

Исследование фонового содержания хлорорганических соединений в продукции скважин

Невядовский Е.Ю.¹, Хафизов В.М.², Фомина Н.В.², Коновалов В.В.³

¹ПАО «НК «Роснефть», Москва, Россия; ²АО «Самаранефтегаз», Самара, Россия; ООО «СамараНИПИнефть» (ОГ ПАО «НК «Роснефть»), Самара, Россия
konovalovvv@samnipi.rosneft.ru

Аннотация

В статье обобщены литературные данные о природе хлорорганических соединений в нефти. Приведены результаты работы по определению фонового (природного) содержания ХОС в нефтях месторождений Самарской области. Изучены корреляционные зависимости между содержанием ХОС и базовыми свойствами нефти. Показаны закономерности распределения ХОС по фракциям нефти.

Материалы и методы

С целью определения содержания хлора во фракциях товарной нефти был использован волновой рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL PERFORM'X 4200. Содержание С, Н, N, S определялось на анализаторе Vario EL Cube (методом прямого сжигания при температуре 1 200 °С с последующим разделением газов и продуктов сгорания в трех адсорбционных колонках и идентификацией с помощью детектора по теплопроводности). Испытания нефтей на фоновое содержание ХОС проводились в соответствии с ГОСТ Р 52247 «Нефть. Методы определения

хлорорганических соединений» (метод Б). Перед проведением испытаний проводилось обезвоживание нефти до содержания воды менее 1,0. Итоговая выборка для проведения исследований на содержание природных ЛХОС составила 516 скважин, по результатам работы был обеспечен охват ~ 80 % основных продуктивных пластов.

Ключевые слова

легколетучие хлорорганические соединения (ЛХОС), добыча нефти, скважинная продукция, асфальтены

Для цитирования

Невядовский Е.Ю., Хафизов В.М., Фомина Н.В., Коновалов В.В. Исследование фонового содержания хлорорганических соединений в продукции скважин // Экспозиция Нефть Газ. 2024. № 5. С. 98–100.

Введение

Для каждой нефтегазодобывающей компании стратегически важным является не только добыча углеводородного сырья, но и подготовка нефти соответствующего качества для дальнейшей реализации продукции покупателю.

Одним из нормируемых показателей качества нефти является содержание органических хлоридов (хлорорганических соединений) во фракции, выкипающей до температуры 204 °С. Хлорорганические соединения (ХОС) представляют собой соединения, в которых один или более атомов водорода замещены атомами хлора. Легколетучие ХОС (ЛХОС) — отдельная группа ХОС с температурами кипения ниже 204 °С.

Содержание ЛХОС в нефти жестко регламентировано в связи с их негативным влиянием на процессы нефтепереработки — коррозию оборудования, дезактивацию катализаторов и образование отложений [1, 7, 8].

В соответствии с ГОСТ Р 51858-2020 и ТР ЕАЭС 045/2017 содержание ЛХОС в нефти должно составлять не более 6 млн⁻¹ (ppm). Для обеспечения сдачи нефти товарного качества необходим контроль за физико-химическими показателями, в том числе содержанием ЛХОС, на всех этапах ее добычи и подготовки [9, 10].

Регистрация повышенных концентраций ЛХОС в добываемой нефти может быть связана с их природным содержанием (наличие нативных ХОС), привнесением и образованием.

Нативные ХОС встречаются во всех нефтях, их содержание изменяется в широких пределах, достигая максимума в высокомолекулярных соединениях нефти (в наибольшей

степени в асфальтенах). Концентрация природных ЛХОС, как правило, в нефти невысокая, или они отсутствуют [7, 8].

Принято выделять две формы нативного хлора в нефти [13, 16]:

- в виде хлорорганических соединений, т. е. содержащих ковалентную связь углерод-хлор изначально (без температурного или какого-либо другого воздействия);
- хлор присутствует в виде лигандов в поликонденсатных металлорганических комплексах, входящих в состав асфальто-смолистых веществ.

По одной из гипотез ХОС в нефти могли образоваться в результате микробиологического синтеза при взаимодействии органических веществ с хлорид-ионами на начальной стадии формирования нефтяных месторождений. Известно, что в природе биотическое хлорирование органических веществ происходит в аэробных условиях при участии H₂O₂, образующегося под действием пероксидаз, выделяемых микроорганизмами, а абиотическое хлорирование осуществляется в результате окислительно-восстановительных реакций с участием системы Fe³⁺/Fe²⁺, но протекает в несколько раз медленнее [11].

Микробиологическое хлорирование зависит от многих факторов, таких как: наличие хлорид-ионов, вид органического субстрата, температура и определенный вид микроорганизмов. Как правило, образование ХОС происходит в почвенной среде. Данные по образованию ХОС в пластовых условиях в литературе отсутствуют. Следует отметить низкую вероятность микробиологического хлорирования органических молекул

в пластовых условиях, т. к. в большинстве случаев в анаэробных условиях протекает процесс дехлорирования ХОС с образованием хлорид-ионов [7].

Вместе с тем необходимо отметить, что весомые аргументы наличия нативных легколетучих хлорорганических соединений в нефти, не подвергнутой температурному воздействию, отсутствуют. В тех работах, где приводятся структуры индивидуальных ЛХОС, нефть либо экстракты, полученные из нее, в той или иной мере подвергались температурному воздействию. А как известно, даже непродолжительный нагрев при температурах 200–250 °С на этапах определения содержания ХОС может привести к их деструкции с образованием ЛХОС. Наиболее ярким примером такого механизма образования ЛХОС (переход хлора из ковалентной формы в ионную) является разложение четвертичных аммониевых солей (ЧАС), содержащих бензильный радикал, с образованием бензилхлорида.

Как показывают исследования [18], идентифицированные в смолах и асфальтенах соединения хлора имеют в своем составе атомы азота, обладающие основными свойствами, и это может свидетельствовать о наличии в исходной нефти хлоридных солей высокомолекулярных гетероциклических азотсодержащих соединений, разлагающихся или претерпевающих структурные изменения с образованием ЛХОС при термическом воздействии.

Решающее значение имеет наличие в составе нефти гетероатомных (азот-, серо-, кислородсодержащих) соединений с лабильными связями. Стоит отметить, что асфальтены,

являющиеся термически нестабильными веществами, могут разрушаться при температурах ниже 350 °С в первую очередь за счет распада гетероатомных структурных фрагментов, однако вопрос относительно температурных интервалов их термической лабильности остается открытым [13].

Реакционная способность асфальтенов до 230 °С определяется количеством в их составе лабильных серо- и кислородсодержащих фрагментов, склонных разрушаться при данной температуре, при этом ключевую роль играет деструкция кислородсодержащих структур; при температурах выше 230 °С реакционная способность и состав продуктов деструкции асфальтенов определяются главным образом структурой углеродного скелета их молекул, в том числе распределением атомов углерода по ароматическим, нафтеновым и парафиновым фрагментам [19].

Таким образом, исследование природного содержания ХОС в нефтях является актуальной задачей, позволяющей в том числе обеспечивать организацию мониторинга за содержанием ЛХОС на промысле и минимизировать риски повышения их содержания в товарной нефти. В настоящей работе представлен опыт организации работ по определению фонового содержания ЛХОС по основным продуктивным пластам месторождений Самарской области.

В целях изучения закономерности распределения хлора по фракциям нефти были проведены исследования элементного состава разных температурных фракций и основных компонентов товарной нефти.

Результаты определения содержания хлора во фракциях товарной нефти приведены в таблице 1. Содержание С, Н, N, S определяли на анализаторе Vario EL Cube (методом прямого сжигания при температуре 1 200 °С с последующим разделением газов и продуктов сгорания в трех адсорбционных колонках и идентификацией с помощью детектора по теплопроводности). Содержание Cl определяли с использованием волнового рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL PERFORM'X 4200.

На рисунке 1 приведен график, демонстрирующий изменение кратности увеличения содержания хлора в высококипящих фракциях нефти: так, концентрация хлора во фракции, выкипающей свыше 450 °С в 19 раз больше, чем во фракции 204–350 °С.

Результаты показали, что хлор не регистрируется во фракции, выкипающей до 204 °С и концентрируется в высококипящих фракциях нефти. Таким образом, в товарной нефти ЛХОС не обнаружены.

Важной является информация о групповом распределении ХОС в высокомолекулярных компонентах нефти. В работе [16, 17]

было показано, что существует взаимосвязь между содержанием асфальтенов и галогенов в нефти, а ХОС концентрируются в поликонденсированных ароматических фрагментах асфальтенов, для которых характерна высокая степень ароматичности и низкое атомное соотношение «водород:углерод».

Результаты определения содержания хлора в исходной нефти и ее основных компонентах представлены в таблице 2 и на рисунке 2.

Полученные результаты показывают, что ХОС концентрируются в асфальтенах, при этом их содержание в исходной товарной нефти ниже порога чувствительности метода определения. Это хорошо согласуется с литературными данными о том, что содержание хлора в асфальтенах примерно в 10 раз больше, чем в исходной нефти [7].

Таким образом, результаты исследования показали, что в исследованной товарной нефти ХОС концентрируются в высококипящих фракциях нефти, преимущественно в асфальтенах, а ЛХОС (ХОС с температурами кипения ниже 204 °С) не обнаружены.

Следующим этапом работы являлось определение фонового содержания ЛХОС в продукции скважин различных пластов месторождений Самарской области.

Для получения объективных результатов были соблюдены следующие условия:

- отбор проб осуществлялся со скважин, на которых в течение 6 месяцев и более не проводились геолого-технические мероприятия;
- отбор проб осуществлялся со скважин, на которых в течение 6 месяцев не проводились обработки химическими реагентами и не смонтировано оборудование для автоматической подачи химвагентов;
- скважины не участвовали в программе ФХ МУН в качестве реагирующих/наблюдательных;
- пробами были охвачены все объекты, находящиеся в разработке, причем с каждого объекта разработки произведен отбор не менее 10 проб;
- отбор проб осуществлялся из скважин, эксплуатирующих один объект разработки;
- отбор проб был произведен во всем диапазоне обводненности, наблюдаемом на объекте разработки.

Итоговая выборка для проведения исследований на содержание природных ЛХОС составила 516 скважин, по результатам работы был обеспечен охват ~80 % основных продуктивных пластов.

Испытания нефтей на содержание ХОС проводились в соответствии с ГОСТ Р 52247 «Нефть. Методы определения хлорорганических соединений» (метод Б). Перед проведением испытаний проводилось обезвоживание нефти до содержания воды менее 1,0.

По полученным результатам установлено, что содержание ЛХОС во всех отобранных в рамках исследования пробах не превышает 2 млн⁻¹, при этом в 79 % проб — показатель составил ≤1,0 млн⁻¹ (табл. 3).

В таблице 3 также приведен перечень основных продуктивных пластов, охваченных в рамках данной работы.

Результаты исследования показали отсутствие значительного фонового содержания ЛХОС в продуктивных пластах основных месторождений Самарской области. При этом установить закономерности изменения содержания ЛХОС от физико-химических свойств нефти и характеристик пласта не удалось, поскольку концентрации ЛХОС в скважинной продукции сопоставимы с погрешностями метода контроля. В качестве примера на рисунке 3 представлены данные по изменению концентрации ЛХОС в зависимости от основных свойств нефти, глубины и пластовой температуры.

По результатам выполненных исследований сформулированы следующие выводы:

- анализ данных по содержанию ЛХОС в продукции скважин по основным продуктивным пластам (представлены в таблице 3) месторождений Самарской области позволил заключить, что природные ЛХОС практически отсутствуют. Низкие содержания ЛХОС в скважинной продукции и высокие погрешности метода контроля не позволяют установить взаимосвязь с геолого-физическими условиями и физико-химическими свойствами

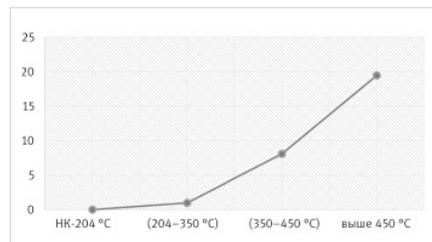


Рис. 1. Распределение органического хлора во фракциях нефти

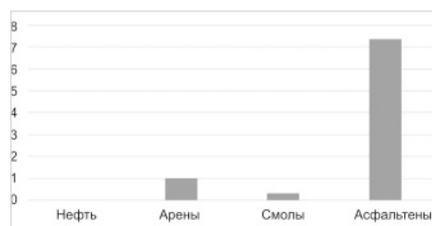


Рис. 2. Закономерность распределения содержания элементного хлора в нефти и ее компонентах

Табл. 1. - Элементный состав фракций нефти

Элементный состав	Содержание, % мас.			
	Температура кипения фракций, °С			
	НК-204	204–350	350–450	выше 450
Хлор (Cl)	-	0,0016	0,013	0,0311
Углерод (C)	84,31	83,83	83,72	83,26
Водород (H)	13,56	12,9	11,96	10,64
Азот (N)	0,92	0,61	0,67	0,60
Сера (S)	0,39	1,41	2,35	3,92
Кислород (O)	0,82	1,25	1,30	1,58

Табл. 2. Элементный состав высокомолекулярных компонентов нефти

Элементный состав	Содержание, % мас.			
	нефть	арены	смолы	асфальтены
Хлор (Cl)	-	0,0094	0,003	0,069
Углерод (C)	83,76	83,95	82,67	83,03
Водород (H)	12,19	12,85	9,56	7,64
Азот (N)	0,7	0,53	1,43	1,74
Сера (S)	2,1	1,65	4,02	5,94
Кислород (O)	1,25	1,02	2,32	1,65

- скважинной продукции;
- исследования распределения органического хлора по фракциям нефти и основным компонентам нефти подтвердили, что ХОС концентрируются в высококипящих фракциях нефти, преимущественно в асфальтенах;
- полученные результаты являются важной основой для организации системы мониторинга за содержанием ЛХОС на промысле, позволяют проводить контроль, прогноз и моделирование изменения концентрации ЛХОС в узловых точках системы нефтесбора и скважинах после проведения геолого-технических мероприятий.

Литература

- Синев 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. 2019. № 4. С. 63–69.
- Фролова А.В., Лестев А.Е., Богомолов П.А., Ризванова Г.Д., Способ определения содержания хлорорганических соединений и органически связанного хлора в химических реагентах и оценка влияния химических реагентов на образование хлорорганических соединений и органически связанного хлора в нефти // Патент. RU2763683С1, 2021, МПК G01N1/28.
- ТР ЕАЭС 045/2017. Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию». 2017.
- ГОСТ Р 51858–2002. Национальный стандарт Российской Федерации, Нефть. Общие технические условия, Дата введения – 01.07.2002.
- ГОСТ 31378–2009. Межгосударственный стандарт. Нефть. Общие технические условия, Дата введения – 01.01.2013.
- ГОСТ Р 51858–2020. Национальный стандарт Российской Федерации, Нефть. Общие технические условия, Дата введения: 02.11.2020.
- Бадамшин А.Г., Носов В.В., Пресняков А.Ю., Волошин А.И., Невядовский Е.Ю., Докичев В.А. Генезис хлорорганических соединений в нефти и нефтепродуктах // Нефтехимия. 2021. Т. 61, № 6. С. 776–787.
- Носов В.В., Пресняков А.Ю., Бадамшин А.Г. и др. Хлорорганические соединения в нефти: проблемы и решения // Нефтяное хозяйство. 2021. № 4. С. 110–113.
- Кожин В.Н., Коновалов В.В.,

Табл. 3. Результаты промыслового контроля за фоновым содержанием ЛХОС по месторождениям Самарской области

Содержание ЛХОС, млн ⁻¹	Вклад, %	Продуктивные пласты
≤1,0	79,0	А0, А2, А3, А4, А3-1, А4-1, А4-2, Б0, Б2(С1), Б3(С1А), В1, В2, В1+Д3фам+Д3бур, Д1, Д2, Д1А, Д1Б, ДЗвор, Д1ДК, К1, К2, К4, О1, О2, О3, С3, С3-1, С3-2, С3-1А, О4, МЧ2, МЧ3, РДЗРД5
от 1,1 до 2,0	21,0	

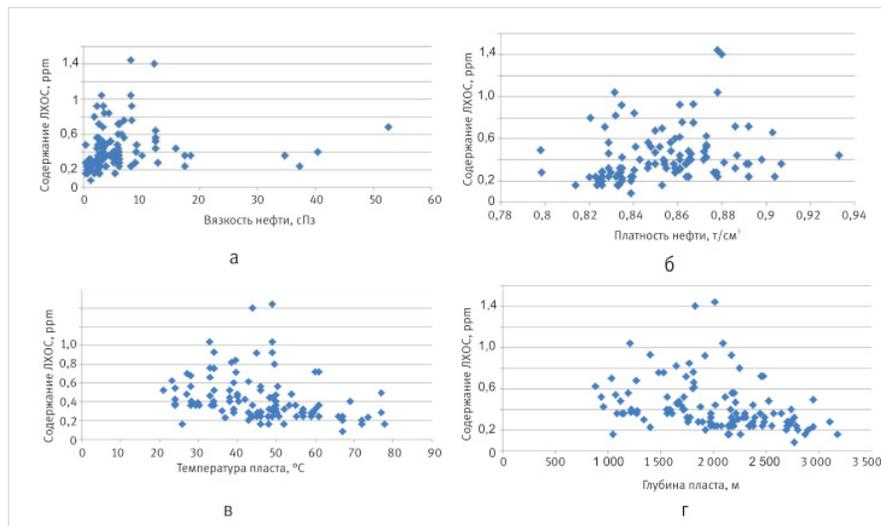


Рис. 3. Зависимость ЛХОС от: а — вязкости нефти, б — плотности нефти, в — пластовой температуры, г — глубины пласта

- Пашкевич К.Л. и др. Организация контроля изменения содержания хлорорганических соединений на объектах подготовки нефти АО «Самаранефтегаз» // Нефтяное хозяйство. 2021. № 8. С. 102–105.
- Татьянина О.С., Губайдулин Ф.Р., Судыкин С.Н. и др. Система контроля химических реагентов, применяемых в ПАО «Татнефть», на содержание органического хлора // Нефтяное хозяйство. 2021. № 7. С. 56–58.
- Водяницкий Ю.Н., Макаров М.И., Хлорорганические соединения и биогеохимический цикл хлора в почвах // Почвоведение. 2017. № 9. С. 1065–1073.
- Хусаенова И.И., Башировой Э.Р. Оценка влияния химических реагентов на процесс образования хлорорганических соединений в нефти. Уфа: «РН-БашНИПИнефть», 2021.
- «Основные результаты этапа № 3 «Исследование природы хлорорганических соединений в нефти и возможные механизмы их образования» выполненного в рамках ЦИП-310». Москва: АО «ТомскНИПИнефть», 2022.
- Татьянина О.С., Абдрахманова Л.М.,

- Судыкин С.Н., Жилина Е.В. Оценка влияния соляной кислоты на процесс образования хлорорганических соединений в нефти // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть. Набережные Челны: Экспозиция «НефтьГаз», 2017. С. 363–368.
- ГОСТ Р 52247-2021, Национальный стандарт Российской Федерации. Нефть. Методы определения хлорорганических соединений, Дата введения – 01.07.2022.
- Хуторянский Ф.М. Хлорорганические соединения в нефти. История вопроса и проблемы настоящего // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2002. № 3. С. 6–7.
- Хуторянский Ф.М. ХОС. Распределение по фракциям и способы удаления из нефти на стадии ее подготовки к переработке // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2002. № 4. С. 9–13.
- Левченко Д.Н. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. М.: Химия, 1985. 168 с.
- Корнеев Д.С. Изучение зависимости реакционной способности нефтяных асфальтенов от строения их молекул методом ступенчатой термодеструкции. Диссертация. Томск: 2019. 136 с.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Невядовский Евгений Юрьевич, к.х.н., главный специалист управления химизации производственных процессов ПАО «НК «Роснефть», Москва, Россия

Хафизов Вадим Мирхатимович, начальник управления добычи нефти АО «Самаранефтегаз», Самара, Россия

Фомина Наталья Валерьевна, к.х.н., начальник управления контроля качества АО «Самаранефтегаз», Самара, Россия

Коновалов Виктор Викторович, к.х.н., главный менеджер по ключевым проектам отдела внедрения новых технологий ООО «СамараНИПИнефть» (ОГ ПАО «НК «Роснефть»), Самара, Россия

Для контактов: konovalovv@samnipi.rosneft.ru