и своевременно принимать меры по его снижению. Внедрение предложенных рекомендаций поможет оптимизировать процессы контроля и минимизировать риски, связанные с присутствием ХОС в нефти.

Список литературы

- ГОСТ Р 51858–2002. Нефть. Общие технические условия.
- ГОСТ 33342–2015. Нефть. Методы определения органического хлора.
- ГОСТ 31870–2012. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии.
- ГОСТ 32139–2013. Нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии.
- Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. — М.: Мир, 1982.
- Хмельницкий Р. А. Хроматографические методы анализа. — М.: Высшая школа, 1988.
- Нефтепереработка: проблемы и перспективы / Под ред. И. М. Губкина. — М.: Химия, 2010.
- Занозина И. И., Бабинцева М. В., Шабалина Т. Н. и др. Концепция комплексного определения содержания хлорорганических соединений в нефти // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2006. — № 7. — С. 8–10.
- Пахомов А. Л., Чудин Е. А., Столяров В. Е. и др. Парофазный хроматографический метод определения хлорорганических соединений в нефти // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности. — 2021. — № 4 (573). — С. 6–15. DOI: 10.33285/0132-2222-2021-4(573)-6-15
- Петров А. А., Грамм-Осипов Л. М. Химия нефти и газа. — Л.: Недра, 1984.
- Рябов В. Д. Химия нефти и газа: учебное пособие. — М.: ФОРУМ, 2014.
- Проскуряков В. А., Драбкина А. Е. Химия нефти и газа. — Л.: Химия, 1989.
- Багрий Е. И., Соломоник В. Г., Амирханов Д. Ш. Нефтехимия и защита окружающей среды. — М.: Наука, 1999.

- Капустин В. М., Гуреев А. А. Технология переработки нефти. В 4 ч. Ч. 1. Первичная переработка нефти. — М.: КолосС, 2012.
- Ахметов С. А. Технологические основы нефтепереработки. — Уфа: Гилем, 2007.
- Environmental Protection Agency (EPA) Method 8082: Polychlorinated Biphenyls by Gas Chromatography.
- ASTM D4929–22. Standard Test Method for Determination of Organic Chloride Content in Crude Oil.
- ISO 15597:2020. Petroleum and related products — Determination of organic chloride content in crude oil — Combustion ion chromatography method.
- Speight J. G. Handbook of Petroleum Analysis. — Wiley, 2001.
- Gary J. H., Handwerk G. E. Petroleum Refining: Technology and Economics. 4th ed. — CRC Press, 2001.