

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



БОГОМОЛОВ ПАВЕЛ АНДРЕЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ
НА ПРОЦЕСС КОРРОЗИИ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО
ОБОРУДОВАНИЯ**

2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
д. х. н., доцент Я.В. Ившин

Казань, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ВЛИЯНИЕ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРОДУКТОВ ИХ РАЗЛОЖЕНИЯ НА ПРОЦЕСС КОРРОЗИИ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ОБОРУДОВАНИЯ	12
1.1 Коррозионная опасность хлорорганических соединений, участвующих в процессах нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности	12
1.2 Источники коррозионно-активных агентов. Природные (нативные), синтетические ХОС и процессы их разложения	16
1.3 Примеры последствий попадания хлорорганических соединений в технологическую цепочку НПЗ и магистральные трубопроводы	21
1.4 Коррозионные поражения современного нефтеперерабатывающего оборудования и критерии их оценки	22
1.5 Способы предотвращения коррозии современного нефтеперерабатывающего оборудования. Ингибиторы коррозии	28
1.6 Основные методы количественного определения хлорорганических соединений в нефти и нефтепродуктах	29
1.7 Оценка степени загрязнения ХОС нефти, поступающей из различных источников	31
1.8 Заключение	34
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	36
2.1 Реактивы, материалы и оборудование	36
2.2 Объекты исследования	40
2.3 Приготовление растворов	41

2.4 Методы оценки влияния ХОС и продуктов их разложения на скорость коррозии стали.....	42
2.4.1 Гравиметрический метод определения скорости коррозии	42
2.4.2 Электрохимические методы определения скорости коррозии	44
2.5.1 Микрокулонометрический метод анализа	49
2.5.2 Рентгенофлуоресцентный метод анализа	55
ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРОДУКТОВ ИХ РАЗЛОЖЕНИЯ НА КОРРОЗИЮ СТАЛИ.....	58
3.1 Интенсификация процесса коррозии нефтеперерабатывающего оборудования в присутствии соляной кислоты	58
3.2 Оценка скорости коррозии углеродистой стали в чистых хлорорганических соединениях и растворах	62
3.3 Влияние соляной кислоты, образующейся при разложении ХОС на коррозию стали - как материала нефтеперерабатывающего оборудования	67
3.4 Оценка влияния хлоридов аммония и натрия на скорость коррозии конструкционной стали. Влияние степени раскисления стали	69
3.5 Выводы по третьей главе	81
ГЛАВА 4 ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВАХ.....	83
4.1 Аналитическое определение примесей хлорорганических соединений в химических реактивах, применяемых в производственных процессах добычи, подготовки и транспортировки нефти	83
4.2 Разработка методик пробоподготовки нефтепромысловых реагентов для определения хлорорганических соединений	89

4.2.1 Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов для определения хлорорганических соединений	91
4.2.2. Способ пробоподготовки нефтепромысловых химреагентов и определения в них хлорорганических соединений методом РФА с добавлением металлического висмута	97
4.2.3 Разработка способа пробоподготовки и определения хлорорганических соединений, а также оценки влияния химреагентов дозированных в нефть на образование в ней ХОС и органически связанного хлора методом перегонки	100
4.3 Методика оценки степени коррозионной опасности загрязненных ХОС реагентов, применяемых в нефтяной промышленности	106
4.4. Выводы по четвертой главе	110
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	112
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	118
ПРИЛОЖЕНИЯ	131

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Хлорорганические соединения (ХОС), содержащиеся в нефти, способны разлагаться на коррозионно-опасные соединения, оказывающие значительное влияние на состояние и коррозию нефтеперерабатывающего оборудования. Ежегодные потери нефтеперерабатывающей отрасли составляют миллиарды рублей в результате коррозии, вызванной неорганическими хлорсодержащими соединениями, образующимися при разложении ХОС, попадающих в нефть в процессе введения нефтепромысловых химреагентов при добыче. На сегодняшний день проведение анализа на определение содержания хлорорганических соединений в нефтепромысловых реагентах является обязательной процедурой входного контроля. Однако, несмотря на это по-прежнему отсутствует общая для всех испытательных лабораторий методика определения хлорсодержащих органических соединений с учетом того факта, что источниками загрязнения нефти ХОС могут быть не только нефтепромысловые реагенты, но и растворители и иные реагенты любой степени чистоты, которые используются в лабораториях или в промышленных технологиях.

Несмотря на наличие запрета использования хлорсодержащих органических соединений при производстве химических реагентов, используемых на нефтепромыслах, ХОС по-прежнему попадают в системы нефтепроводов, в качестве примеси, присутствующей в этих реагентах. Основную опасность хлорорганические соединения представляют для оборудования процессов переработки нефти, являясь иногда едва ли не основным источником неорганических хлорсодержащих соединений. В процессе первичной перегонки нефти хлорсодержащие органические соединения, пребывая в условиях высоких температур и давления способны вступать в реакции с компонентами нефти, что приводит к образованию коррозионно-агрессивного хлористого водорода.

Недостаток информации о степени опасности ХОС, присутствующих в нефти даже в небольших концентрациях, обострил решение проблемы предотвращения

загрязнения ХОС нефти при должном контроле за реагентами. Наблюдаемые на практике коррозионные явления продемонстрировали, насколько опасными могут быть последствия, даже если количество органических хлорсодержащих соединений не превышает нижний допустимого предел содержания, указанный в техническом регламенте Евразийского экономического союза «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию (ТР ЕАЭС 045/2017)» и «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту», который устанавливает предельное содержание массовой доли органических хлоридов во фракции нефти, выкипающей до температуры 204° С, не более 6 мг/кг.

Изучение данной проблемы позволит оценить степень опасности хлорорганических соединений, содержащихся в нефти, а также разработать приемы предотвращения их попадания в продукты нефтепереработки. В этой связи направление исследований в данной области является актуальным.

Степень разработанности темы исследования.

В литературных источниках описано влияние продуктов разложения хлорорганических соединений на коррозию нефтеперерабатывающего оборудования, показаны механизмы образования коррозионно-опасных агентов из ХОС, указаны источники загрязнения органическими хлорсодержащими соединениями нефти. Описаны случаи выхода из строя объектов нефтеперерабатывающего завода из-за разложения ХОС при переработке нефти. Представлены и разработаны различные методики по обнаружению хлора и хлорорганических соединений в нефти и реагентах. Однако в научной литературе не описано влияние чистых хлорсодержащих органических соединений и малых концентраций продуктов разложения ХОС на коррозию стали. Недостаточно уделено внимания нефтепромысловым реагентам, содержащим микроколичества хлорорганических соединений и отсутствие их классификации по степени опасности для нефтеперерабатывающего оборудования. Кроме того, представленные в литературе методики по контролю качества нефтепромысловых реагентов имеют ряд недостатков, не позволяющих достоверно оценить

содержание ХОС, в некоторых случаях характеризующихся длительностью и материальными затратами.

Целью работы является оценка степени влияния продуктов разложения органических хлорсодержащих соединений на коррозию нефтеперерабатывающего оборудования, разработка способов контроля, предотвращения попадания ХОС в нефть и классифицирование нефтепромысловых реагентов по степени коррозионной опасности в зависимости от содержания в них ХОС.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие основные задачи:

1. Определить скорость коррозии стали в товарных хлорорганических соединениях, продуктах их разложения и влияния этих продуктов на коррозионные процессы нефтеперерабатывающего оборудования.

2. Разработать методики пробоподготовки и определения содержания ХОС в нефти и нефтепромысловых реагентах, используемых при добыче нефти, а также при проведении анализов в лабораториях.

3. Показать, что вне зависимости от степени чистоты реактивов, используемых при анализе и пробоподготовке в них могут содержаться малые концентрации ХОС, что может повлиять на достоверность получаемых результатов по критерию в ТУ для компаний производителей нефтепромысловой химии «Отсутствие ХОС».

4. Выявить наиболее логичные и экономически эффективные подходы для устранения продуктов разложения ХОС, содержащихся в нефти.

5. Разработать модель классификации нефтепромысловых реагентов по степени коррозионной опасности в зависимости от количества содержания в них ХОС.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Показана высокая коррозионная опасность продуктов разложения хлорорганических соединений. Так, основные продукты разложения ХОС: NaCl , NH_4Cl и HCl с концентрацией 100 г/т вызывают коррозию стали 0,235; 0,111 и 0,913

мм/год соответственно, при допустимом значении скорости коррозии по стандартам ПАО «Роснефть» и других нефтедобывающих компаний не более 0,1 мм/год, что способно оказать негативное влияние на работу и безопасность нефтеперерабатывающего оборудования. При этом проведена количественная оценка неорганических соединений хлора, образующихся из разнообразных хлорорганических соединений.

2. Разработаны методики пробоподготовки нефтепромысловых реагентов при входном контроле качества, включающие в себя многократное экстрагирование раствором азотнокислого серебра. Разработанные методики показали свою эффективность в определении массового количества хлорорганических соединений при нижнем пределе обнаружения 1 ppm и обладают рядом преимуществ по сравнению с другими методиками, основным из которых является возможность проведения пробоподготовки большинства видов нефтепромысловой химии.

3. Показано, что для устранения продуктов разложения ХОС, содержащихся в нефти и являющихся сильными коррозионными агентами, наиболее логичным и экономически эффективным подходом является отбраковка нефтепромысловых реагентов, содержащих указанные соединения с целью недопущения проникновения на нефтепромысел. Это осуществляется за счет заблаговременного выявления при входном контроле с помощью аттестованных методик анализа при установленном минимальном значении предела обнаружения не менее 1 ppm и границами относительной погрешности 41%, предела повторяемости 45% и предела воспроизводимости 56% при доверительной вероятности $P=0,95$ в диапазоне измерений от 1,0 ppm до 2,5 ppm включительно.

4. На основе подходов риск-менеджмента разработана классификация степени и проведена оценка коррозионной опасности нефтепромысловых реагентов в зависимости от количества присутствующих в них хлорорганических соединений.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в выявлении основных закономерностей и источников загрязнения нефти хлорорганическими соединениями, и оценка влияния на скорость коррозии стали малых концентраций хлорсодержащих неорганических соединений, образующихся при разложении хлорорганических соединений.

Практическая значимость работы заключается в разработке способов подготовки нефтепромысловых реагентов, позволяющих минимизировать попадание хлорорганических соединений в нефть, что позволяет существенно снизить коррозию нефтеперерабатывающего оборудования.

Методология и методы исследования.

Для изучения влияния продуктов разложения хлорорганических соединений на коррозию нефтеперерабатывающего оборудования использовали такие методы анализа, как: гравиметрический, поляризационных кривых и измерения тока коррозии.

Для предотвращения попадания хлорорганических соединений в нефть и, как следствие, уменьшения количества коррозионных агентов, использовали рентгенофлуоресцентный, микрокулонометрический и хроматографический методы анализа.

На защиту выносятся:

1. Оценка коррозионной опасности товарных хлорорганических соединений и продуктов их разложения, а также степень их влияния на работоспособность оборудования нефтепереработки.

2. Методики пробоподготовки для рентгенофлуоресцентного, микрокулонометрического методов анализа, газовой и газожидкостной хроматографии, для количественного определения хлорорганических соединений в нефтепромысловых химических реагентах.

3. Определение микрокулонометрическим методом малых количеств (от 0,5 ppm) хлорорганических соединений в составе химических реактивов разной степени чистоты.

4. Оценка риска коррозионной опасности нефтепромысловых реагентов в зависимости от количества содержащихся хлорорганических соединений.

Достоверность выводов обеспечена применением современных аналитических методов, стандартных и разработанных методик испытаний, согласованностью данных, полученных при использовании комплекса методов исследования и в сопоставлении полученных результатов с известными теоретическими и экспериментальными данными других авторов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были изложены на конференциях: X международная научно-технической конференции, Новополюцк, 8 – 9 декабря 2022 г.; Научно-практическая конференция «Практические аспекты нефтепромысловой химии», Уфа, 2022; XXV междунар. науч.-практ. конф. Современные проблемы экологии. Тула, 2020.

Личный вклад автора. В диссертации представлены разработанные методики и результаты исследований, выполненных лично или с участием автора. Ему принадлежит основная роль в выборе методов исследования, обработке экспериментальных данных, интерпретации и обобщении полученных результатов. Экспериментальная часть выполнена лично автором или под его руководством на кафедре технологии электрохимических производств ФГБОУ ВО «КНИТУ», а также в лабораториях ООО ГЦСС «Нефтепромхим» и Котласского химического завода.

Работа и сопутствующие публикации выполнены в рамках работ испытательного центра ООО ГЦСС «Нефтепромхим», кафедры «Технологии электрохимических производств» ФГБОУ ВО «КНИТУ» и ОАО «Котласский химический завод».

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 10 печатных изданиях, 4 из которых - журналы, входящие в перечень ВАК, 3 – патенты РФ и 3 – тезисы докладов

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и приложений. Диссертационная работа изложена на 139 страницах

машинописного текста, содержит 28 рисунков, 35 таблиц и 2 приложения, в тексте представлены ссылки на 121 литературный источник.

ГЛАВА 1 ВЛИЯНИЕ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРОДУКТОВ ИХ РАЗЛОЖЕНИЯ НА ПРОЦЕСС КОРРОЗИИ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ОБОРУДОВАНИЯ

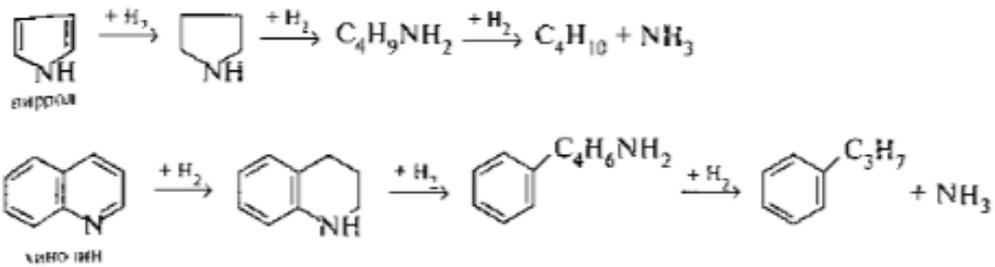
1.1 Коррозионная опасность хлорорганических соединений, участвующих в процессах нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности

Хлорорганические соединения являются коррозионноактивными загрязнителями нефти, приводящими при перегонке к увеличению скоростей коррозии оборудования и пассивации катализаторов риформинга [5]. Наличие хлорорганических соединений в нефтепродуктах может приводить к коррозионным разрушениям двигателей внутреннего сгорания и узлов приборов, в которых происходит сжигание нефтепродуктов [6].

К подобным реагентам относят легколетучие ХОС (ЛХОС) такие как: четыреххлористый углерод (ЧХУ), трихлорэтан, дихлорэтан, хлороформ и так далее. При перегонке нефти ЛХОС попадают в бензиновую фракцию, относящуюся к легким, где на установках гидроочистки и во время процесса риформинга во время обработки ее подвергают гидроочистке от серосодержащих соединений обработкой водородом в присутствии катализатора при высоком давлении [7-9].



В этих условиях бóльшая часть органически связанного хлора превращается в хлористый водород [10-13]. При высоких содержаниях ЛХОС установка гидроочистки может быть разрушена в считанные дни, то же имеет место во время процесса риформинга, где протекают реакции водорода с нейтраллизаторами [14-15]. Хлористый водород может вступать во взаимодействие с аммиаком, выделившимся в процессе гидроочистки в реакции гидрирования [16]



с образованием хлористого аммония (NH_4Cl), что может привести к дополнительному изнашиванию и забиванию отложениями оборудования и его коррозии. Так, переработка нефти с высоким содержанием хлорорганических соединений [17] может оказать отрицательное воздействие на работу следующего оборудования:

- ректификационная колонна [18].
- установка каталитического крекинга с кипящим слоем катализатора и установка замедленного коксования.
- установка каталитического риформинга [19-20].
- установка гидрирования [19-20].

В условиях конденсации паров воды, т.е. при значениях температуры 70-130 °С (в зависимости от давления) хлористый водород образует соляную кислоту HCl , которая вызывает интенсивную электрохимическую коррозию [21] металлов, особенно углеродистых и низколегированных сталей. Также на образование хлористого водорода оказывает влияние наличие следов сильных нуклеофилов (например, NaOH). Наибольшая активность ХОС наблюдается на установках атмосферной колонны [22], предварительной гидроочистки сырья, дизельного топлива, газофракционирования и риформинга. Пределы выкипания ХОС в основном совпадают с пределами выкипания бензиновых фракций, поэтому основной ущерб наблюдается на установках каталитического риформинга из-за высокой скорости коррозии, обусловленной образованием HCl , и частичной дезактивацией катализаторов. Имеются данные о том, что процесс выделения хлористого водорода начинается при 150 °С и наиболее интенсивно протекает в интервале 250-350 °С. Кроме того, выделение хлористого водорода сильно зависит от природы перегоняемой нефти.

В протоколе совещания у первого заместителя министра И.А. Матлашова в Министерстве энергетики Российской Федерации, протокол No ИМ-177п от 2 октября 2001 г., отмечено, что на нефтеперерабатывающих предприятиях Кириши, Рязанский, Ачинский, Ангарский, Комсомольский, Хабаровский, Московский, Мозырский и др. участились случаи выхода из строя блоков предварительной очистки установок риформинга, сопровождающиеся аварийными остановами технологических узлов. В качестве причин останова оборудования на совещании были отмечены: образование большого количества хлоридных коррозионно-солевых отложений в аппаратуре, и чрезвычайно высокая скорость коррозии оборудования, которая составляла до 2-4 мм в неделю (при норме 0.1-0.3 мм в год). Проблемы коррозии и солеотложения характерны для всех типов установок риформинга и были отмечены также на установках гидроочистки керосина и дизельного топлива (Кириши, Мозырь, Ачинск). Коррозии подвержены также трубопроводы и оборудование газофакельного хозяйства, установок газофракционирования. Химический анализ отложений из оборудования технологических установок показал, что они представлены хлоридом аммония и хлоридами железа. Количество хлористого водорода в водородсодержащем газе блоков предварительной гидроочистки достигает 3501 мг/нм^3 , в углеводородном газе – до 700 мг/нм^3 . Величина рН дренажных вод снижалась до недопустимого уровня 0.5-0.6 единиц. Содержание хлористого водорода в газах при нормальной эксплуатации установки не должно превышать 2 мг/нм^3 . По данным различных нефтеперерабатывающих предприятий концентрация органических хлорсодержащих соединений в прямогонном бензине – сырье риформинга составляла от 20 до 100 ppm. Присутствие хлорсодержащих соединений в прямогонных бензиновых фракциях приводит к дезактивации катализаторов гидроочистки блоков риформинга [23] и некоторых других вторичных процессов. Для определения источников попадания HCl в гидрогенизат проводились исследования по определению общего хлора, в том числе хлора, связанного с органическими соединениями, а также минерального. Исследованиями показано, что доля последнего не превышает 10% от уровня содержания органических

соединений хлора. Были принято решение о срочных мерах по прекращению использования хлорорганических соединений при добыче и транспорте нефти. Для этого Департамент нефтяной промышленности уведомил все нефтедобывающие предприятия о недопустимости применения указанных соединений. Однако и по сей день не редкость, когда ХОС содержится в нефтепромысловых реагентах, которые не отбракованы из-за отсутствия должного контроля и методик по определению опасных соединений, что в конечном итоге, приводит к проникновению хлорорганических соединений в нефть и, как следствию, ее загрязнению.

Проблема ХОС появилась в Российской Федерации весной 2001-го года вследствие решения об использовании легколетучих соединений для повышения нефтеотдачи пластов. В патенте RU № 2125647 от 1999 года описано использование состава реагента для добычи нефти, содержащего 15–25 % хлороформа или четыреххлористого углерода в качестве растворителя. В работе [24] показано, как хлорорганические соединения распределяются по фракциям нефти. Во фракции, выкипающей до 204°C содержание ХОС может быть в десятки раз меньше, чем в высококипящий фракциях.

Находящиеся в сопутствующей нефти пластовой воде хлористые соли, сероводород и хлороводород являются опаснейшими коррозионными агентами в технологических средах [25] установок подготовки и первичной переработки нефти. Количество хлороводорода, которое образуется при разложении хлорорганических соединений, в нередких случаях может значительно превышать количество хлороводорода [26], образующегося при распаде гидролизующихся хлоридов. В пересчете на хлор-ионы концентрация ХОС в нефти может достигать 100 мг/л и вызывать коррозию в установках атмосферной и вакуумной перегонки [27].

Хлористоводородно-сероводородная коррозия обусловлена совместным воздействием на металл HCl и H₂S, растворенных в жидкофазной водной среде

(конденсированной влаге). Уменьшение хлористоводородной коррозии достигается использованием процессов аминирования и защелачивания нефти.

Основной причиной выхода из строя печного оборудования при использовании в качестве топлива мазута является коррозия металла, вызванная зольными отложениями, образующимися при сжигании мазута. Соединения серы, ванадия, натрия, хлора, находящиеся в зольных отложениях, приводят к образованию легкоплавких соединений - эвтектик - и тогда возможна ускоренная коррозия в расплаве [28].

Защелачиванием нефти на блоке ЭЛОУ достигается: снижение хлористоводородной коррозии на блоке АТ; уменьшение содержания хлоридов в продуктах, поступающих на риформинг; сокращение расхода щелочных реагентов в обессоленную нефть, что в свою очередь улучшает качество мазута, способствует предотвращению прогара печных труб, уменьшению солевых отложений на тарелках ректификационных колонн и улучшению их работы [29].

Введение содо-щелочного раствора в обессоленную нефть (щелочная обработка нефти на блоке АТ) [29] целесообразно проводить при переработке нефтей, практически не содержащих хлорорганических соединений (например, веселовская с содержанием таковых 0,065 мг/л в пересчете на хлор), или, если температура нефти на блоке обессоливания ниже 120 °С [14]. Для наиболее эффективного удаления ХОС из нефти в работе [30,31,32] на основании проведенных исследований предложена технология удаления ЛХОС из нефти. Разработанный алгоритм позволяет осуществлять очистку нефти от ЛХОС алканового и алкенового рядов.

1.2 Источники коррозионно-активных агентов. Природные (нативные), синтетические ХОС и процессы их разложения

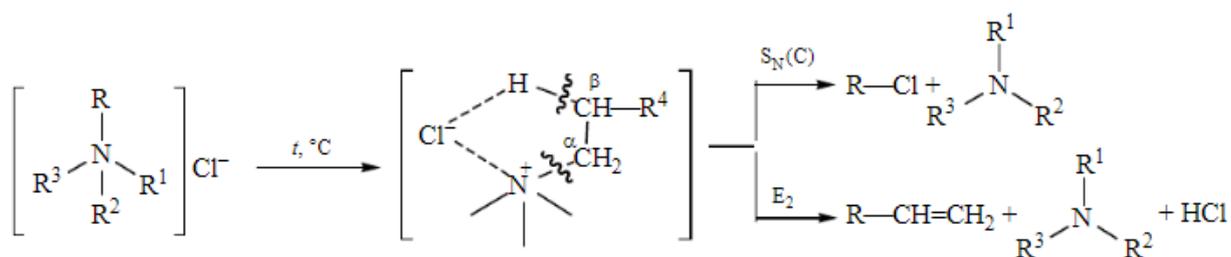
Главной причиной поступления ХОС в нефть являются нефтепромысловые химические реагенты [33]. В относительно редких случаях подобное происходит

по причине намеренного использования хлорорганических соединений в процессах интенсификации и борьбы с осложнениями нефтедобычи. Пресекать подобное «вредительство» возможно с помощью специальных процедур, существующих в различных организациях, осуществляющих входной контроль образцов для дальнейшей оценки возможности использования реагента в нефтяной отрасли. Иной вариант проникновения загрязненных хлорорганическими соединениями реагентов в нефтепромысловые технологии — это намеренный обход недобросовестными поставщиками всех процедур контроля ради увеличения прибыли или сбыта отходов производства [34]. Подобные реагенты не подвергаются испытаниям в лаборатории при входном контроле благодаря различным, зачастую коррупционным схемам. Известен случай [35] намеренного сброса поставщиком углеводородных отходов, содержащих ХОС в один из трубопроводов НПЗ в течении 10 месяцев, что привело к загрязнению сырой нефти хлорорганическими соединениями, массовая концентрация которых характеризуется диапазоном 3 - 3000 ppm.

Наиболее частым явлением является поступление хлорорганических соединений в нефть в виде примесей, содержащихся в химических реагентах [36-38]. Из-за отсутствия действенной методики определения ХОС в испытательной лаборатории, производящей входной контроль для нефтяной компании, такие реагенты могут попасть в нефть.

Еще один вариант попадания ХОС в нефть возможен за счет образования хлорорганических соединений в результате взаимодействия реагента с нефтью или разложения реагента [36,37,39] с образованием ХОС. Необходимо отметить, что реагенты, применяемые для обработки скважин, гидроразрыва пласта и бурения также могут служить источниками образования ХОС.

В первом случае реагенты, содержащие соли четвертичных аммониевых соединений (ЧАС), при перегонке разлагаются с образованием ХОС. Реакция термического разложения ЧАС может протекать по двум различным механизмам [40]: нуклеофильному замещению на четвертичный азот $SN(C)$ и β -элиминированию ($E2$).



Механизм, описанный в статье [40], включает одновременный гетеролитический разрыв связей C β -H и Ca-N $^+$, в то время как нуклеофильное замещение разрывает связь Ca-N $^+$ с образованием ХОС. В отсутствие β -атомов водорода, в случае наличия метильных и бензильных заместителей при атоме азота, реакция β -элиминирования невозможна, так что процесс сводится к нуклеофильному замещению. Следует отметить, что термическое разложение ЧАС преимущественно протекает в виде нуклеофильного замещения при температуре, не превышающей 300°C, и в виде β -элиминации при более высоких значениях температуры.

Результаты подобного исследования были опубликованы в журнале «ПРОнефть» в статье «Образование легколетучих хлорорганических соединений при первичной перегонке нефти в результате разложения химических реагентов, содержащих соли четвертичных аммониевых соединений» [41]. Хотя сами соли четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) не принимаются за ХОС и тем самым не подпадают под запрет ТР ЕАЭС 045/2017, их применение при изготовлении химреагентов и дозирование в товарную нефть будет приводить к образованию ХОС на нефтеперерабатывающих заводах.

Если дозировать в нефть реагент с ЧАС и перегнать ее в соответствии с ГОСТ Р 52247 [42] или ASTM D 4929 [43,] то при анализе в нефти будет обнаружено наличие хлорорганических соединений.

Еще один случай образования ХОС выявлен при контакте нефти с кислотными составами [44]. В работе [45], проведены исследования по моделированию взаимодействия соляной кислоты с нефтью в пласте. Было выявлено, что при добавлении кислотного состава в количестве 10% в нефть с исходным содержанием ОС менее 5 ppm и последующей обработке этой смеси при

температуре 25°C и давлении 30 атм. в реакторе, в полученной из нефти нефти после обезвоживания массовая доля ОС составила 344 ppm при добавлении первого кислотного состава и 284 ppm при добавлении второго.

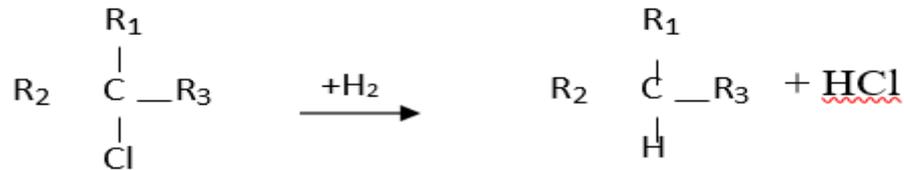
Впервые данное явление было описано в работах специалистов ТатНИПИнефть [46] и Самаранефтегаз, СамараНИПИнефть, СамГТУ. Совместные исследования АНО «ГЦСС «Нефтепромхим» с ООО «Газпромнефть НТЦ» и ООО «Газпромнефть-Приразломное» подтвердили, что после контакта нефти с кислотным составом в нефти наблюдалось образование ХОС при различных температурах: комнатной, 50 °С, 80 °С. Для определения содержания органического хлора в нефти после солянокислотных обработок были разработаны методы, защищенные патентом РФ №2734388 [47] и патентом РФ №2780965 [48].

Природные (нативные) ХОС встречаются во всех нефтях [49], за некоторым исключением, и представлены в основном органическими солями, содержащими хлорид-ионы, и хлорсодержащими лигандами в металлических комплексах, которые сосредоточены главным образом в асфальтосмолистой части нефти. Кроме того, природные ХОС могут синтезироваться и трансформироваться различными группами микроорганизмов в присутствии или отсутствии кислорода [50]. Нативные ХОС сами по себе коррозионной активностью не обладают, однако при перегонке нефти до 380°C частично разлагаются с выделением хлористого водорода и частично крекингуются, превращаясь в ХОС с меньшей молекулярной массой, которые распределяются по фракциям нефти.

К настоящему времени получено достаточно доказательств того, что некоторые ХОС нефти могут иметь биогенную природу: ряд стадий биоценоза микроорганизмов включает хлорирование компонентов нефти при взаимодействии с хлорид-ионами [51]. Абиотическое хлорирование осуществляется также в результате окислительно-восстановительных реакций с участием ионов Fe^{3+}/Fe^{2+} , однако протекает в несколько раз медленнее [52].

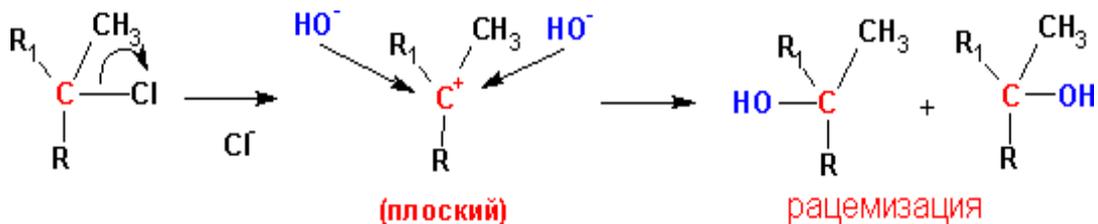
Хлор, как и другие галогены встречается на всех нефтяных месторождениях [53]. Его содержание всегда значительно выше, чем других галогенов.

Известно, что хлор в нефти может находиться лишь в виде ХОС. При гидрировании хлорорганических соединений образуются соответствующие углеводороды и хлористый водород



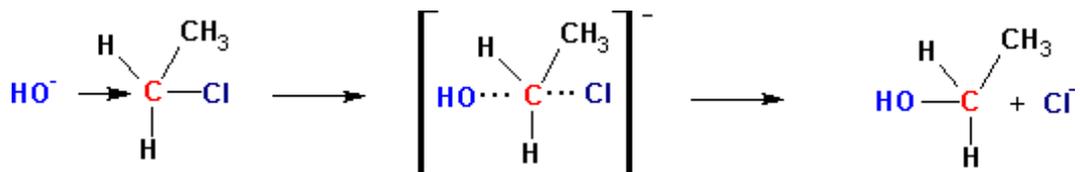
Также хлорорганические соединения могут терять хлор путем его замещения у sp^3 - гибридизованного атома углерода. Эти реакции могут протекать по мономолекулярному и бимолекулярному механизмам замещения:

Мономолекулярное нуклеофильное замещение (SN1):



Бимолекулярное нуклеофильное замещение (SN2):

Предполагается, что реакция протекает по следующей схеме:



В результате протекания этих реакций в углеводородных потоках, подвергающихся нагреванию и содержащих в своем составе следы сильных нуклеофилов (например, NaOH, который повсеместно используется в нефтепереработке) имеет место образование хлористого водорода и спиртов. Эти реакции являются крайне нежелательными и могут протекать при первичной переработке нефти, в теплообменной аппаратуре, при подогреве сырья установок гидроочистки. Теплообменники в наибольшей степени подвержены точечной коррозии также из-за воздействия экстремальных температур помимо агрессивной среды [54].

1.3 Примеры последствий попадания хлорорганических соединений в технологическую цепочку НПЗ и магистральные трубопроводы

Один из наиболее известных и недавних случаев попадания ХОС в нефть произошел в 2019 году на участке магистрального трубопровода «Дружба», что привело не только к значительным коррозионным разрушениям, но и финансовым и репутационным потерям.

В мировой практике переработки нефти известны случаи появления в сырых нефтях больших количеств легких ХОС. В 1960-е годы они были обнаружены в поступающих на американские НПЗ в Хьюстоне, Канзасе и Оклахоме нефтях. Этими соединениями наиболее часто были четыреххлористый углерод, хлороформ, хлорэтилен, дихлорэтан и трихлорэтилен – растворители, которые применялись на промыслах для удаления парафиновых отложений (промывка коллектора) [55]. Пределы выкипания этих соединений в основном совпадают с температурой кипения бензиновой фракции [56,57], поэтому ущерб обычно наносится установкам предварительной гидроочистки, каталитического риформинга и изомеризации (из-за высокой скорости коррозии, обусловленной образованием HCl, частичной дезактивацией катализатора и простоев установок).

Известен случай в 2001-2002 гг. попадания ХОС в нефть и причины этого на Ангарском НПЗ. Специалисты ТомскНИПИнефть по специально разработанным методикам провели анализ поступившей нефти и определили в ней такие легкие соединения, как: четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, хлороформ, тетрахлорэтилен, 1,1,1,2- тетрахлорэтан. Источниками этих хлорорганических соединений оказались закачиваемые в скважину реагенты АПК и АМК.

Применение в процессе добычи, транспортировки и переработки нефти реагентов, содержащих ХОС, крайне нежелательно, так как удаление ХОС, находящихся в одной фазе с нефтью, на блоке ЭЛОУ не представляется возможным. [57]

Загрязненным ХОС морское топливо способно наносить серьезный ущерб, влияя, как на основные, так и на вспомогательные двигатели. Загрязнённое топливо

может нанести серьёзный ущерб двигателю и его компонентам, например, вызывая коррозию топливных насосов и забивая фильтры. Это влияет на работу и, в самых тяжёлых случаях, на безопасность судна.

1.4 Коррозионные поражения современного нефтеперерабатывающего оборудования и критерии их оценки

В процессе эксплуатации металл оборудования установок переработки нефти подвергается совокупному воздействию высоких температур и давлений сред с коррозионно-агрессивными соединениями, механических нагрузок и т.д., приводящему к ухудшению коррозионной стойкости и механических свойств, и, как следствие, зачастую, к внезапному разрушению металла и аварийным ситуациям, главной причиной которых являются локальные виды коррозии [58]. При выяснении причин и видов коррозионных разрушений оборудования НПЗ, как правило, учитываются агрессивность сырья и рабочие условия эксплуатации установок, однако этого недостаточно [59, 60].

Присутствие на поверхности металла и в питтингах агрессивных ионов не только из технологических сред, но и образовавшихся при пропаривании оборудования в период его ремонта, приводит к дальнейшему развитию и перерождению питтингов и коррозионному растрескиванию [61,62]. Металлографические исследования показали, что трещины, образованные в результате КР сварных швов, околошовных зон и плакирующих слоев характерны для хлоридного растрескивания [63].

Причинами возникновения коррозионных процессов, в первую очередь, является присутствие в нефтяном сырье углеводородных гетероатомных соединений природного и техногенного характера, содержащих атомы серы, азота, хлора и кислорода [64-66]. Так, например, вследствие значительного содержания серо-, азот- и хлорсодержащих соединений в нефти, перерабатываемой в ООО «РН-Комсомольский НПЗ» на установках гидроочистки дизельного топлива образуется большое количество H_2S , NH_4 и HCl [67], как и при переработке западносибирской

нефти [68]. Разрушению подвергаются, в том числе, системы охлаждения верхнего потока колонны сепаратора [69]. ГАС в технологических условиях переработки нефти и фракций нефтепродуктов образуют в результате смежных химических реакций гидролиза и гидрогенолиза летучие неорганические соединения: хлороводород (HCl), сероводород (H_2S), аммиак и вода в диссоциированном виде и в виде конденсированных соединений - солей NH_4Cl ; $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, которые обладают склонностью к образованию твердой фазы и высокой коррозионной агрессивностью в присутствии воды. Наибольшему разрушению подвергается конденсационное оборудование, теплообменники [70], сепараторы, внутренние устройства ректификационных колонн. На рис. 1.4 показано растрескивание плакировки сырьевых теплообменников. Ректификационная колонна вследствие присутствия в сырье риформинга органических хлорсодержащих соединений буквально начинает разрушаться (рис. 1.1).

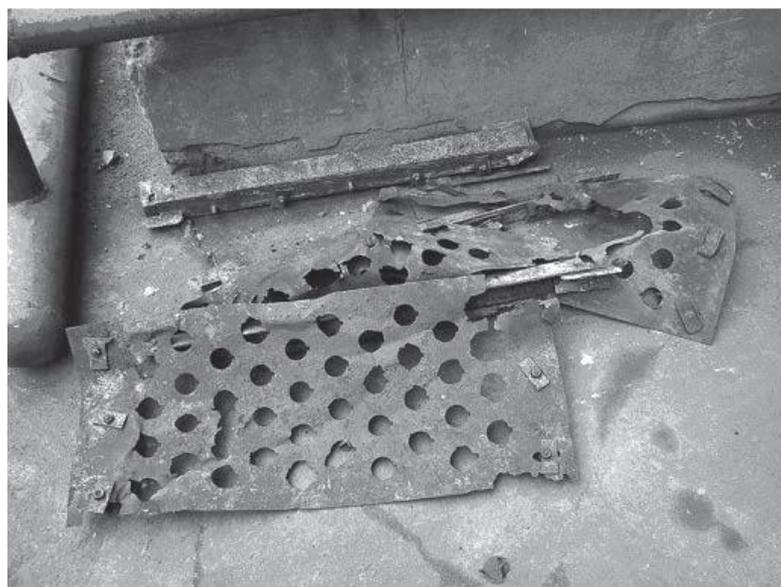


Рисунок 1.1 – Разрушенные полотна ректификационной колонны вследствие присутствия в сырье риформинга органических хлорсодержащих соединений [64]

Было установлено [64], что большое количество хлористого водорода способно адсорбироваться на катализаторе гидроочистки. Поступление органических хлорсодержащих соединений на катализатор приводит к резкому повышению содержания хлора в его объеме (рис. 1.2).

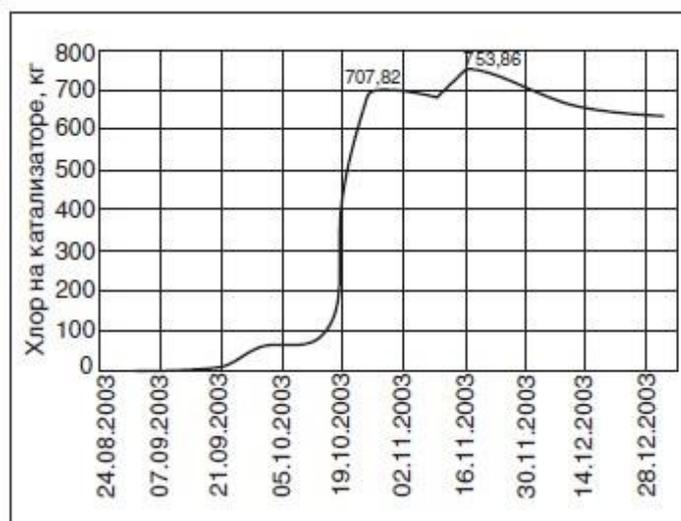


Рисунок 1.2 – Расчетное накопление хлора на катализаторе гидроочистки установки

Отложения хлористого аммония (рис. 1.3) в колонне представляют собой серьезную опасность. Помимо ухудшения гидродинамики ректификационных тарелок и коррозионного воздействия хлорида аммония на металл, возможен внезапный вынос больших количеств хлористого аммония в систему риформинга. К образованию опасных осадков приводит реакция между естественными основными азотистыми соединениями (гетероциклическими аминами) в сырой нефти и HCl [71].

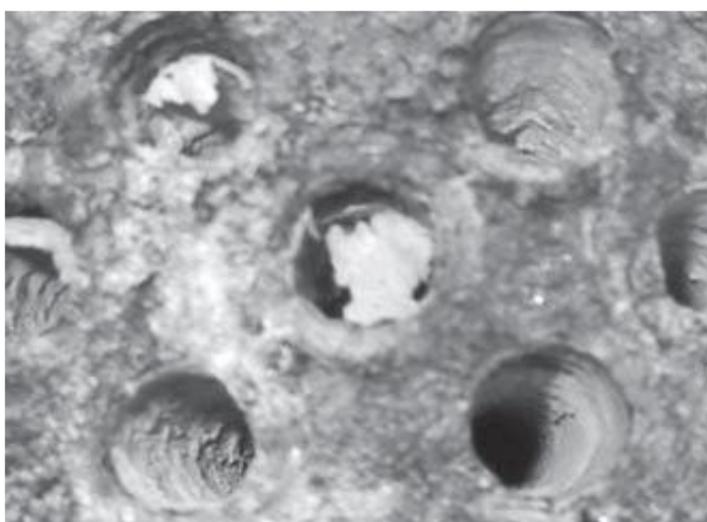


Рисунок 1.3 – Отложение хлорида аммония в трубопроводе на выходе из рекуперационных теплообменников блок риформинга



Рисунок 1.4 – Отложения в сырьевом теплообменнике Т-1/1 установки Л-35/11 (ремонт 2013 г.) Причина – наличие хлорсодержащих примесей в нефтяном сырье, поступающем в установку [72]



Рисунок 1.5 – Отложения в теплообменнике ХВ-201. 1-я секция установки Изомалк-2 (декабрь 2014 г., остановка в межремонтный пробег)

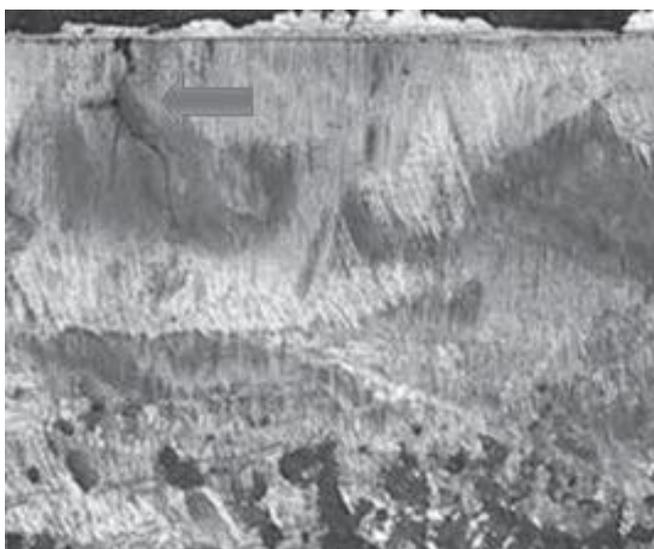


Рисунок 1.6 – Растрескивание плакировки теплообменника вследствие воздействия ГАС (срез металла, увеличение в 50 раз)

Такие залповые выбросы хлористого аммония могут привести к отравлению катализаторов риформинга и снижению их активности, кроме того, хлористый аммоний продолжает мигрировать по технологической схеме [73]. В процессе эксплуатации риску подвергается теплообменник высокого давления, где на U-образном изгибе могут образоваться кольцевые трещины из-за кристаллизации хлорида аммония в трубках (рис. 1.7) [74].



Рисунок 1.7 – Перелом U-образного изгиба теплообменника из-за отложений хлорида аммония

Наличие сероводорода в системе оказывает незначительное влияние на конденсацию воды, но очень усиливает коррозионное воздействие хлористого водорода на металлы.

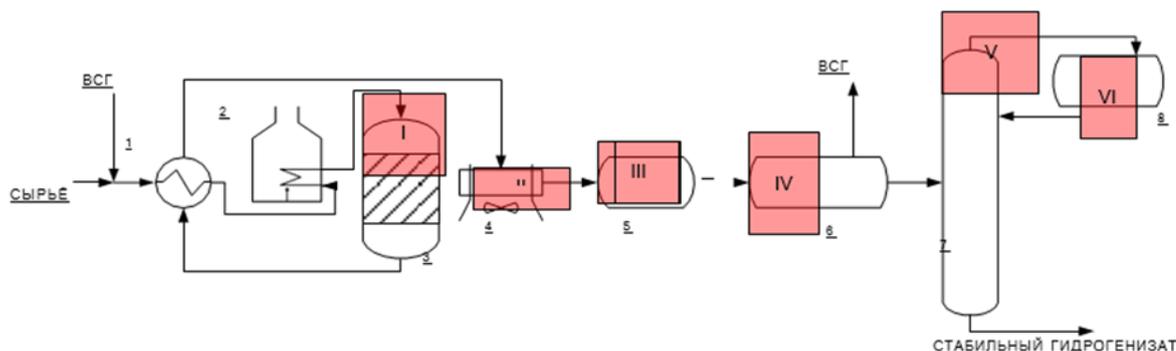


Рисунок 1.8 – Схема установки гидроочистки с указанием основных коррозионных проблем: 1 – теплообменник, 2 – печь, 3 – реактор, 4 – воздушные холодильники, 5 – водяной холодильник, 6 – сепаратор, 7 – отпарная колонна, 8 – рефлюксная емкость колонны. I – отложения на лобовом слое катализатора; II – интенсивная коррозия; III – интенсивная коррозия, солеотложение; V - интенсивная коррозия внутренних устройств колонны; VI - коррозия, накопление значительного объема отложений

На рисунке 1.8. приведена технологическая схема гидроочистки бензиновых фракций. Красным цветом выделены основные проблемные места при переработке фракций с повышенным содержанием ХОС и АОС. Одной из серьезных проблем является рост перепада давления по слою катализатора гидроочистки вследствие накопления значительного количества отложений [75]. Анализ отложений показал, что это продукты коррозии оборудования и большое количество углеродистых отложений.

В сырьевых теплообменниках, а также в трубчатке печи блока гидроочистки в больших количествах накапливаются коксовые отложения, что ухудшает теплотехнические параметры работы печи и в лобовом слое катализатора гидроочистки, это увеличивает перепад давления по слою катализатора [76,77].

Важно отметить, что содержание в нефтяных остатках асфальтенов, серы и металлов изменяется, как правило, симбатно [78]. Отложение кокса и сульфидов металлов вызывает потерю каталитической активности в результате химического изменения поверхности и физического блокирования пор и пустот неподвижного слоя.

1.5 Способы предотвращения коррозии современного нефтеперерабатывающего оборудования. Ингибиторы коррозии

Ингибиторы являются неотъемлемой частью борьбы с коррозией ввиду их эффективности и экономической целесообразности. Вещества, входящие в состав ингибиторов, способны сохранять функциональные свойства металлических поверхностей и металлоизделий, уменьшая наносимый коррозией вред [79, 80]. Подбор эффективных ингибиторов коррозии для нефтедобычи ведется уже не первый десяток лет, рассматриваются не только вопросы защиты от равномерной коррозии, но и от локальной, которая представляет наибольшую опасность. Наиболее эффективными из предложенных производителями ингибиторов коррозии на данный момент являются абсорбирующиеся, которые образуют на поверхности металла непроницаемую пленку за счет содержания различных ПАВ, а также имидазолина и его производных [81]. Подобная пленка защищает металл от воздействия агрессивной среды, увеличивая срок эксплуатации оборудования.

Преимущество метода защиты конструкций от коррозии с помощью ингибиторов – это возможность при небольших капитальных затратах замедлять их коррозионное разрушение, даже если эти конструкции давно находились в эксплуатации [82]. Актуальность проблемы разработки новых ингибиторов коррозии диктуется изменением условий эксплуатации месторождений и значительной потерей отечественных мощностей по производству ингибиторов коррозии. К сожалению, и в средствах, которые «признаны» бороться с коррозией не редко можно обнаружить коррозионно опасный ХОС. Были проведены хромато-

масс-спектрометрические исследования [67] проб ингибиторов коррозии и АСПО. В результате, в исследуемых пробах обнаружили ХОС. В пробе 1 ингибитора коррозии выявлены соединения: C_7H_7Cl , $C_{11}H_{23}Cl$, $C_{18}H_{31}ClO$, в пробе 2 ингибитора АСПО – C_7H_7Cl , $C_{11}H_{23}Cl$, $C_{14}H_{29}Cl$. Полученные данные лишь подтверждают важность более прецизионного входного контроля всех реагентов, используемых при нефтедобыче. Известны работы, связанные с попытками удаления ХОС из нафтенной фракции [83] с использованием микро- и нано- $\gamma-Al_2O_3$ при постоянной температуре 30 °С, однако данный метод окончательно не апробирован, особенно в плане оценки влияния на качество нефти и продуктов ее подготовки. Предпринимались попытки адсорбционного удаления органических хлоридов из модельного реактивного топлива с помощью цеолита Na-LSX [84]. Несмотря на все предпринятые попытки до сих пор не существует реального метода, который бы доказал свою полную эффективность.

1.6 Основные методы количественного определения хлорорганических соединений в нефти и нефтепродуктах

Определение количества ХОС в загрязненном реагенте при входном контроле является неотъемлемой частью борьбы с коррозией. Это позволяет предотвратить поступление опасного продукта на промысел, а значит и проникновения хлорорганических соединений в товарную нефть, которая в дальнейшем при попадании на НПЗ способна в условиях производственных процессов разлагаться на коррозионно-активные неорганические хлорсодержащие соединения, например, хлороводород или хлорид натрия.

В настоящее время существует три метода определения ХОС в нефти, суть которых изложена в нормативных документах:

1. ASTM D 4929-17 [43];
2. Российский стандарт ГОСТ Р 52247-2004 [42];
3. Международный стандарт ГОСТ 33342-2015 [85].

ASTM D 4929-17 был первым принятым в мире стандартом, в котором описывались две процедуры определения ХОС в предварительно отогнанной из пробы нефти легкой фракции (нафты): Метод А (Method A), включающий обработку нафты бифенилом натрия с последующим титрованием образовавшихся хлоридов, и метод Б (Method B), включающий окислительное сжигание пробы нафты в потоке кислорода с последующим кулонометрическим титрованием.

ГОСТ Р 52247-2004 разработан на основе ASTM D 4929-17, в который входят оба метода. Впоследствии в оба стандарта добавлен метод, основанный на определении ХОС с помощью рентгенофлуоресцентной спектromетрии. В 2015 году на основе двух ГОСТ разработан межгосударственный стандарт ГОСТ 33342-2015, куда вошли без изменений методы А и Б из американского стандарта и рентгенофлуоресцентный метод определения из ГОСТ Р 52247-2004, названный методом В, где наряду с волнодисперсионными (ВДРФ) спектрометрами отечественной разработки допускалось использовать монохроматические (МВДРФ, в английской аббревиатуре MWDXRF) спектрометры типа Clora, разработанные компанией XOS (США). В новый стандарт ASTM D 4929-2017 вошли зарубежные разработки на основе рентгеновских спектрометров сразу трех типов: а) энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный (ЭДРФ, в английской аббревиатуре EDXRF); б) монохроматический энергодисперсионный (МЭДРФ, MEDXRF); в) монохроматический волнодисперсионный (МВДРФ, MWDXRF) [26].

Общим недостатком для всех вышеперечисленных методов является количество ХОС, определяемое во фракции, отогнанной до 200°C, которое может разительно отличаться от фракции, отогнанной в диапазоне 200-360°C. Связано это с тем, что тяжелые ХОС при высоких температурах подвержены разложению. Данный факт был установлен в процессе работ по методике СвНИИ НП.

На факт потери ХОС при подготовке пробы указывается и в работах [86, 87], где предложен способ хроматографического анализа [88], с оборудованием газового хроматографа системой обратной продувки, которая позволяет защитить хроматографическую колонку от загрязнения тяжелыми фракциями нефти. Тем не

менее, описанные выше методы являются неотъемлемыми инструментами для анализа и определения ХОС в нефти [89, 90].

В настоящий момент различными НИИ и сторонними организациями разработаны и продолжают разрабатываться и аттестоваться различные методики пробоподготовки нефтепромысловых химических реагентов, аналитические стратегии и подходы к идентификации ХОС [91], а также дополнительные способы очистки нефти, соответствующие используемым согласно ГОСТ методам, но в тоже время дополняющие их. Так, например, патент RU 2810972 С1 дополняющий метод Б, декларирующий введение раствора нитрата серебра в неполярный экстракт полярной пробы нефтепромыслового реагента с обеспечением избытка ионов серебра до прекращения выпадения осадка. Другим примером является способ очистки нефти от ХОС с помощью обработки гидроксидом натрия под влиянием температуры. Известен также метод определения ХОС в нефти с помощью хроматографического метода с использованием парофазного проботборного устройства. Хотя этот метод и зарекомендовал себя в качестве высокоточного, он имеет ограничение по проведению испытаний по содержанию ХОС не более 200 ppm. Это не позволяет полностью автоматизировать процесс, так как пробу необходимо разбавлять. Кроме того, состав ХОС в нефти может быть более разнообразным, чем количество градуированных по конкретным ХОС приборов.

1.7 Оценка степени загрязнения ХОС нефти, поступающей из различных источников

Наличие хлорорганических соединений в нефти — это не редкость и зачастую количество ХОС может достигать концентрации от 40-100 мг/дм³, которые во время процесса обессоливания на установках ЭЛОУ в отличие от неорганических хлоридов не вымываются.

Таблица 1.1 – Количество хлорсодержащих соединений в различных нефтях [92]

Нефть	Содержание хлора в нефти, мг/дм ³		Кол-во HCl, выделившегося из ХОС при перегонке нефти до 380°С, мг/дм ³	Степень разложения ХОС до HCl, %
	неорганических хлоридов	связанного с ХОС		
Арланская	22	92	65	71
Ромашкинская	15	97	48	49
Самотлорская	1	73	10	14
Усинская	5	60	25	42
Волгоградское НПЗ	2	40	13	32
Мангышлакская	5	30	2	7
Московский НПЗ	4	40	15	38
Краснодарский НПЗ	10	40	15	38
Веселовская	2	0	0	-
Мозырский НПЗ	3	98	20	20

Таблица 1.2 – Количество образовавшегося HCl при переработке обессоленной нефти на установках первичной переработки нефти

Предприятие	Установка	Количество образовавшегося HCl в верхних погонах колонн К-1 и К-2, г/час		
		К-1	К-2	Суммарно
ООО «КИНЕФ»	ЭЛОУ- АВТ-2	60 – 70	580 – 600	640 - 670
	ЭЛОУ- АВТ-6	230 - 700	600 - 1000	830 - 1700
ОАО «ТАНЕКО»	ЭЛОУ- АВТ-7	~ 270	~ 600	~ 870

Представленные в таблицах 1.1 и 1.2 данные свидетельствуют о том, что традиционная промывка нефти на ЭЛОУ не обеспечивает удаление ХОС из нефти. Более того, из данных видно, что ХОС является дополнительным и, в некоторых случаях, весьма весомым источником образования хлороводорода в процессе первичной перегонки [92]. Содержание органических хлорсодержащих соединений в нефти, керосине и легком дизельном топливе было также обнаружено авторами работ [93, 94]. В них указано, что массовая концентрация ХОС приблизительно составила 302,93, 729,45 и 836,90 мг/л соответственно, а сами соединения представлены в виде трихлорэтилена, 3-хлор-2-метиланилина, 5-хлор-2-метиланилина и 2,6-дихлор-3-метиланилина и были идентифицированы в трех типах легких дистиллятов сырой нефти SL. В аналогичном исследовании [95] сырой нефти, относящейся к категории легкой малоокислотной, определили содержание хлорорганических соединений 141,1 мг/л в диапазоне кипения от 39,2 °С (начальная точка кипения) до 60 °С. В табл. 1.2. приведены результаты расчетов количества образующейся HCl при переработке обессоленной нефти, выполненных на основании аналитических измерений газа, бензина

и воды рефлюксных емкостей установок первичной переработки нефти. Определение содержания неорганических соединений хлора в нефти не дает верной картины относительно коррозионного воздействия нефти в процессе ее перегонки из-за неучета ХОС, которые и являются основным источником коррозионно-опасного хлористого водорода. Только лабораторные испытания могут определить сколько в процессе перегонки нефти выделится HCl, образованного за счет неорганических соединений хлора и разрушения хлорорганических соединений.

1.8 Заключение

Обзор литературных источников показал, что коррозионное разрушение нефтеперерабатывающего оборудования под влиянием продуктов разложения ХОС является значительной проблемой мирового масштаба. Ежегодно нефтедобывающая отрасль в России терпит миллиардные убытки из-за попадания ХОС в нефть преимущественно через нефтепромысловые реагенты.

В настоящее время вопросами контроля хлорорганических соединений занимаются многие исследователи и лаборатории, а одной из актуальнейших проблем является недопущение проникновения ХОС в нефть. Для этого разрабатываются различные методы пробоподготовки нефтепромысловых реагентов в лабораториях при входном контроле. К сожалению, на данный момент разные лаборатории могут использовать различные методики определения ХОС, что может сказываться на точности получаемых результатов, так как нет единой обоснованной методики для всех испытательных лабораторий. Кроме того, крайне мало информации о степени влияния продуктов разложения ХОС на коррозию оборудования НПЗ и о количестве соляной кислоты, образующейся из разных хлорорганических соединений в процессе переработки нефти, а также о коррозионных разрушениях, которые могут возникнуть в присутствии ХОС в минимально допустимых количествах (порядка 6 ppm).

В этой связи актуально решение проблемы, заключающейся в разработке совокупности приемов адекватной оценки влияния чистых ХОС и продуктов их разложения на коррозию нефтеперерабатывающего оборудования. Это является одним из подходов к оценке степени опасности ХОС даже при их минимальном содержании. Одним из приемов в данном случае является разработка действенных методик пробоподготовки, которые могут использоваться испытательными лабораториями. Кроме того, на основании результатов исследований следует доказать, что ХОС может содержаться не только в нефтепромысловых реагентах, но и в растворителях и реагентах, используемых в лаборатории для анализа, вне зависимости от степени чистоты.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Анализ и выбор методов исследования и оборудования для оценки влияния чистых ХОС и продуктов их разложения на скорость коррозии углеродистой стали, а также определения хлорорганических соединений в реагентах нефтедобычи.
2. Произвести экспериментальную оценку влияния ХОС и продуктов их разложения на коррозию стали с предоставлением конкретных рекомендаций.
3. Определить содержание ХОС в реагентах, используемых как при проведении анализов, так и при нефтедобыче.
4. На основе полученных данных разработать новые методики пробоподготовки с доказательной экспериментальной базой их эффективности.
5. Разработать методику оценки коррозионной опасности ХОС, исходя из их содержания в нефти и нефтепродуктах.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В данной главе приведены результаты выбора и описание объектов и методов исследования, оборудования для определения скорости коррозии и количества хлорорганических соединений в нефти и реагентах нефтедобычи.

2.1 Реактивы, материалы и оборудование

Реактивы:

При проведении экспериментов в работе использовали следующие вещества:

- Изооктан, не содержащий соединений хлора, х. ч. по ГОСТ 12433 или ТУ 2631-082-44493179-02;
- Тoluол эталонный по СТП ТУ СОМР 3-022-06 или х. ч. по ТУ 2631-020-444493179-98;
- Циклогексан, х. ч. по ТУ 2631-204-44493179-2016;
- Четыреххлористый углерод х.ч. ТУ 2631-027-44493179-98 с изм.1,2,3,4;
- Бензилхлорид х.ч. cas № 100-44-7;
- Хлороформ х.ч. по ГОСТ 20015-88;
- Дихлорметан х.ч. ТУ 20.14.14-295-44493179-2022;
- Топливо для реактивных двигателей ТС-1, ГОСТ 10227;
- Петролейный эфир 70/100 ч; ТУ 2631-075-44493179-01 с изм.1
- Нефрас С2-80/120;
- Соляная кислота 36%, ГОСТ 311-877;
- Хлорид натрия х.ч. ГОСТ 4233-77;
- Хлорид аммония х.ч. по ГОСТ 3773-72;
- Изопропиловый спирт х.ч., ТУ 6-09-402-87;
- Исооктан эталонный, ГОСТ 12433 или для УФ-ИК-ВЭЖХ;
- Спирт этиловый ректифицированный, ГОСТ Р 55878 для промывки узлов прибора;

- Стандартный образец (СО) состава хлорбензола с аттестованным значением массовой доли основного вещества не менее 99,8 % и границами абсолютной погрешности аттестованного значения не более $\pm 0,2$ % при $P = 0,95$;

- Градуировочные образцы хлорбензола в изооктане с массовой долей ОХ от 1 до 20 мкг/г;

- Ацетон, БХС, не содержащий соединений хлора, ТУ 2633-076-44493179-02;

- Натрия гидроксид, ч. д. а, ГОСТ 4328;

- Петролейный эфир по действующей нормативной документации;

- Нефрас СЗ-8/120 по действующей нормативной документации;

- Топливо для реактивных двигателей ТС-1, ГОСТ 10227;

- Дистиллированная вода, ГОСТ Р 58144;

- Серебро азотнокислое AgNO_3 , х. ч., ГОСТ 1277;

- Кислород ОЧ (99,999%), в баллоне 40 дм³ (у-ст), ТУ 2114-001-05798345-2007;

- Аргон ВЧ (99,998%), в баллоне 40 дм³ (у-ст), ТУ 2114-005-05798345-2009;

- Натрий уксуснокислый безводный, ч. д. а. импортный реактив или 3-водный, ГОСТ 199-78;

- Свинец уксуснокислый 3-водный, ч. д. а., ГОСТ 1027;

- Ледяная уксусная кислота, х. ч., ГОСТ 61;

- Кислота серная, ч. д. а., ГОСТ 4204;

- Калий гидроксид, х.ч., ГОСТ 24363-80;

- Вода для лабораторного анализа, ГОСТ Р 52501.

- Универсальная индикаторная бумага, ТУ 2642-054-23050963-2008.

Оборудование и материалы:

- Стальные электроды (Ст.3;) для коррозиметра;

- Вспомогательный графитовый электрод, Electrochemical Instruments;

- Вспомогательный платиновый электрод, Electrochemical Instruments;

- Электрод сравнения хлоридсеребряный, Electrochemical Instruments;

- Электрохимическая ячейка Э-6С;

- Образец-свидетель для определения коррозии Ст.3 в соответствии с ГОСТ 380-2005;

- Образец-свидетель для определения коррозии Ст.20 в соответствии с ГОСТ 165230-97;

- Шкурка шлифовальная Р600;

- Фильтровальная бумага в соответствии с ГОСТ 12026-76;

- Ластик резиновый;

- Центрифуга лабораторная, обеспечивающая скорость вращения не менее 4000 об/мин, с ячейками вместимостью 250 см³;

- Микрошприц вместимостью 50-100 мм³, обеспечивающий подачу от 5 до 100 мм³ образца в пиролизную трубку, параметры микрошприца должны считываться программным обеспечением при проведении испытания;

- Пипетки вместимостью 1, 5, 10, 25 и 50 см³ по ГОСТ 29227;

- Пипетки Пастера вместимостью 1 или 3 см³ (для дозирования образца в виалу);

- Колбы мерные вместимостью 50, 100, 250, 1000 см³ по ГОСТ 1770;

- Цилиндры вместимостью 50, 1000 см³ по ГОСТ 1770;

- Делительные воронки вместимостью 100 и 250 см³ по ГОСТ 25336;

- Стаканы вместимостью 100 и 250 см³ по ГОСТ 25336;

- Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336;

- Виала для образца объемом 2 см³;

- Аппарат для разгонки нефтепродуктов (по ГОСТ 2177 (ИСО 3405), п. 6.1) или установка для отгона нефти, состоящая из:

- колбы для перегонки круглодонной из боросиликатного стекла вместимостью 1 дм³ с одним коротким горлышком и стеклянным шлифом 24/40;

- переходника Т-образного из боросиликатного стекла с боковым отводом под углом 75° со стеклянными шлифами 24/40;

- термометра АСТМ 2С (от минус 5 °С до плюс 300 °С).

- переходника для термометра из боросиликатного стекла с

внутренним стеклянным шлифом 24/40;

- холодильника Либиха из боросиликатного стекла длиной 300 мм со стеклянными шлифами 24/40;
- устройства соединительного вакуумного из боросиликатного стекла с отводом под углом 105° , со стеклянными шлифами 24/40;
- приемного цилиндра из боросиликатного стекла вместимостью 250 см^3 со стеклянным шлифом 24/40;
- проволочных зажимов для стеклянных шлифов из нержавеющей стали;
- сосуда для ледяной бани (сосуда для охлаждения) вместимостью 4 дм^3 ;
- медной трубки для теплообменника, охлаждающего воду холодильника, внешним диаметром 6,4 мм и длиной 3 м;
- электронагревательного кожуха;
- регуляторов нагрева для регулирования температуры верхнего и нижнего нагревательных элементов кожуха напряжением 120 В, силой тока 10 А.

- Коррозиметр Эксперт-004;

- Колбы типа КН-1-250-24/32 ТС, КН-1-500-34/35 ТС, КН-1-1000-45/40 ТС по ГОСТ 25336;

- Колбы типа П-1-250-29/32 ТС, П-2-250-29/32 ТС, П-1-500-29/32 ТС, П 2 500 29/32 ТС по ГОСТ 25336;

- Колбы КРН-125 ТС по ГОСТ 25336;

- Ступка 3 с пестиком 2 по ГОСТ 9147-80;

- Склянки из темного стекла вместимостью 1 дм^3 ;

- Кюветы для образца химически устойчивые к испытываемому материалу;

- Пленка рентгенопрозрачная толщиной от 3 до 5 мкм для удержания образца в кювете, обеспечивающая низкое поглощение первичного и вторичного рентгеновского излучения.

- Средства для уменьшения шума кавитации при кипячении растворов «кипелки» – стеклянные шарики диаметром (3-5) мм или кусочки пористого материала (пемза, керамика);
- Реактор емкостного типа;
- Потенциостат Р-20Х;
- Весы аналитические электронные Vibra htr-220CE;
- Эксикатор по ГОСТ 25336-82 с влагопоглотителем;
- Пинцет пластмассовый;
- Весы ВЛ-220М;
- Суховоздушный шкаф LOIPLB-216;
- Штангенциркули ШЦЦ-I-200-0,01 и ШЦЦ-I-125-0,01.

2.2 Объекты исследования

Объектами исследования являлись хлорорганические соединения, а также продукты их разложения. Кроме того, использовали сталь различных марок (3, 20, 08х13, 08х8н, 15х5м), выбор которых производился на основе РТМ 26-02-39-84, 24-02-42-78 и 26-02-54-80 [96-98] углеродистая сталь 3 была использована взамен сталей 16ГС и 09Г2С (так как они не отличаются по стойкости к общей коррозии стали в технологических средах) и 08х13 используются при изготовлении различного нефтеперерабатывающего оборудования (ЭЛОУ, АВТ, АТ, установки предварительной гидроочистки, первичной переработки нефти, колонны и сепараторы установок гидроочистки тяжелых фракций).

Выбор для испытаний некоторых из представленных в таблице 2.1 хлорорганических соединений обусловлен их доступностью в лаборатории и невысокой температурой кипения, так как легколетучие ХОС с температурой кипения не выше 105°С являются основными компонентами ХОС во фракциях нефти, получаемой в процессе разгонки.

Таким образом, для проведения испытаний были выбраны: четыреххлористый углерод, бензилхлорид, дихлорметан и хлороформ.

Таблица 2.1 – Легколетучие компоненты ХОС, образующиеся при разложении и температуры их кипения [99].

Хлорорганическое соединение	Температура кипения, °С
Дихлорметан	39,8
Хлороформ	61,2
Четыреххлористый углерод	76,7
Хлорэтан	12,3
Тетрахлорэтилен	121
Винилхлорид	13,8
Хлорбензол	131
Хлоропрен	59,4
Хлорпропаны	34,8–47,2
Дихлорпропаны	69,3–125
Дихлорэтан	83,5
Трихлорэтилен	86,7
Трихлорэтаны	74,1–146,2
Бензилхлорид	179,3
Дихлорбензолы	172-183
Трихлорбензолы	208,4–218,5

2.3 Приготовление растворов

Для проведения экспериментов готовили растворы хлорорганических соединений разной концентрации (бензилхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод, дихлорметан). С помощью микрошприцов в 1 мкл и 100 мкл ХОС дозировали количество, соответствующим максимальному объему используемых дозаторов. Помимо дозирования использовали чистые растворы соединений для оценки влияния на коррозию стали, а также их смеси. При проведении экспериментов применяли водные, углеводородные и модельные растворы смешанного типа.

Так как цель экспериментов - оценка влияния исключительно чистых ХОС и продуктов их разложения -рабочие растворы готовили на дистиллированной воде

и чистом углеводородном сырье без содержания загрязнений, в том числе в виде хлорорганических соединений.

Для нейтрализации кислых составов готовили раствор гидроксида натрия с массовой долей NaOH 30 %. Для выполнения перегонки в соответствии с ГОСТ 52247-2021 готовили раствор гидроксида калия молярной концентрации 1 моль/дм³. После отстаивания в колбе, закрытой пробкой, в течение 24 ч раствор быстро декантировали в склянку из темного стекла и сразу закрывали резиновой пробкой, обернутой тонкой фторопластовой или полиэтиленовой пленкой.

При разработке методик пробоподготовки нефтепромысловых реагентов использовали растворы азотнокислого серебра с концентрацией 0,1 и 0,05 моль/л. Для оценки остаточных следов сероводорода в нефти или кубовом остатке после промывания раствором гидроксида калия использовали 1% раствор уксуснокислого свинца. В качестве имитата нефти готовилась модельная смесь, состоящая из равных объемов петролейного эфира, нефраса СЗ-8/120 и топлива ТС-1.

2.4 Методы оценки влияния ХОС и продуктов их разложения на скорость коррозии стали

2.4.1 Гравиметрический метод определения скорости коррозии

Коррозию стали оценивали в соответствии с ГОСТ Р 9.905-2007 [102] гравиметрическим, электрохимическими (ток коррозии, потенциодинамические поляризационные измерения) методами. Эксперимент проводился в статическом и динамическом режиме в специальных герметичных ячейках. Образцы перед испытанием проходили обработку в соответствии с ГОСТ 9.506-87. Для проведения опытов использовали в чистом виде реагенты, хлороформ, бензилхлорид, четыреххлористый углерод и дихлорметан. Стальные пластины обезжиривали ацетоном, зачищали мокрым способом водостойкой шкуркой с зернистостью Р400 до однородной блестящей металлической поверхности и

помещались на две минуты в раствор не ингибированной соляной кислоты с массовой долей 15%. После травления пластины тщательно промывали в проточной воде, высушивали фильтрованной бумагой и протирали ватой смоченной спиртом, затем ацетоном. Готовые пластины помещали в эксикатор и сушили в течении 1 часа. После сушки ОСК взвешивали на аналитических весах ВЛ-220М с погрешностью не более 0,0001 г.

Гравиметрические испытания проводили в статическом режиме, в течение пяти часов при температуре 50 °С и 24 часа при комнатной температуре. Для испытания помимо чистых ХОС для оценки скорости коррозии были отобраны пробы растворов: нефть + ХОС, вода + ХОС. Для оценки скорости коррозии в чистых ХОС и в смеси ХОС + нефть использовали стеклянные емкости с плотно закручивающейся крышкой с подкладкой. Температурные испытания проводили на магнитных мешалках с возможностью нагрева. В каждой ячейке было по три пластины, также параллельно была проведена оценка скорости коррозии стали в чистой нефти и дистиллированной воде. После выдерживания в течение заданного времени образцы вынимали из ячеек, промывали водопроводной и дистиллированной водой, высушивали фильтровальной бумагой и обезжиривали ацетоном. Далее проводили оценку состояния поверхности образцов на наличие повреждений и продуктов коррозии. После обработки и сушки образцы выдерживали в эксикаторе с влагопоглотителем в течение 1 часа, после чего взвешивали.

Все эксперименты, связанные с определением скорости коррозии в водной среде, проводили при барботировании раствора азотом со скоростью 300 мл/мин только в пятичасовом эксперименте поскольку даже после отдувки кислорода, последний диффундировал в раствор сквозь герметичную крышку и вызывал изменение содержания с 0,04 мг/л до 0,2-0,3 мг/л за 16 часов. При этом он оказывал существенное влияние на достоверность экспериментальных результатов, увеличивая скорости коррозии. Известно [103], что растворимость кислорода в углеводородной среде минимальна за счет неполярности углеводородных

растворителей, в связи с чем необходимости в барботаже чистых ХОС и смесей ХОС + нефть не возникло.

Для измерения массы образцов до и после эксперимента использовали электронные весы Vibra htr-220CE с максимально допустимой массой взвешивания 220г и погрешностью 0,0002г (0,2мг).

Результаты измерений обрабатывали в соответствии с ГОСТ 9.506-87

Скорость коррозии K , г/(м²·час), вычисляли по формуле

$$K = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot \tau},$$

где m_0 , m_1 – масса образца до и после испытания соответственно, г;

S – площадь поверхности образца, м²;

τ – время экспозиции, час.

Глубинный показатель скорости коррозии K_{Γ} , мм/год, вычисляли по формуле

$$K_{\Gamma} = 1,12 \cdot K$$

За результат измерения принимали среднее арифметическое значение скоростей коррозии не менее трех образцов, абсолютное расхождение между которыми не превышало 0,040 г/(м²·час)».

2.4.2 Электрохимические методы определения скорости коррозии

Для оценки скорости коррозии использовали метод измерения поляризационного сопротивления с помощью коррозиметра «Эксперт-004» (рис. 2.1) и трехэлектродной ячейки с диапазонами измерения показателей общей $K_{\text{п}}$ и питтинговой коррозии P 0,001-75000 мкм/год, электродных потенциалов ± 2000 мВ (0,001мВ) и измерения силы постоянного тока $I \pm 10000$ мкА (0,001мкА). Образцами для электрохимического метода служили цилиндрические стержневые электроды, изготовленные из углеродистой стали Ст.3 предназначенные для работы с коррозиметром (рис. 2.2).



Рисунок 2.1 – Коррозиметр Эксперт-004

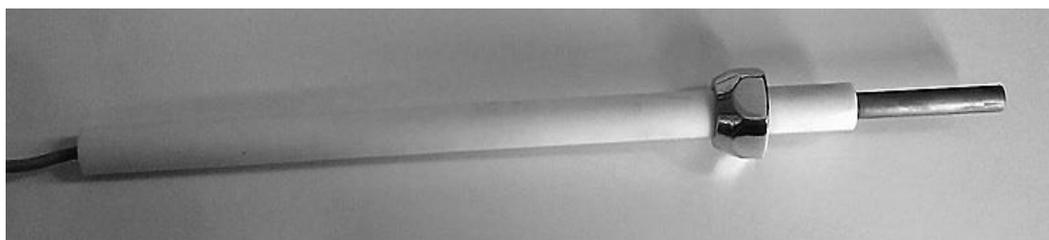


Рисунок 2.2 – Цилиндрический стержневой электрод СтЗ для работы с коррозиметром

Рабочую поверхность электродов датчика LPR непосредственно перед испытанием промывали ацетоном и зачищали мокрым способом водостойкой шкуркой зернистостью Р800 до однородной блестящей металлической поверхности. После зачистки шкуркой электроды протирали ватой, смоченной спиртом, и обезвоживали ватой, смоченной ацетоном. Пару зачищенных и обезвоженных электродов помещали на 1-2 минуты в раствор не ингибированной соляной кислоты с массовой долей 15%. После травления электроды тщательно промывали в проточной воде и помещали в электрохимическую ячейку. Для этого откручивали заглушки штуцеров 2 и 3 (рис. 2.3) и на их место устанавливали стержневые электроды. Аналогичную операцию производят на всех ячейках.

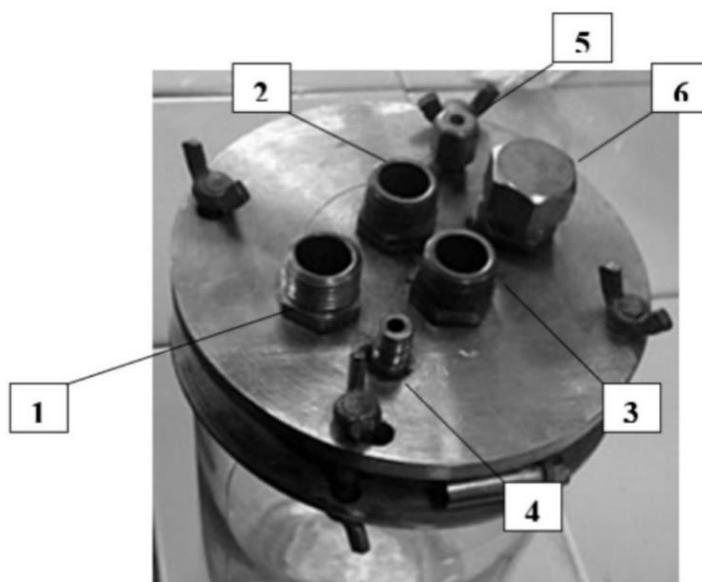


Рисунок 2.3 – Электрохимическая ячейка. 1 – заливочный штуцер для жидкости, 2,3 – штуцеры для стержневых электродов датчиков LPR, 4,5 – штуцеры для барботера, выхода газа и введения ИК, 6 – штуцер ввода датчика кислорода МАРК 302

Для испытаний в водной среде через штуцеры 4,5 подавался и выводился газ для удаления кислорода, который мог бы повлиять на достоверность результатов измерений. Оценка содержания кислорода в системе проводилась с помощью датчика кислорода МАРК 302, вставленного через штуцер 6 (рис. 2.4).



Рисунок 2.4 – Датчик кислорода Марк 302

Ячейки продували в течении 10 минут прежде, чем туда заливали раствор. После размещения электродов проводили окончательную продувку азотом в

течение часа. За это время происходит стабилизация показаний коррозиметров, из системы полностью удаляется растворенный в жидкости кислород ($KPK \leq 0,04$ мг/л), на электродах датчиков LPR образуются первичные продукты коррозии.

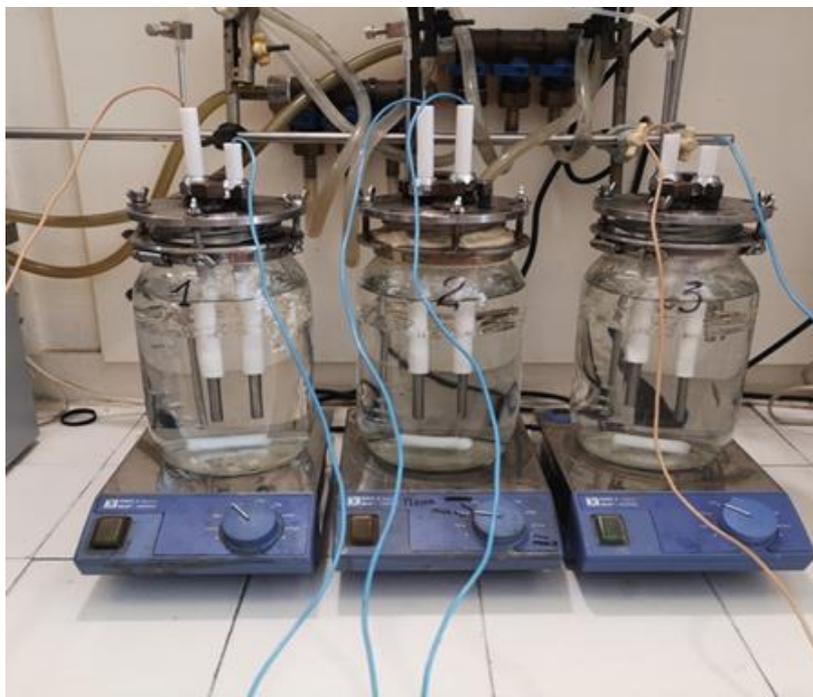


Рисунок 2.5 – Собранная установка для измерения коррозии методом LPR

В процессе продувки каждые 10-15 минут фиксировали содержание кислорода, растворенного в испытуемой среде. Значения концентрации растворенного кислорода (КРК) заносили в таблицу. Пример динамики изменения КРК в испытуемой среде в процессе продувки среды газом в условиях описываемого эксперимента (объем ячейки 1500 мл, объем среды = 1250 мл, температура 20°C приведен в таблице 2.2.) и наглядно продемонстрирован на рис. 2.6.

Таблица 2.2 – Динамика изменения КРК в испытуемой среде

Время	мин	0	10	20	30	40	50	60
КРК	мг/л	0,450	0,191	0,120	0,067	0,043	0,028	0,018
Время	мин	70	80	90	120	150	180	240
КРК	мг/л	0,015	0,011	0,009	0,007	0,006	0,006	0,005

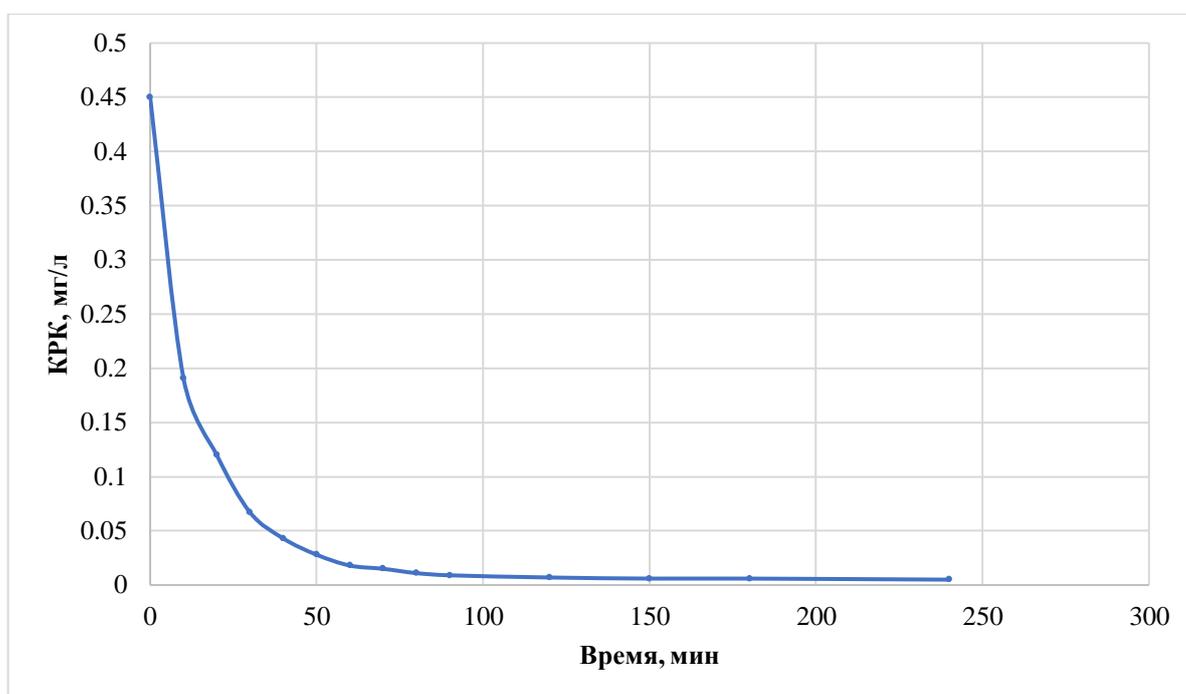


Рисунок 2.6 – Динамика изменения концентрации растворенного кислорода

После стабилизации показаний коррозиметров, скорость коррозии фиксировали и записывали каждые 15 минут.

Поляризационные измерения проводили в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки 2 мВ/сек при поляризации от коррозионного потенциала в диапазоне ± 400 мВ от потенциала коррозии в электрохимической ячейке Э-6С с хлоридсеребряным и вспомогательным платиновым электродами. Стальной электрод погружали в подготовленный раствор и выдерживали в течение часа для установления потенциала коррозии. По заданным значениям потенциала коррозии и значениям плотности коррозии тока строила зависимости в полулогарифмической системе координат. Экстраполяцией участков Тафеля до значения потенциала коррозии на поляризационной кривой определяли плотность коррозионного тока, пропорциональную скорости коррозии исследуемого металла.

2.5 Методы количественного определения соединений хлора

Для определения точного количества хлора вготавливаемых растворах, ингибиторах, используемых реактивах (изооктан, вода, модель нефти и т.д.) и

после термического разложения использовали методы микрокулонометрического и рентгенофлуоресцентного анализа. Оба метода обозначены в описании ГОСТ 52247, как Б и В соответственно.

Для оценки влияния нефтепромыслового реагента на образование в нефти ХОС, либо в тех случаях, когда реагент невозможно проанализировать напрямую его подвергали процессу перегонки до 204 °С, смешивая с имитатом нефти. Необходимую массу имитата и реагента взвешивали в круглодонной колбе со шлифом 24/40 на весах неавтоматического действия с пределами допустимой погрешности не более $\pm 0,1$ г, с наибольшим пределом взвешивания 1000 г. Также предварительно взвешивали колбу для приема нефти для дальнейшего вычисления массы отгона. Для сборки системы перегонки использовали оборудование, указанное в п. 2.1 как «Аппарат для разгонки нефтепродуктов (согласно ГОСТ 2177, п. 6.1) или установка для отгона нефти». Нагрев осуществляли при помощи электронагревательного кожуха с подключенными к нему регуляторами нагрева для регулирования температуры верхнего и нижнего нагревательных элементов кожуха напряжением 120 В, силой тока 10 А. Температуру измеряли электронным термометром «TERMEX» модели ЛТ-300 с диапазоном измерений температур от -50 до +300 и пределом допустимой погрешности $\pm 0,05$, либо с помощью стеклянного термометра для испытаний нефтепродуктов ASTM 2С с диапазоном измерений температуры -5 °С - +300 °С и пределами допустимой абсолютной погрешности ± 1 °С. После окончания перегонки нефть промывали дистиллированной водой и 1М раствором КОН, после чего проводили анализ на содержание ХОС с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора и микрокулонометра.

2.5.1 Микрокулонометрический метод анализа

Использовали микрокулонометр AnalytikJena 5100, оснащенный камерой для сжигания пробы в вертикальном и горизонтальном положениях, с кулонометрической ячейкой объемом 10-75 мл, нагреваемой трансферной линией.

Кроме того, он оснащен кварцевой двухзонной трубкой сжигания, обеспечивающей перенос полностью испарившейся пробы из зоны ввода в зону окисления с помощью инертного газа (Ar), где она попадает в ток кислорода. Электролит для микрокулометра готовили согласно инструкции к эксплуатации на основе ледяной уксусной кислоты и уксуснокислого натрия для дальнейшего определения количества хлора в приготовленных растворах и средах. На аналитических весах взвешивали $2,70 \pm 0,01$ г уксуснокислого безводного натрия квалификации «ч. д. а.», с точностью до второго знака после запятой. Затем навеску уксуснокислого натрия количественно переносили в мерную колбу вместимостью 1 дм³, предварительно растворив в 200 см³ дистиллированной воды. В мерный цилиндр, вместимостью 1 дм³, приливали 800 см³ ледяной уксусной кислоты после чего аккуратно вносили уксусную кислоту в колбу на 1 дм³ с уксуснокислым натрием и перемешивали. В случае недобора до метки приготовленного раствора до ее уровня раствор не доводили.

Градуировку микрокулометра осуществляли по стандартным образцам хлорбензола в изооктане с различной концентрацией: 0; 1; 5; 10; 500 мг/л. Данные градуировки приведены в табл. 2.2. По ним автоматически строился градуировочный график. Кроме того, показания прибора были проверены с использованием государственных стандартных образцов (ГСО) российского производства – ГСО 10150-2012 СО-ХОН ПА Стандартный образец массовой доли хлорорганических соединений в нефти (имитат) с аттестованными значениями 2,0; 4,6; 9; 26; 44,9 млн-1 (мкг/г).

Таблица 2.3 - Данные градуировки микрокулометра

Точки измерения	Концентрация ХОС по СО, мг/л	Концентрация ХОС определенная, мг/л
1	0,00	0,00
2	1,00	0,99635
3	5,00	5,03
4	10,00	9,99
5	500,00	500,04

В дальнейшем для последующих градуировок и её проверки на достоверность выдаваемых результатов готовили градуировочные растворы на основе изооктана с добавлением хлорбензола с концентраций 1.45, 4.33, 7.23, 14.45 мг/т для микрокулометрического анализа и 1.5, 2.5, 5.0, 10.0, 25.0, 50.0, 100.0, 250.0, 500.0, 1000.0 и 2000.0 ppm для рентгенофлуоресцентного анализа [101].

В случае микрокулометра растворы для калибровки готовили в следующем порядке. Содержимое ампулы СО хлорбензола массой 2 г переносили в предварительно взвешенный бюкс, взвешивание проводили на лабораторных весах с точностью до четвертого десятичного знака и расчётом массы навески хлорбензола (m_{CO} , г) по формуле

$$m_{CO} = m_1 - m, \quad (1)$$

где m_1 – масса бюкса с навеской, г;

m – масса пустого бюкса, г.

Далее содержимое бюкса с помощью изооктана количественно переносили в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводя содержимое колбы изооктаном до метки с дальнейшим перемешиванием, получая раствор А.

Раствор А хранится в герметично закрытой таре в темном прохладном месте при температуре не выше 10 °С в течение одного года.

Массовую долю органического хлорида в растворе А ($C_{Cl/A}$, млн⁻¹) рассчитывали по формуле

$$C_{Cl/A} = \frac{m_{CO} \times M(Cl) \times 10^6}{M(XБ) \times V \times d}, \quad (2)$$

где $M(Cl)$ – молярная масса хлора, 35,453 г/моль;

$M(XБ)$ – молярная масса хлорбензола, 112,56 г/моль;

V – вместимость мерной колбы, 100 см³;

d – плотность изооктана, равная 0,692 г/см³.

Затем путем разбавления раствора А в 10 раз готовили раствор Б, для чего 10 см³ раствора А с помощью пипетки помещали в мерную колбу вместимостью 100 см³, довели объем раствора изооктаном до метки и перемешивали.

Массовую долю органического хлорида в растворе Б ($C_{Cl/B}$, млн^{-1}) рассчитывали по формуле

$$C_{Cl/B} = \frac{C_{Cl/A}}{10}. \quad (3)$$

Раствор Б хранится в герметично закрытой таре в темном прохладном месте при температуре не выше 10 °С в течение 3 месяцев.

Приготовление градуировочных растворов, условное обозначение: ГРОХ-1 – ГРОХ-9, используемых непосредственно для калибровки микрокулометра готовили путем разбавления раствора Б изооктаном в мерных колбах вместимостью 100 см^3 . Для этого отбирали в каждую колбу аликвоту раствора Б в соответствии с данными таблицы 2.4.

Таблица 2.4 – Градуировочные растворы для калибровки микрокулометра

Градуировочный раствор, условное обозначение	Объем (аликвота) раствора Б ($V_{ал/Б}$), см^3	Вместимость пипетки, см^3
ГР ОХ-1	0,0	-
ГР ОХ-2	0,1	1,0
ГР ОХ-3	0,2	1,0
ГР ОХ-4	0,4	1,0
ГР ОХ-5	0,8	1,0
ГР ОХ-6	1,6	5,0
ГР ОХ-7	3,2	5,0
ГР ОХ-8	6,4	10,0
ГР ОХ-9	12,8	25,0

Массовую долю ОХ в i -ом градуировочном растворе $C(Cl)_i$, млн^{-1} , рассчитывали по формуле

$$C(Cl)_i = \frac{C_{Cl/B} \times V_{ал/Б}}{100}. \quad (4)$$

Готовили семь градуировочных растворов путем разбавления раствора А изооктаном в мерных колбах вместимостью 100 см³. Отбирали в каждую колбу с помощью пипетки аликвоту раствора А в соответствии с таблицей 2.5.

Таблица 2.5 – Градуировочные растворы для калибровки микрокулометра

Градуировочный раствор, условное обозначение	Объем (аликвота) раствора А ($V_{ал/А}$) см ³	Вместимость пипетки, см ³
ГР ОХ-10	1,3	5,0
ГР ОХ -11	2,5	5,0
ГР ОХ -12	5,0	5,0
ГР ОХ -13	7,5	10,0
ГР ОХ -14	10,0	10,0
ГР ОХ -15	13,0	25,0
ГР ОХ -16	25,0	25,0

Массовую долю ОХ в i -ом градуировочном растворе $C(Cl)_i$, млн⁻¹, рассчитывали по формуле

$$C(Cl)_i = \frac{C_{Cl/A} \times V_{ал/А}}{100}. \quad (5)$$

Каждая анализируемая проба, кроме органических растворителей без каких-либо примесей, подвергалась процессу перегонки либо напрямую, либо в разном соотношении с моделью нефти в зависимости от природы реагента и цели, поставленной при планировании эксперимента. Это обусловлено тем, что конструкция микрокулометра не позволяет вводить в кварцевую печь большинство нефтепромысловых реагентов, в особенности на водной основе, из-за взрывоопасности при резком контакте воды нагретой до высокой температуры печи 1050°С. Аналогичную опасность представляют различные противотурбулентные присадки, брейкеры, смазки и неполярные реагенты.

После подключения к микрокулометру ячейки для титрования (рис. 2.7), состоящей из комбинированного электрода-датчика (хлоридсеребряный и индикаторный электроды), вспомогательного платинового электрода с солевым мостиком, серебряного электрода, трубки для ввода газа со штуцером, адаптера для подключения к вытяжке и отверстия для прямого ввода образца шприцем с пробкой для выхода на рабочий режим требуется полчаса. Основные параметры рабочего режима микрокулометра: температура 1050°C , потенциал хлора в ячейке для титрования (Cl-pot) 3000мВ, дрейф (изменение потенциала хлора в единицу времени) 0-99 мВ/мин и сумма поступающих газов кислорода и аргона в печь 300 мл/ч в пропорциях 200 на 100 соответственно.

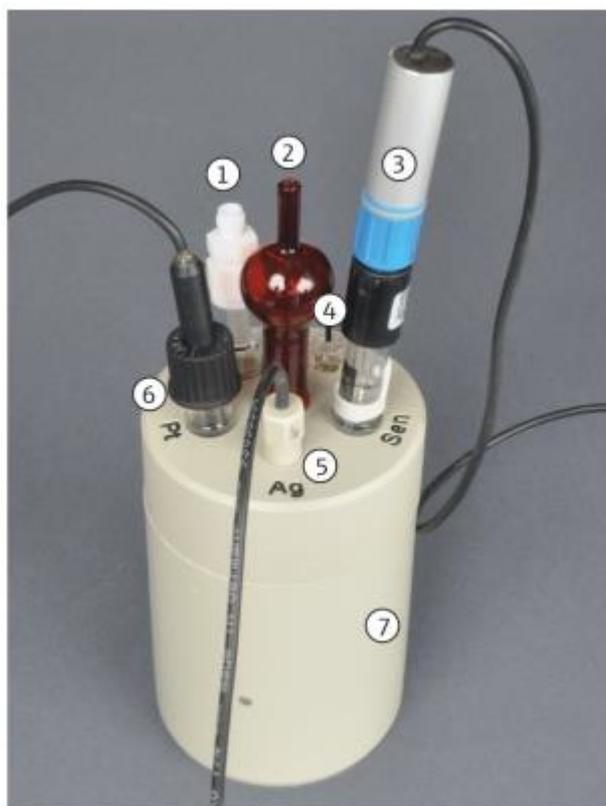


Рисунок 2.7 – Ячейка для титрования. 1 - Трубка для ввода газа со штуцером (для анализируемого газа), 2 - адаптер для подключения к вытяжке, 3 - электрод-датчик с предусилителем, 4 - отверстие для прямого ввода образца шприцем, с пробкой, 5 - серебряный электрод, 6 - платиновый электрод-катод (с солевым мостиком), 7 - измерительная ячейка

Окончательный результат анализа вместе с погрешностью выдавался после как минимум трех последовательных измерений, как среднее арифметическое. Количество проб, отбираемых в кварцевый реактор, устанавливали вручную в программе. Объем отбираемой автосэмплером пробы составлял 100 мкл, время одного анализа - 15 минут. Ежедневная проверка стабильности градуировки путем проведения анализа градуировочного раствора обеспечивала уверенность в достоверности получаемых результатов. Во время анализа прибор автоматически фиксировал расхождение между параллельными измерениями: оно варьировались от 0,26 % до 1 %.

2.5.2 Рентгенофлуоресцентный метод анализа

Для осуществления данного метода применяли рентгенофлуоресцентный спектрометр Спектроскан CLSW, способный измерять в диапазоне длин волн 0,470 - 0,550 нм. Предел обнаружения хлора - не более 0,5 мг/кг; относительное СКО выходного сигнала (по линии хлора) не более 2 %.

Для рентгенофлуоресцентного анализа готовили 16 градуировочных растворов тем же способом, что и для микрокулометра, но в иных концентрациях. После разбавления раствора А в 10 раз для получения раствора Б готовили девять растворов путем разбавления исходного раствора изооктаном в мерных колбах вместимостью 100 см³, с отбором в каждую колбу аликвоты раствора Б в соответствии с таблицей 2.6.

Таблица 2.6 – Градуировочные растворы для рентгенофлуоресцентного спектрометра

Градуировочный раствор, условное обозначение	Объем (аликвота) раствора Б ($V_{ал/Б}$), см ³	Вместимость пипетки, см ³	Номинальное значение массовой доли ОХ в градуировочном растворе, млн ⁻¹

ГР ОХ-1	0,0	-	0
ГР ОХ-2	0,1	1,0	1
ГР ОХ-3	0,2	1,0	2
ГР ОХ-4	0,4	1,0	4
ГР ОХ-5	0,8	1,0	8
ГР ОХ-6	1,6	5,0	16
ГР ОХ-7	3,2	5,0	32
ГР ОХ-8	6,4	10,0	64
ГР ОХ-9	12,8	25,0	128

Массовую долю ОХ в i -ом градуировочном растворе $C(Cl)_i$, млн⁻¹, рассчитывади по формуле:

$$C(Cl)_i = \frac{C_{Cl/Б} \cdot V_{ал/Б}}{100}. \quad (6)$$

Для приготовления растворов более высокой концентрации раствор А разбавляли изооктаном в мерных колбах вместимостью 100 см³ и отбирали в каждую колбу с помощью пипетки аликвоту раствора А в соответствии с таблицей 2.7.

Таблица 2.7 – Градуировочные растворы для рентгенофлуоресцентного спектрометра

Градуировочный раствор, условное обозначение	Объем (аликвота) раствора А ($V_{ал/А}$) см ³	Вместимость пипетки, см ³	Номинальное значение массовой доли ОХ в градуировочном растворе, млн ⁻¹
ГР ОХ-10	1,3	5,0	130
ГР ОХ-11	2,5	5,0	250

ГР ОХ-12	5,0	5,0	500
ГР ОХ-13	7,5	10,0	750
ГР ОХ-14	10,0	10,0	1000
ГР ОХ-15	13,0	25,0	1300
ГР ОХ-16	20,0	25,0	2000

Массовую долю ОХ в i -ом градуировочном растворе $C(Cl)_i$, млн⁻¹, рассчитывали по формуле

$$C(Cl)_i = \frac{C_{Cl/A} \cdot V_{ал/A}}{100} \quad (5)$$

Для определения массовой доли хлорорганических соединений в пробе при проведении анализов методом В использовали рентгенофлуоресцентный анализатор Спектроскан CLSW.

Исследуемый реагент в количестве 10-12мл (3/4 от объема кюветы) с помощью пипетки Пастера набирали в заранее подготовленные кюветы, перетянутые рентгенопрозрачной пленкой толщиной от 3 до 5 мкм и обеспечивающей низкое поглощение первичного и вторичного рентгеновского излучения. Наличие двух калибровочных зависимостей от 0-128 ppm и 130-2000 ppm позволяло получать точные результаты при исследовании реагентов с разным уровнем содержания массовой доли ХОС. Время одного анализа составляло 8 минут.

Все необходимые параметры для работы оборудования (влажность, температура) ежедневно контролировали с помощью гигрометра ВИТ-1 с пределами допустимой абсолютной погрешности измерений температуры не более $\pm 0,5$ °С и пределами допустимой абсолютной погрешности измерений влажности не более ± 6 % при температуре от 10 до 30 °С.

ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРОДУКТОВ ИХ РАЗЛОЖЕНИЯ НА КОРРОЗИЮ СТАЛИ

3.1 Интенсификация процесса коррозии нефтеперерабатывающего оборудования в присутствии соляной кислоты

Одной из главных задач было выяснить, как влияют продукты разложения хлорорганических соединений на коррозию нефтеперерабатывающего оборудования и предложить пути решения обозначенной проблемы.

При температуре 80 °С (соответствующей температуре пропаривания) скорость сероводородной коррозии для Ст.20 составляет 0,25 мм/год, а для Ст.35 - 0,65 мм/год. Разрушение углеродистой, низколегированной стали при подобной коррозии имеет определенный характер в виде широких, небольших язв, расположенных близко друг с другом (рис. 3.1).

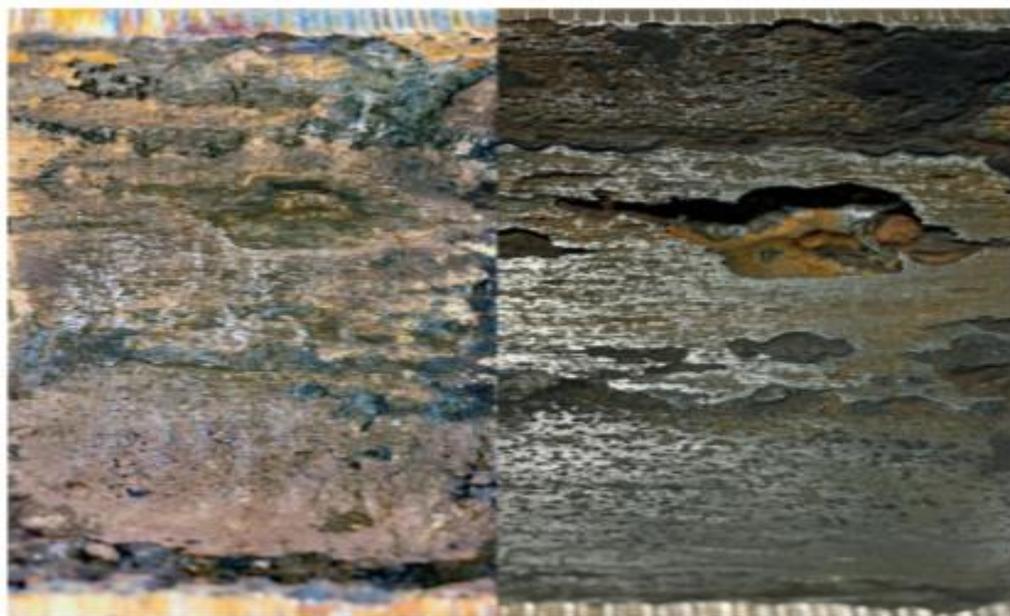


Рисунок 3.1 – Локальная (язвенная) коррозия внутренней поверхности насосно-компрессорной трубы 73,02 x 5,51 NQ под отложениями сульфида железа

Проведенные исследования показывают степень влияния соляной кислоты на скорость сероводородной коррозии стали. В таблице 3.1 приведены сравнительные

данные по скорости коррозии углеродистой стали (Ст.20) в растворах соляной кислоты различной концентрации, а также результаты по оценке влияния соляной кислоты на сероводородную коррозию.

Таблица 3.1 – Скорость коррозии углеродистой стали в водных растворах HCl, в т.ч. содержащих H₂S. Температура 30⁰С. длительность испытаний 100 ч.

Концентрация HCl. ppm	Скорость коррозии в растворах HCl без H ₂ S мм/год	Скорость коррозии в растворе HCl, насыщенном H ₂ S, при парциальном давлении H ₂ S 0,1 Мпа, мм/год
5	0,51±0,005	1,9±0,020
10	0,58±0,006	1,8±0,017
50	0,66±0,007	2,0±0,021
100	0,84±0,007	3,1±0,033
500	2,34±0,022	5,45±0,055
1000	4,8±0,050	10,1±0,100
10000	21,0±0,200	69.0±0,700

Из данных таблицы 3.1 видно, что при добавлении в раствор сероводорода соляной кислоты относительно малой концентрации 5 ppm в три с лишним раза увеличивает скорость коррозии углеродистой стали. Аналогичные результаты по интенсификации коррозионного процесса соляной кислоты в сероводородосодержащей среде и для легированных хромом сталей (табл.3.2).

Таблица 3.2 – Скорость коррозии, мм/год, некоторых конструкционных материалов под действием хлороводорода и сероводорода. Продолжительность испытаний 100 ч.

Сталь	В растворе H ₂ S		0,5 %-й раствор HCl		0,5 %-й раствор HCl, насыщенном H ₂ S	
	20 °C	70 °C	20 °C	70 °C	20 C	70 C
15X5M	0,036±0,004	0,059±0,006			16±0,150	310±3,0
08X8H	0,021±0,002	0,041±0,004	—	—	35±0,400	410±4,0
08X13	0,016±0,002	0,032±0,003	2,3±0,020	40±0,04	42±0,4	610±6,0

Таблица 3.3 – Скорость коррозии, мм/год, хромистых сталей в водных растворах HCl различной концентрации. Продолжительность испытаний 100 ч

Концентрация раствора и температура испытаний, моль/л	Марка стали			
	20X2Ф	X5ВФ	X17Т	X25Т
Растворы HCl без H ₂ S				
0,0005				
50°C	—	1,0	0,13	0,13
70°C	—	1,1	0,16	0,23
0,005				
50°C	4,40	3,7	0,14	0,14
70°C	13,0	8,2	0,25	0,27
0,03				
50°C	37,0	10,0	4,5	0,21
70°C	103,0	71,0	23,0	0,35
0,1				
50°C	97,0	16,0	31,0	5,6
70°C	349,0	165,0	140,0	37,0
Растворы HCl, насыщенные H ₂ S				
0,0005				
50°C	2,70	1,70	0,37	0,24
70°C	3,20	1,80	0,41	0,41
0,006				
50°C	6,60	7,80	2,20	0,57
70°C	14,0	11,0	3,20	1,0
0,03				
50°C	55,0	45,0	55,0	53,0
70°C	106,0	82,0	74,0	81,0

0,1				
50°C	150,0	72,0	190,0	180,0
70°C	360,0	170,0	380,0	230,0

По приведенным результатам можно сделать вывод, что хотя скорость коррозии легированных хромом сталей в растворах сероводорода незначительна, при совместном воздействии двух агрессивных соединений скорость коррозии сильно возрастает. В работе [105] проведенные исследования характеристик коррозионностойких сплавов в концентрированных кислотах показали, что никелевые сплавы Ni-Cr-Mo(W) обладают большей стойкостью к равномерной и локальной коррозии в аналогичной среде, чем сталь. Однако дороговизна подобного материала не позволяет провести замену подверженной коррозии, легированной хромом стали на более коррозионно стойкий аналог. Были проведены исследования [106] коррозии нержавеющей стали в растворе соляной кислоты в диапазоне температур 303-333К, полученные результаты показали высокую скорость коррозии. Так как основным источником хлороводорода при переработке нефти являются хлорорганические соединения, это доказывает острую необходимость контроля и минимизирования поступления ХОС в нефть. Следует также отметить, что не только соляная кислота представляет опасность для нефтеперерабатывающего оборудования, но и хлорид аммония и хлорид натрия являются еще одними из основных продуктов разложения хлорорганических соединений. Например, в результате взаимодействия хлористого водорода (который является продуктом разложения ХОС) с аммиаком образуется хлорид аммония, забивающий теплообменники (рис.3.2), установки предварительной гидроочистки, риформинга и изомерации, в связи с чем было уделено особое внимание изучению влияния на скорость коррозии стали именно этих соединений.



Рис.3.2. Отложения в сырьевом теплообменнике Т-201 установки ЛЧ-24/7, остановленного на ремонт по причине наличия хлорсодержащих примесей в сырье

Таким образом, исследования по оценке влияния на коррозию стали нефтеперерабатывающего оборудования хлорида аммония и хлорида натрия также необходимы.

3.2 Оценка скорости коррозии углеродистой стали в чистых хлорорганических соединениях и растворах

Перед оценкой коррозионной опасности продуктов разложения ХОС одной из поставленных задач было выяснить, влияют ли хлорорганические соединения на коррозию стали в чистом виде и в виде растворов. Эксперимент проводился гравиметрическим методом по ГОСТ 9.506 – 87 на образцах марки сталь 3 и электрохимическим методом на коррозиметре модели «Эксперт-004».

В таблице 3.4 представлены результаты скорости общей коррозии стали 3 гравиметрическим методом.

Таблица 3.4 – Скорость общей коррозии стали 3 в чистых ХОС, а также в растворах ХОС + нефть, ХОС + вода, ХОС + смешанная среда.

Испытуемая среда	Скорость общей коррозии ср, мм/год	
	Комнатная температура, 24ч	50 °С, 5ч
Четыреххлористый углерод, ч.д.а	0,00712±0,00007	0,00953±0,00009
Хлороформ, ч.д.а	0,00734±0,00008	0,00979±0,00010
Дихлорметан, ч.д.а	0,00845±0,00008	0,00931±0,00009
Бензилхлорид, ч.д.а	0,00916±0,00009	0,01326±0,00014
Нефть обезвоженная	0,01327±0,00013	0,01923±0,00019
Дистиллированная вода (барботированная)	0,02409±0,00023	0,02831±0,00028
Четыреххлористый углерод, ч.д.а + Нефть обезвоженная	0,01386±0,00014	0,01866±0,00019
Хлороформ, ч.д.а + Нефть обезвоженная	0,01328±0,00013	0,01858±0,00018
Дихлорметан, ч.д.а + Нефть обезвоженная	0,01334±0,00013	0,01799±0,00018
Бензилхлорид, ч.д.а + Нефть обезвоженная	0,01387±0,00014	0,01863±0,00019
Четыреххлористый углерод, ч.д.а + Дистиллированная вода	0,03651±0,00035	0,04275±0,00043
Хлороформ, ч.д.а + Дистиллированная вода	0,03146±0,00031	0,03917±0,00040
Дихлорметан, ч.д.а + Дистиллированная вода	0,04681±0,00044	0,06723±0,00067
Бензилхлорид, ч.д.а + Дистиллированная вода	0,05214±0,0005	0,08236±0,00082

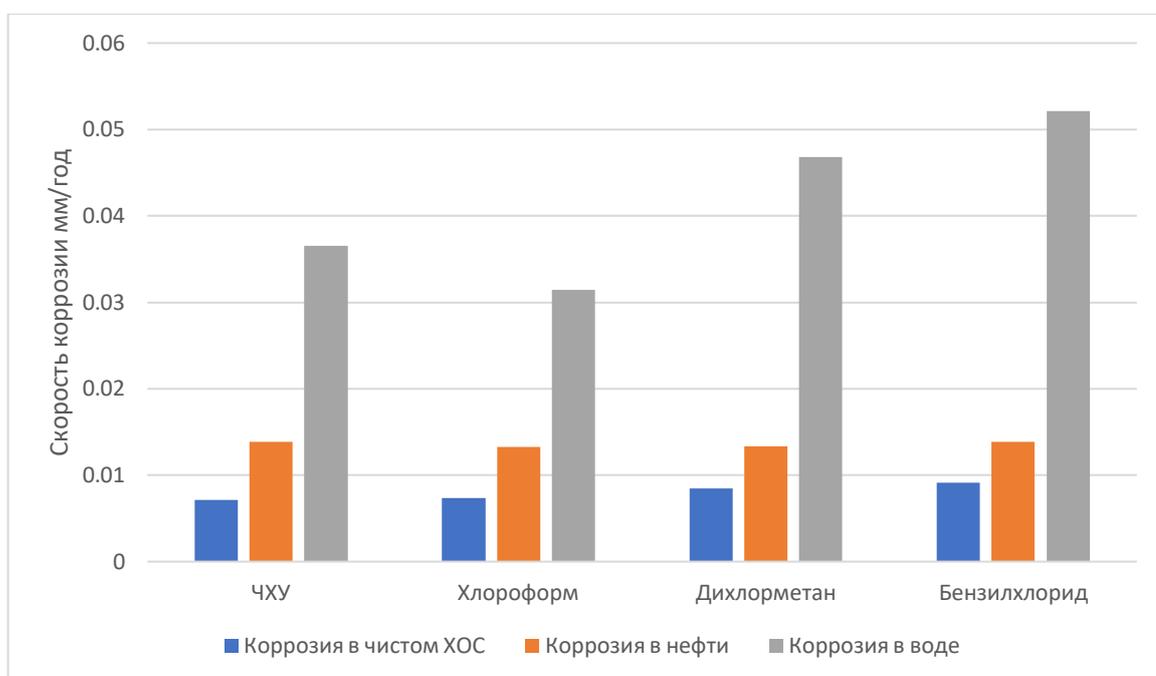


Рисунок 3.3 – Сравнительная диаграмма результатов оценки скорости коррозии стали 3 в чистых ХОС и ее растворах при комнатной температуре за 24ч

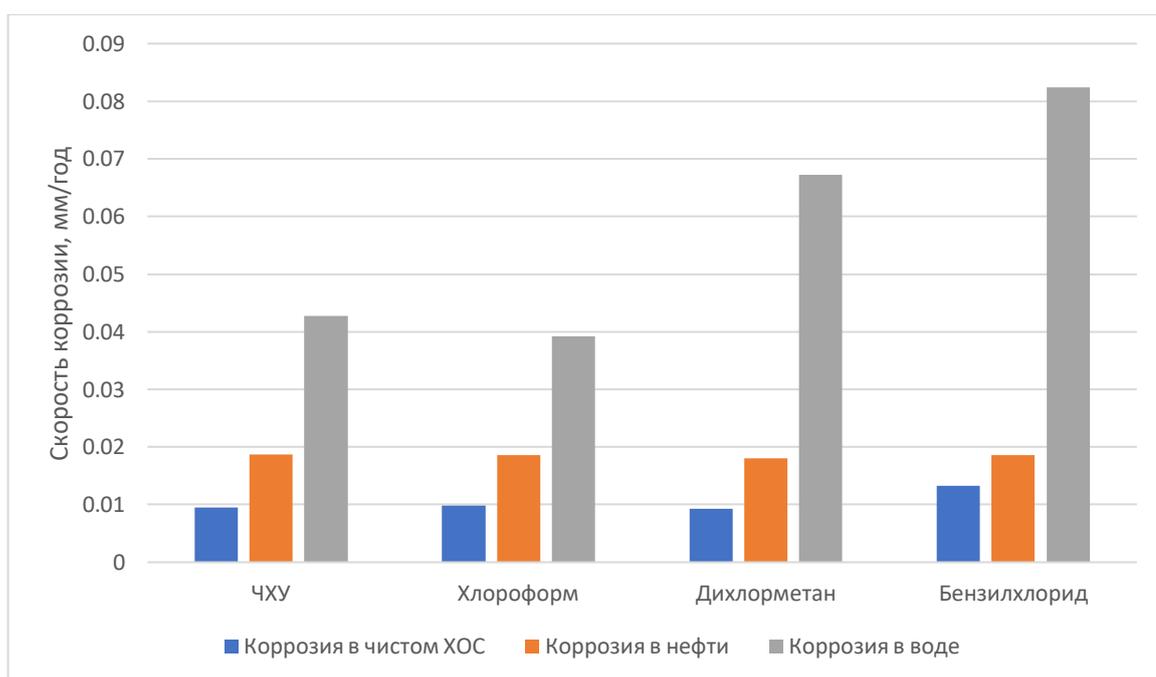


Рисунок 3.4 – Сравнительная диаграмма результатов оценки скорости коррозии стали 3 в чистых ХОС и ее растворах при температуре 50 °C за 5 ч

Как видно из приведенной таблицы 3.4 и рис. 3.3 и 3.4, чистые ХОС и в виде растворов с нефтью и водой при стандартных условиях вне зависимости от температуры не оказывают сильного влияния на коррозию стали. Сравним

полученные результаты гравиметрии с результатами измерений на коррозиметре, приведенными в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Скорости общей коррозии Ст.3 в чистых ХОС, а также в растворах ХОС + нефть, ХОС + вода, ХОС + смешанная среда (электрохимический метод).

Испытуемая среда	Скорость общей коррозии ср, мм/год	
	Комнатная температура, 24ч	50 °С, 5ч
Четыреххлористый углерод, ч.д.а	0,00682±0,00006	0,00753±0,00007
Хлороформ, ч.д.а	0,00651±0,00006	0,00879±0,00009
Дихлорметан, ч.д.а	0,00633±0,00006	0,00712±0,00008
Бензилхлорид, ч.д.а	0,00799±0,00008	0,00904±0,00009
Нефть обезвоженная	0,01032±0,00010	0,01351±0,00012
Дистиллированная вода (барботированная)	0,01260±0,00013	0,01379±0,00013
Четыреххлористый углерод, ч.д.а + Нефть обезвоженная	0,01054±0,00011	0,01467±0,00015
Хлороформ, ч.д.а + Нефть обезвоженная	0,00984±0,00009	0,01250±0,00012
Дихлорметан, ч.д.а + Нефть обезвоженная	0,01099±0,00011	0,01413±0,00014
Бензилхлорид, ч.д.а + Нефть обезвоженная	0,01141±0,00010	0,01655±0,00017
Четыреххлористый углерод, ч.д.а + Дистиллированная вода	0,01743±0,00016	0,01940±0,00020
Хлороформ, ч.д.а + Дистиллированная вода	0,01583±0,00015	0,01591±0,00016
Дихлорметан, ч.д.а + Дистиллированная вода	0,01632±0,00016	0,01822±0,00018
Бензилхлорид, ч.д.а + Дистиллированная вода	0,01862±0,00018	0,02007±0,00020

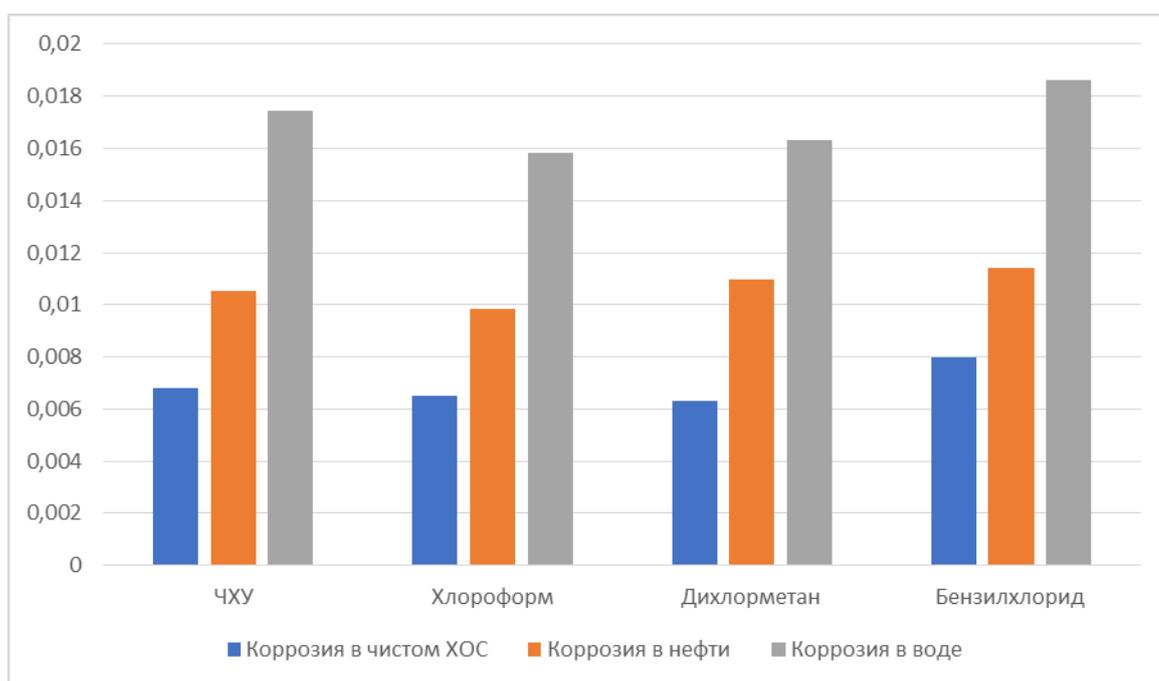


Рисунок 3.5 – Сравнительная диаграмма скоростей коррозии стали 3 в разных средах при температуре $20\pm 1^{\circ}\text{C}$

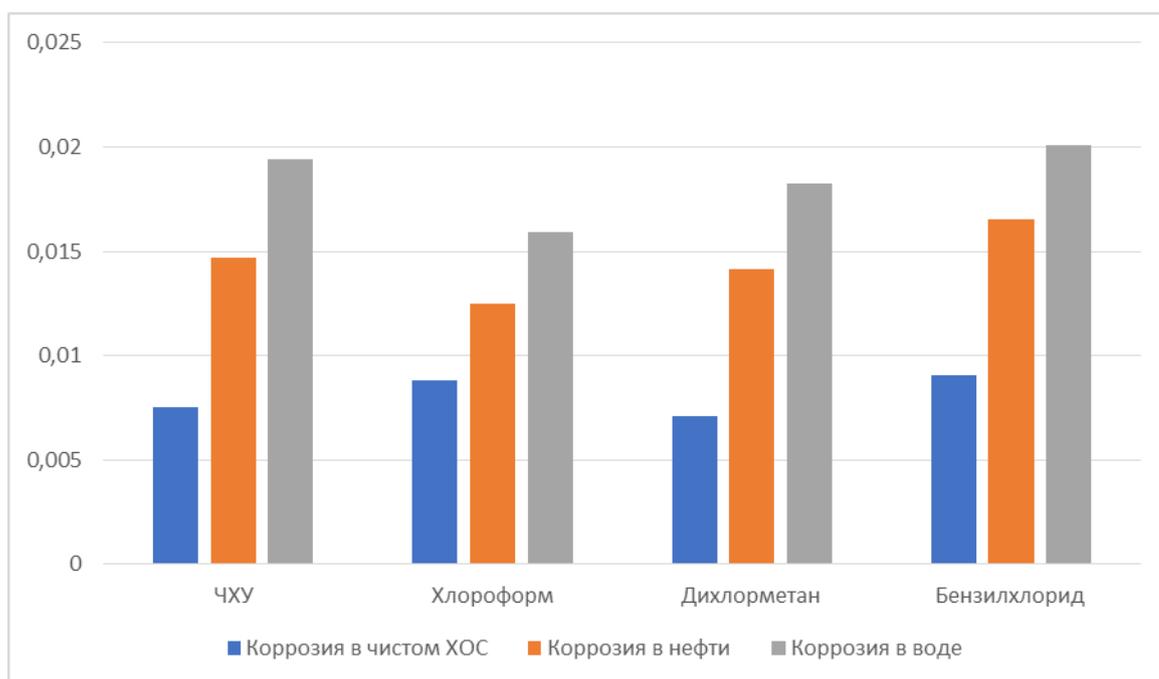


Рисунок 3.6 – Сравнительная диаграмма скорости коррозии стали 3 в разных средах при температуре 50°C

Как видно из полученных данных, электрохимический метод подтверждает результаты гравиметрии о том, что чистые ХОС, а также растворенные в нефти или

воде, не оказывают влияния на коррозию стали в стандартных условиях при комнатной температуре и при 50 °С. Таким образом, можно утверждать, что основную коррозионную опасность представляют непосредственно продукты разложения ХОС в процессе перегонки нефти.

3.3 Влияние соляной кислоты, образующейся при разложении ХОС на коррозию стали - как материала нефтеперерабатывающего оборудования

На основании РТМ 26-02-39-84, 24-02-42-78 и 26-02-54-80 углеродистая сталь (Ст.20), используется при изготовлении различного нефтеперерабатывающего оборудования (ЭЛОУ, АВТ, АТ, установки предварительной гидроочистки, первичной переработки нефти, колонны и сепараторы установок гидроочистки тяжелых фракций). В этой связи проводили исследования по оценке влияния микроконцентраций соляной кислоты на коррозию Ст.20 гравиметрическим и электрохимическими методами.

Таблица 3.6 – Скорость общей коррозии стали 3 в соляной кислоте различной концентрации, определенная электрохимическим методом. Время испытаний 7 часов

Концентрация г/т	Скорость общей коррозии, мм/год			Среднее значение, мм/год
10	0,114	0,152	0,123	0,130±0,001
50	0,436	0,484	0,436	0,452±0,004
100	0,909	0,904	0,928	0,913±0,009
500	1,231	1,200	1,225	1,218±0,012
1000	2,203	2,104,	2,200	2,169±0,021
10000	2,248	2,508	2,315	2,357±0,023
100000	2,745	2,679	3,030	2,818±0,028

Таблица 3.7 – Скорость общей коррозии стали 3 в соляной кислоте различной концентрации гравиметрическим методом

Концентрация г/т	Скорость общей коррозии, мм/год			Среднее значение, мм/год
10	0,145	0,149	0,113	0,136±0,001
50	0,499	0,549	0,589	0,545±0,005
100	1,001	1,104	1,073	1,059±0,010
500	1,334	1,244	1,412	1,330±0,013
1000	2,214	2,255	2,273	2,247±0,022
10000	2,458	2,731	2,418	2,535±0,025
100000	2,832	2,954	3,009	2,932±0,029

Приведенные в таблицах 3.6 и 3.7 значения скорости коррозии соляной кислоты с разной концентрацией, полученные двумя разными методами, показывают воспроизводимость значений, что указывает на достоверность результатов. Даже при количественном содержании HCl 10 мг/т скорость коррозии составляет 0,136 мм/год в то время, как установленном регламентом Роснефти коррозионный фон не должен превышать 0,100 мм/год. Рост скорости коррозии на объектах нефтедобычи выше 0,100 мм/год уже может стать причиной проведения повторных опытно-промышленных испытаний (ОПИ). С учетом приведенных данных (табл. 2.2), где приведен расчет количества образовавшегося хлороводорода при термической деструкции хлорорганических соединений в нефти в течение года с учетом производительности реактора каталитического риформинга, можно предположить степень коррозионных разрушений нефтеперерабатывающего оборудования только из-за разложения единственного вещества - тетрахлорметана при условии его минимально допустимого содержания (не более 6 ppm). Таким образом, проникновение ХОС в нефть крайне нежелательно ввиду их разложения с выделением соляной кислоты, которая даже при 10 мг/т способна вызывать коррозию со скоростью 0,130 мм/год. В сочетании с сероводородом соляная кислота значительно увеличивает скорость коррозии

нефтеперерабатывающего оборудования, как углеродистой стали, так и легированной, вызывая при этом наиболее опасное по сравнению с общей коррозией локальное разрушение.

3.4 Оценка влияния хлоридов аммония и натрия на скорость коррозии конструкционной стали. Влияние степени раскисления стали

Влияние хлорида аммония и хлорида натрия на скорость коррозии стали проводились двумя методами: гравиметрическим и электрохимическим.

Таблица 3.8 – Скорость общей коррозии стали 3 в растворах хлорида натрия различной концентрации, определенная электрохимическим методом

Концентрация г/г	Скорость общей коррозии, мм/год			Среднее значение, мм/год
100	0,216	0,263	0,226	0,235±0,002
500	0,346	0,350	0,313	0,336±0,003
1000	0,484	0,431	0,437	0,451±0,004
10000	0,621	0,572	0,556	0,583±0,005

Таблица 3.9 – Скорость общей коррозии стали 3 в растворах хлорида аммония различной концентрации, определенная электрохимическим методом

Концентрация NH ₄ Cl, г/г	Скорость коррозии, мм/год					Средняя скорость коррозии, мм/год
10	0,057	0,029	0,030	0,044	0,045	0,043±0,0004
50	0,063	0,088	0,073	0,075	0,092	0,078±0,0008
100	0,112	0,109	0,118	0,108	0,109	0,111±0,001
10000	0,912	0,649	1,071	1,436	1,440	1,102±0,011
100000	2,105	1,708	1,793	2,071	1,798	1,895±0,019

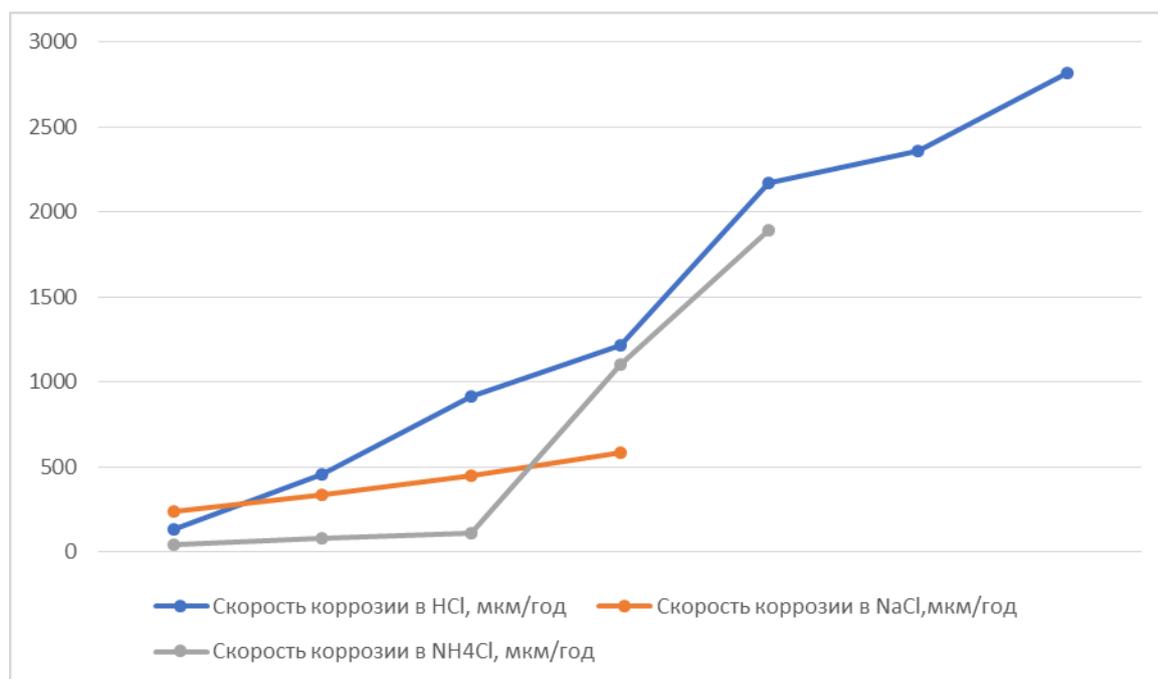


Рисунок 3.7 – Сравнение скоростей коррозии Ст.3 в растворах соляной кислоты, хлорида натрия и хлорида аммония, измеренных электрохимическим методом

Из приведенных данных таблиц 3.8 и 3.9 видно, что при концентрациях хлорида натрия и хлорида аммония 100 г/т скорость коррозии стали 0,235 и 0,111 мм/год соответственно, что также превышает установленный нефтедобывающими компаниями порог в 0,1 мм/год [107]. Таким образом, если в нефть, а затем и в систему НПЗ попадает ХОС, то можно говорить о суммарном (синергетическом) воздействии сразу трех коррозионно - опасных соединений.

Таблица 3.10 – Данные скорости общей коррозии стали 3 в среде хлорида натрия различной концентрации гравиметрическим методом

Концентрация г/т	Скорость общей коррозии, мм/год			Среднее значение, мм/год
	1	2	3	
100	0,195	0,253	0,234	0,227±0,002
500	0,389	0,374	0,398	0,387±0,003
1000	0,401	0,493	0,486	0,460±0,004
10000	0,695	0,641	0,655	0,652±0,006

Таблица 3.11 – Данные скорости общей коррозии стали 3 для хлорида аммония различной концентрации гравиметрическим методом

Концентрация NH ₄ Cl, г/т	Скорость коррозии, мм/год			Средняя скорость коррозии, мм/год
10	0,040	0,044	0,056	0,048±0,0005
50	0,076	0,089	0,072	0,079±0,0008
100	0,099	0,111	0,109	0,106±0,001
10000	1,112	1,054	1,070	1,079±0,010
100000	2,009	2,023	2,011	2,014±0,020

Данные, приведенные в таблицах 3.10 и 3.11, подтверждают экспериментальные данные таблиц 3.8 и 3.9. Продукты разложения хлорорганических соединений способны оказывать колоссальное влияние на коррозию стали нефтеперерабатывающего оборудования. В условиях сильной коррозии, вызываемой продуктами разложения ХОС, оборудование не сможет эксплуатироваться в течение длительного времени, что не выгодно не только с экономической точки зрения, но и может грозить экологической катастрофой. Стоит также отметить, что поверхность стали, подверженная коррозии в соляной кислоте носит сплошной характер, в то время как под влиянием раствора хлорида натрия поверхность склонна к питтингообразованию, что является более опасным явлением по сравнению с общей коррозией.

Дополнительно были проведены поляризационные измерения на потенциостате Р-20Х методом линейной экстраполяции Тафельевских участков поляризационных кривых.

Поляризационные кривые (рис.3.8 и 3.9) получали в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с.

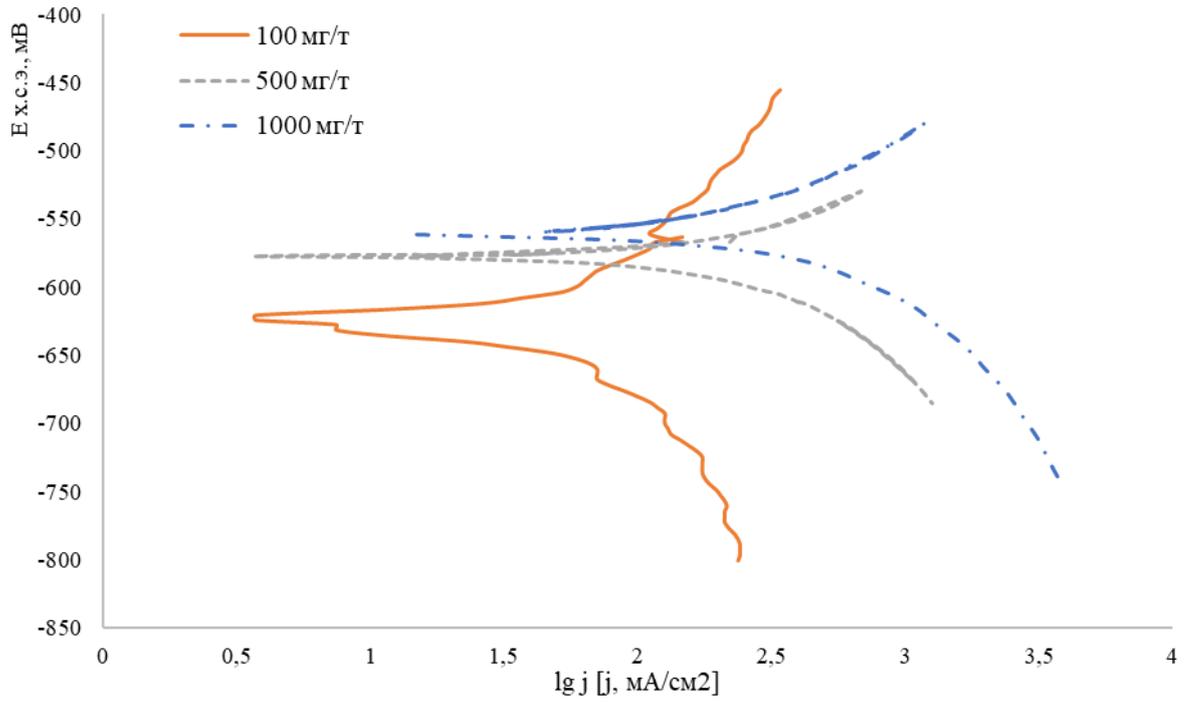


Рисунок 3.8 – Потенциодинамические поляризационные кривые стали 3 в растворе соляной кислоты различной концентрации

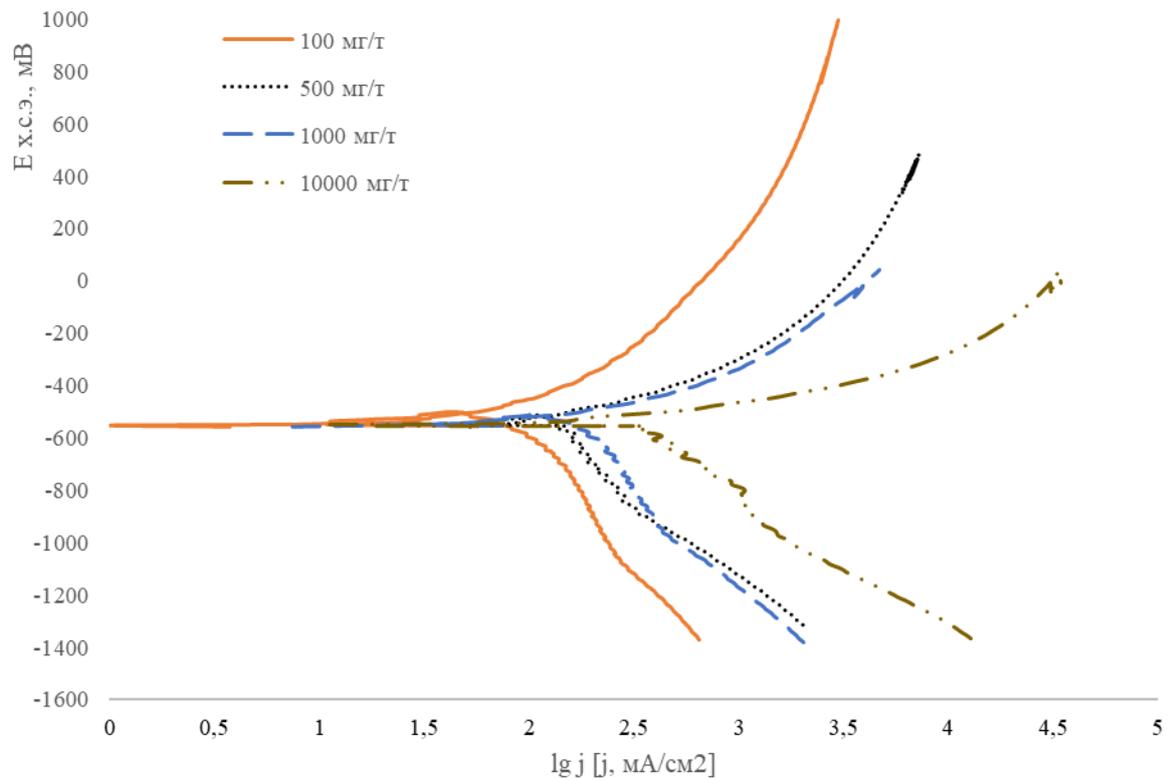


Рисунок 3.9 – Потенциодинамические поляризационные кривые стали 3 в растворе хлорида натрия различной концентрации [108]

При экстраполяции Тафелевских участков поляризационных кривых рассчитана скорость коррозии стали в растворах соляной кислоты и хлорида натрия (табл. 3.12-3.13).

Таблица 3.12 – Результаты анализа поляризационных кривых в растворе соляной кислоты различной концентрации [108]

№	Образец марки стали	Условия опыта	Концентрация кислоты мг/г	$\lg j_0$	плотность тока коррозии A/m^2	K_m , $г/(м^2 ч)$	R, мм в год
1	Ст.3	Т=20 С, атм давление	100	1,91	0,81	0,849	0,947
2	Ст.3		500	2,05	1,12	1,172	1,308
3	Ст.3		1000	2,32	2,09	2,183	2,435

Таблица 3.13 – Результаты анализа поляризационных кривых стали марки Ст.3 в растворе хлорида натрия различной концентрации

№	образец	Условия опыта	Концентрация кислоты мг/г	$\lg j_0$	плотность тока коррозии A/m^2	K_m , $г/(м^2 ч)$	R, мм в год
1	сталь 3	Т=20 С, атм давление	100	1,34	0,219	0,2285	0,255
2	сталь 3		500	1,5	0,316	0,3303	0,369
3	сталь 3		1000	1,61	0,407	0,4256	0,475
4	сталь 3		10000	1,7	0,501	0,5236	0,584

Поляризационные кривые демонстрируют типичную зависимость возрастающего коррозионного процесса с ростом концентрации коррозионного агента. Из данного эксперимента можно подчеркнуть совпадение результатов высоких скоростей коррозии стали даже при малых концентрациях продуктов разложения ХОС таких как: хлорид натрия и соляная кислота.

Так как моделирование условий в рамках лабораторных испытаний отличается от реальной картины, наблюдаемой на оборудовании НПЗ, в связи с

этим возникает необходимость приближения условий испытаний к более «промышленным».

Внимание было обращено на метод Б по ГОСТ 52247-2021, для проведения анализа по которому был выбран микрокулометр Multi EA 5100.

Для моделирования процесса разложения во время нефтепереработки ХОС и оценки влияния на коррозию стали 3 образовавшегося при этом одного из продуктов разложения, конструкция микрокулометра была изменена так, что образующийся после осушителя газообразный хлороводород попадал не в электрохимическую ячейку, а барботировался в емкость с раствором, в который уже погружены стальные пластины (рис. 3.8).

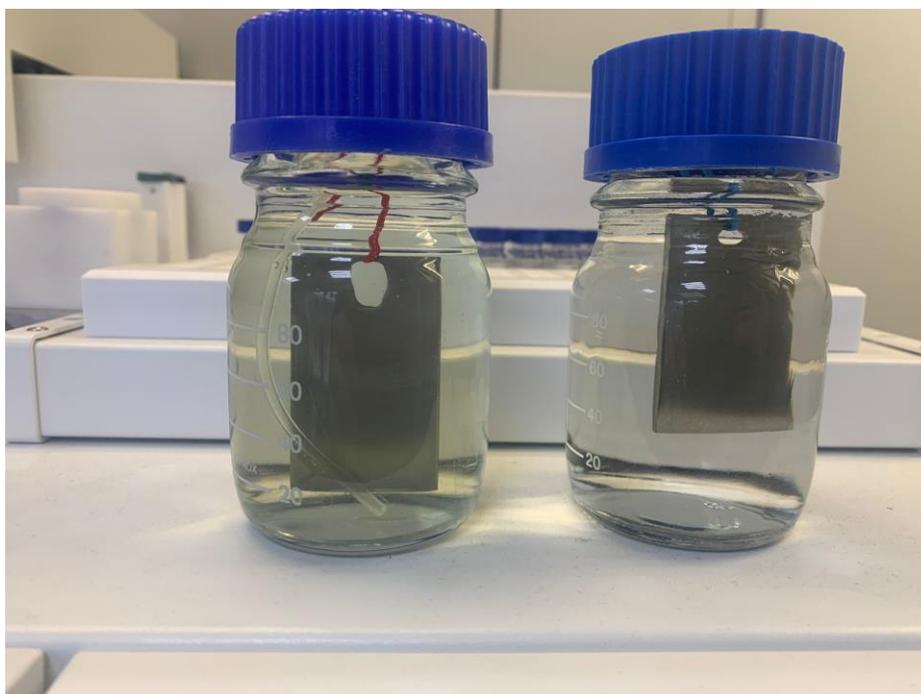


Рисунок 3.10 – Подвод трубки и дальнейшее барботирование в левую ячейку со стальной пластиной образованного при разложении ХОС хлороводорода

На рис. 3.10 показано начало эксперимента, где два образца, один из которых (слева) подвергается барботированию хлороводородом после дозирования в кварцевый реактор 100 мкл чистого четыреххлористого углерода, а второй находится в дистиллированной воде. На рис. 3.11 те же самые образцы, но уже после 24 часов выдержки в испытуемой среде. Данные, приведенные в таблице 5.4,

показывают, что образовавшийся из 100 мкл ЧХУ хлороводород, вызвал коррозию стали со скоростью 0,719 мм/год. Полученные результаты можно вновь сопоставить с теоретическими расчетами разложения разных хлорорганических соединений с выделением хлороводорода (таблицы 2.1 и 2.2). Если 100 мкл разложившегося с выделением хлороводорода ЧХУ увеличивают скорость коррозии до 0,719 мм/год, то какие последствия могут ожидать установки каталитического риформинга при суммарной перегонке 2844 кг образовавшегося хлороводорода при термической деструкции хлорорганических соединений с концентрацией бртм в нефти в течение года с учетом производительности реактора.

Таблица 3.14 – Скорость коррозии стали 3 в дистиллированной воде и в воде, барботируемой хлороводородом.

Марка стали	Средняя скорость коррозии при барботировании HCl, мм/год	Средняя скорость коррозии в дистиллированной воде, мм/год
Сталь 3	0,719±0,0007	0,0685±0,00006

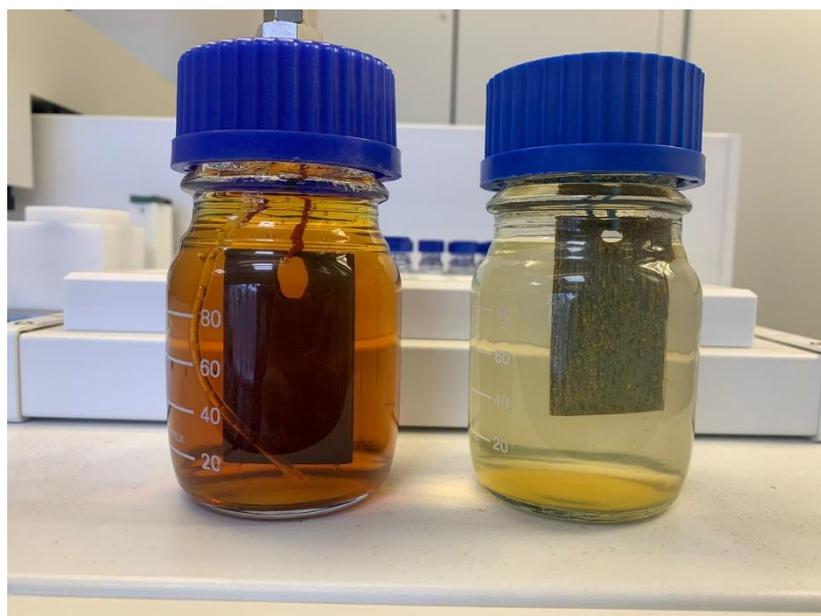


Рисунок 3.11 – Стальные образцы (Ст.3) после 24 ч погружения в испытываемую среду.

Как видно из рис. 3.11, раствор, барботируемый хлороводородом, содержит взвесь продуктов коррозии железа, что указывает на интенсивный процесс коррозии. Образцы на рис. 3.12, на поверхности которых наблюдается сплошная коррозия, находились в агрессивной среде хлороводорода.



Рисунок 3.12 – Образцы стали 3 и после гравиметрического испытания в течение 24 часов

Таким образом показано, что при термическом разложении всего 100 мкл бензилхлорида, образовавшийся хлороводород способен вызывать коррозию углеродистой стали со скоростью 0,719 мм/год.

Так как ХОС разлагается с образованием коррозионно - активной соляной кислоты, особое внимание было уделено коррозии стали в кислотных композициях и кислоте. В приведенных ниже результатах экспериментов показано, что на скорость коррозии влияет даже степень раскисления.

Для проведения исследования были взяты образцы стали СтЗсп (степень раскисления спокойная) и образцы стали СтЗкп (степень раскисления - кипящая). В качестве испытательной среды применялась кислота соляная ингибированная для нефтяной и газовой промышленности массовая доля хлористого водорода в которой составляла 29% по результатам исследования. Для исключения

ошибочных результатов каждая партия образцов стали сопровождалась паспортом качества в соответствии с ГОСТ 380-2005 [109].

Марки сталей имели примеси в следующих пределах:

- СтЗкп содержит (масс. %): 0,14-0,22% углерода, 0,30-0,60 % марганца, не более 0,05 % кремния.
- СтЗсп содержит 0,14-0,22 % углерода, 0,40-0,65 % марганца и 0,15-0,30 % кремния.

Видно, что основное различие в составе стали заключается в разном содержании кремния.

Испытания проводились в двух независимых лабораториях. Проведение сравнительных испытаний в двух независимых лабораториях, что было обусловлено необходимостью исключения ошибок, вызванных непосредственными испытателями или условиями определенной лаборатории. Оценка соответствия или проверка квалификации лаборатории не являлась целью исследования, в этой связи программы межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ) не применялись.

Нормативы контроля погрешности испытаний по ТУ производителя составляют:

- для показателя «скорость растворения стали СтЗ при 20 °С» $r = 0,04 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$, $R = 0,08 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$;
- для показателя «скорость растворения стали СтЗ при 90 °С» $r = 0,4 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$, $R = 0,8 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$; где r – предел повторяемости (норматив контроля сходимости); R – предел воспроизводимости (норматив контроля воспроизводимости). Значения приведены для результатов при доверительной вероятности $P=0,95$, хотя в стандарте ПАО «НК «Роснефть» [110] указано, что для большинства коррозионных исследований достаточна доверительная вероятность равная 0,90 или даже 0,80.

Таблица 3.15 – Результаты испытаний по определению скорости коррозии стали Ст3 в среде ингибированной соляной кислоты для нефтяной и газовой промышленности партии 1

Условия испытаний Ст.3	Норма показателя, не более	Результат анализа					Нормативы контроля погрешности по ТУ	
		X1	X2	X3	Xmax - Xmin	Xср	г, г/(м ² ×ч)	R, г/(м ² ×ч)
при 20 °С, г/(м ² ×ч) лаборатория 1	0,20	Сталь Ст3 кп					0,04	0,08
		0,19	0,18	0,19	0,01	0,19		
при 20 °С, г/(м ² ×ч) лаборатория 2		0,14	0,14	0,13	0,01	0,14		
При 20 °С, г/(м ² ×ч) лаборатория 1	0,20	Сталь Ст3 сп					0,4	0,8
		2,13	2,17	2,15	0,04	2,15		
При 20 °С, г/(м ² ×ч) лаборатория 2		1,204	1,290	1,288	0,086	1,26		

В таблице 3.15 представлены результаты определения скорости коррозии Ст.3 в растворе соляной кислоты при 20 °С в двух испытательных лабораториях. В ходе испытаний было выявлено различие поведения пластин стали Ст.3 с разной степенью раскисления. Для образца стали Ст.3сп скорость коррозии составляет 2,15 г/(м²×ч), что превышает норму, заложенную в ТУ. В то же время результат, полученный на пластинах стали Ст.3 кп составляет 0,19 г/(м²×ч), что находится в

пределах нормы и существенно ниже скорости коррозии полученной на образце Ст.3сп.

Таблица 3.16 – Результаты испытаний по определению скорости коррозии стали Ст.3 в среде ингибированной кислоты соляной для нефтяной и газовой промышленности партии 2

Условия испытаний Ст.3	Норма показателя, не более	Результат анализа					Нормативы контроля погрешности по ТУ	
		X1	X2	X3	$ X_{\max} - X_{\min} $	$X_{\text{ср}}$	$r, \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$	$R, \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$
при 20 °С, $\text{г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$ лаборатория 1	0,20	Сталь Ст3 кп					0,04	0,08
		0,13	0,13	0,12	0,01	0,13		
при 20 °С, $\text{г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$ лаборатория 2		Сталь Ст3 сп						
		0,48	0,45	0,51	0,06	0,48		
при 90 °С, $\text{г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$ лаборатория 1	0,20	Сталь Ст.3 кп					0,4	0,8
		1,3	1,81	1,41	0,51	1,5		
при 90 °С, $\text{г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$ лаборатория 2		Сталь Ст.3 сп						
		6,71	7,54	6,73	0,83	7,0		

По данным из табл.3.15 видно, что во второй партии ингибированной соляной кислоты скорость коррозии стали Ст.3кп так же значительно ниже, чем у Ст.3сп. При увеличении температуры испытания до 90°С тенденция влияния степени раскисления стали на ее коррозию сохраняется. Это видно из табл. 3.16 по полученному значению Ст.3 кп, которое составляет 1,5 $\text{г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$ и вписывается в

пределы нормы ТУ ($2,5 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$), в то время как значения, полученное лабораторией 2 в табл.3.15 превышает норму почти в три раза и составляет $7,0 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$. Разница в результатах испытаний, полученных лабораторией 2 на пластинах Ст.3 сп при 20°C – $1,26 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$ для образца ингибированной соляной кислоты партии №1 и $0,48 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$ для образца ингибированной соляной кислоты партии №2 вероятней всего связана с разными составами самих кислот.

Результатом проведенных исследований можно сделать вывод, что существует разница в скорости коррозии углеродистой стали, зависящей от степени раскисления. Образцы Ст3.кп продемонстрировали лучшую коррозионную устойчивость в кислотном составе, чем образцы Ст.3сп. На основе полученной информации проведение лабораторных испытаний из Ст.3 сп может привести к недостоверным результатам. Нефтяным компаниям и лабораториям входного контроля, а также производителям химреагентов при проведении испытаний по показателю «скорость коррозии Ст.3» рекомендуется использовать образцы Ст.3кп. Так же важным было бы учитывать степени раскисления стали труб и оборудования, использующихся на месторождениях и при конструировании объектов, контактирующих с кислой средой.

Очевидно, что попадание хлорорганических соединений в нефть даже в незначительных количествах способно привести к серьезным экономическим и экологическим последствиям. Особенно из-за таких продуктов разложения как соляная кислота и хлорид аммония. Как было доказано выше при взаимодействии с сероводородом соляная кислота резко интенсифицирует коррозионный процесс, в три раза увеличивая скорость коррозии даже при концентрации HCl 5 ppm. Хлорид аммония помимо образования коррозионного фона в $0,111 \text{ мм}/\text{год}$ при концентрации 100ppm наибольшую опасность представляет закупоркой оборудования, увеличивая нагрузку, что вынуждает снижать производительность установок вплоть до полной остановки на ремонт. Всего лишь 8-10 ppm концентрации хлорорганических соединений в сырье по данным ОАО «НК «Роснефть» достаточно, чтобы внепланово остановить установку изомеризации после полуторамесячной работы [93]. Все вышесказанное в сумме с полученными

результатами доказывает коррозионную опасность наличия хлорорганических соединений в нефти. Отдельным пунктом следует выделить, так как сталь подвергается воздействию кислой среды, а именно сероводородом и соляной кислотой, было доказано, что на кислотную стойкость стали может влиять не только ее марка, но и степень раскисления, что является важным фактором при выборе стали для лабораторных испытаний и конструировании нефтеперерабатывающего оборудования.

3.5 Выводы по третьей главе

1. Исследована скорость коррозии углеродистой стали в водных растворах HCl, в т.ч. содержащих H₂S. Из результатов исследований видно, что присутствие соляной кислоты в водном растворе, насыщенном сероводородом значительно интенсифицирует коррозионный процесс. Так при концентрации HCl 5ppm скорость коррозии углеродистой стали $0,51 \pm 0,005$ мм/год, а при насыщении H₂S $1,9 \pm 0,02$ мм/год, при 500 ppm HCl скорость коррозии $2,34 \pm 0,022$ мм/год без сероводородной кислоты и $5,45 \pm 0,055$ мм/год при насыщении ей. Аналогично углеродистой стали процесс интенсификации коррозии происходит и в легированных хромом сталях. Скорость коррозии стали 15X5M в растворе H₂S составляет $0,036 \pm 0,0004$ мм/год и возрастает до $16 \pm 0,15$ мм/год при добавлении 0,5 %-го раствора HCl.

2. Показано, что ХОС не являются коррозионно - активными агентами ни в чистом виде ($0,00916 \pm 0,00009$ мм/год), ни в водных ($0,05214 \pm 0,0005$ мм/год) или углеводородных растворах ($0,01387 \pm 0,00014$ мм/год).

3. Экспериментально установлено, что даже при незначительной концентрации соляной кислоты (10 г/т) скорость коррозии углеродистой стали достигает $0,130 \pm 0,001$ мм/год, при концентрации хлорида натрия и хлорида аммония 100 г/т она равна $0,230 \pm 0,002$ мм/год и $0,111 \pm 0,001$ соответственно. Очевидно, что эти значения превышают допустимую скорость коррозии, определяемую стандартами ПАО «Роснефть» и ПАО «Газпромнефть» (не более 0,1 мм/год).

4. Проведена оценка скорости коррозии Ст.3 при барботировании в 200мл раствора хлороводород, образовавшийся после термического разложения 100 мкл четыреххлористого углерода в кварцевой печи. Скорость коррозии составила $0,719 \pm 0,0006$ мм/год.

5. Исследовано влияние степени раскисления углеродистой стали на скорость коррозии в различных составах ингибированной соляной кислоты: $0,14$ г/(м²×ч) для Ст.3кп и $1,26$ г/(м²×ч) для Ст.3сп при температуре 20°С и $1,5$ г/(м²×ч) для Ст.3кп и $7,0$ г/(м²×ч) для Ст.3сп при температуре 90°С. Различие в скорости коррозии показывает необходимость учитывать критерий «степени раскисления стали при коррозионных испытаниях в кислых средах», чтобы избежать неоднозначных, разнящихся между собой результатов.

ГЛАВА 4 ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВАХ

Так как ХОС часто являются основным источником неорганических хлорсодержащих соединений на НПЗ, в частности соляной кислоты, хлорида аммония и хлорида натрия, а главным путем их попадания в нефть остаются нефтепромысловые химреагенты, то логичным решением будет не допускать загрязненные ХОС реагенты. На данный момент не существует наиболее экономически выгодного способа по предотвращению загрязнения нефти ХОС, чем контроль за нефтепромысловыми реагентами с целью выявления в них хлорорганических соединений и недопущения подобных продуктов на нефтепромысел. Однако существующие методы определения хлорорганических соединений в нефтепромысловых реагентах имеют свои недостатки, в связи с чем были предложены методики, результатом разработки которых стало изменение пробоподготовки нефтепромыслового химреагента при которой достигается высокая точность и достоверность определения количества ХОС в реагентах.

4.1 Аналитическое определение примесей хлорорганических соединений в химических реактивах, применяемых в производственных процессах добычи, подготовки и транспортировки нефти

Не смотря на заверение производителей в «чистоте» производимых им реагентов, тем не менее, практика показала, что те же хлорорганические соединения можно обнаружить там, где их быть совсем не должно, например, в гептане, толуоле, изооктане и в других органических растворителях. В каждой лаборатории в работе используются разнообразные химические реактивы, как для различных анализов по аттестованным методикам, так и для элементарного мытья посуды. Таким образом, закупаемые химические реактивы также участвуют в производственных процессах по изготовлению (производству) и транспортировке нефти и на них также должно распространяться требование технического

регламента. Запрещение применения химических продуктов, содержащих хлорорганические соединения [77] ставит вопрос о необходимости разработки и апробации методов определения общего содержания ХОС. Так как исследования проводились с определенными дозированными концентрациями и разными, но известными соединениями ХОС, было важно, чтобы в используемых растворителях, из которых готовились рабочие среды, градуированные растворы и т.д. не было посторонних загрязнений в том числе ХОС. В связи с этим каждый из используемых растворителей был исследован на содержание ХОС. Объектами исследования являлись несколько разных органических растворителей, используемых в лаборатории, разной степени частоты преимущественно российского производства. Исследуемые растворители широко используются при аналитических исследованиях, кроме того, различные растворители класса «ч», «х.ч.» или «ч.д.а.» используются самими производителями нефтепромышленной химии в составах своих рецептур.

Каждый из реактивов, отобранных для эксперимента, был исследован на содержание ХОС на приборе Multi EA 5100, работающим по принципу микрокулонометрического титрования.

Таблица 4.1 – Результаты определения массовой доли органических соединений хлора в химических реактивах – растворителях отечественного производства [111]

№ образца	Растворитель	Массовая доля хлорорганических соединений, млн-1 (ppm)
1	н-гептан, «ч»,	27,20
2	Петролейный эфир 40/70,	0,56
3	Петролейный эфир 70-100, «х.ч.»,	0,38
4	Бутанол-1, «ч»,	0,27
5	Толуол, «ч.д.а»,	0,22
6	н-гексан, «ч.д.а.»	11,11
7	Циклогексан, «ч.д.а»,	0,73

По результатам, представленным в таблице 4.1 видно, что, то или иное количество хлорорганических соединений содержится в каждом исследуемом растворителе. Особое внимание стоит уделить н-гептану и н-гексану со степенью чистоты «ч» и «ч.д.а.» соответственно. Чтобы убедиться в правильности полученных результатов и что обнаруженный хлор является органическим, пробоподготовку проводили в соответствии с патентом РФ № 2713166 [112], где описана процедура отделения ХОС от неорганических хлорсодержащих соединений с помощью водного растворителя и переходе органических хлорсодержащих соединений в углеводородную фазу.

Таблица 4.2 – Результаты определения массовой доли ХОС в химических реактивах – растворителях

№ образца	Растворитель	Массовая доля хлорорганических соединений, млн-1 (ppm)
1	н-гептан, «ч», Россия	27,0
2	н-гексан, «ч.д.а.» 1 производитель, Россия	11,08

Для оценки достоверности полученных результатов и расширения списка исследуемых растворителей был использован метод РФА (рентгенофлуоресцентный анализ) или метод В по ГОСТ 52247-2021, а также дополнительно метод газожидкостной хроматографии для идентификации ХОС в изооктане.

Для оценки достоверности использовали растворители разной степени чистоты:

- «Изооктан эталонный», Германия, первая партия;
- «Изооктан эталонный», Германия, вторая партия;
- «Изооктан для ВЭЖХ» «о.с.ч.», Россия.
- «Петролейный эфир 40/70», Россия;
- «Петролейный эфир 70-100», «х.ч.», Россия;
- «Циклогексан», «ч.д.а.», Россия;
- «Бутанол-1», «ч.», Россия;

- «Толуол», «ч.д.а», Россия;
- «н-Гептан», «ч.», Россия;
- «н-Гексан», «ч.д.а.» производитель №1, Россия;
- «н-Ксилол» (орто-ксилол), Россия;
- «н-Гексан», «ч.д.а.» производитель №2, Россия;
- «Бензол», Россия;
- «Параксилол», Россия;

Как было отмечено выше, данные растворители применяются в лабораториях, занимающихся аналитическими работами и используются при различных исследованиях и даже мытье посуды. Не составляют исключения и производители нефтепромысловой химии, где растворители входят в состав рецептур для приготовления продуктов.

В качестве исследовательского оборудования использовали рентгенофлуоресцентный спектрометр Спектроскан CLSW. Полученные данные РФА приведены в (табл. 4.3).

Таблица 4.3 – Результаты определения массовой доли хлорорганических соединений в химических реактивах [113]

№ образца	Растворитель	Массовая доля ХОС млн ⁻¹ (ppm)
1	н-Гептан, «ч.», Россия	25,0
2	2 Изооктан эталонный, Германия, 1 партия	1,80
3	3 Изооктан эталонный, Германия, 2 партия	7,90
4	4 Петролейный эфир 40/70, Россия	Менее нижнего предела обнаружения
5	5 Петролейный эфир 70- 100, «х.ч.», Россия	Менее нижнего предела обнаружения

6	6 Бутанол-1, «ч.», Россия	Менее нижнего предела обнаружения
7	7 Толуол, «ч.д.а», Россия	Менее нижнего предела обнаружения
8	8 Н-Гексан, «ч.д.а.» 1 производитель, Россия	9,50
9	9 Циклогексан, «ч.д.а.», Россия	Менее нижнего предела обнаружения
10	10 Н-Ксилол (орто- ксилол), Россия	Менее нижнего предела обнаружения
11	11 Н-Гексан, «ч.д.а.» 2 производитель, Россия	1,90
12	12 Параксилол, Россия	Менее нижнего предела обнаружения
13	13 Бензол, «х.ч.», Россия	23,10
14	14 Изооктан для ВЭЖХ «о.с.ч.», Россия	Менее нижнего предела обнаружения

Результаты анализа демонстрируют, что вне зависимости от степени чистоты хлорорганические соединения могут содержаться в любом растворителе. Так больше всего загрязненными оказались Безнол «х.ч.» с содержанием органического хлора 23,10 ppm и н-Гептан «ч» с содержанием 25,0 ppm.

Для того, чтобы точно сказать, какие именно органические соединения, содержащие хлор, были выявлены на РФА был выбран «Изооктан эталонный», Германия, и проанализирован на газовом хроматографе с детектором электронного захвата. В образце «Изооктана эталонного» первой партии были обнаружены тетрахлорэтилен и дихлорметан (табл. 4.3). Для расчета массовой доли органического хлора, нормируемого для нефти в ГОСТ Р 51858 [4] и ТР ЕА-ЭС 045/2017, используется расчетная методика, поскольку хроматографический метод

основан на определении целого ХОС, в состав которого входит углеводородная часть, связанная с хлором. Для этого определяется молекулярная формула идентифицированных соединений: тетрахлорэтилен – C_2Cl_4 , дихлорметан – CH_2Cl_2 . Молекулярная масса тетрахлорэтилена 166 г/моль. Поскольку в 166 г тетрахлорэтилена содержится 142 г хлора, то коэффициент перевода данного соединения на количество ХОС $k = 142 / 166 = 0,85$. Тогда содержание органически связанного хлора составит $0,19 \text{ ppm} * 0,85 = 0,161 \text{ ppm}$. В случае дихлорметана $k = 71 / 85 = 0,83$. Тогда содержание органически связанного хлора составит $2,2 \text{ ppm} * 0,83 = 1,826 \text{ ppm}$. Суммарная массовая доля органического хлора, определенная хроматографическим методом, составляет $1,826 + 0,161 = 1,987 \text{ ppm}$. Данные о содержании органически связанного хлора в образце «Изооктана эталонного», полученные методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии и газовой хроматографии, сопоставимы между собой, а разница между результатами не превышает допустимого предела расхождений между параллельными измерениями каждого из методов.

Таким образом, было доказано, что вне зависимости от заявленной степени чистоты различных реактивов в их составе может содержаться ХОС. Это вызвало принципиальную необходимость проверять каждый новый химический реактив, который собирался использоваться в работе. Помимо этого, использование без предварительной проверки производителями нефтепромысловых реагентов растворителей, загрязненных ХОС для своих рецептур, может привести к серьезным технологическим последствиям, финансовым издержкам и штрафным санкциям из-за загрязнения нефти хлорорганическими соединениями.

Неприятным моментом может так же стать обнаружение ХОС в том реагенте или технологической жидкости, где на самом деле нет никакого загрязнения. Дело в том, что зачастую перед отправкой различные пробы на испытания по входному контролю в аналитическую лабораторию их разливают в пустые бутылки из-под гексана, толуола изооктана и так далее, уверенные в чистоте тары из-за указания их высокой степени «чистоты» на бутылках. В связи с этим промывке пустой тары, предназначенной для разлива новой пробы может быть уделено недостаточно

внимания. Остаточное содержание ХОС в плохо промытой таре может показать наличие хлорорганических соединений в образце пробы, даже если в самой пробе ХОС отсутствует изначально.

4.2 Разработка методик пробоподготовки нефтепромысловых реагентов для определения хлорорганических соединений

Определение ХОС в нефтепромысловых реагентах является неотъемлемой частью контроля за содержанием опасного загрязнения в нефти, способного привести к сильным коррозионным разрушениям [114]. Однако, существующие методы определения хлорорганических соединений в нефтепромысловых реагентах имеют свои недостатки:

1. При определении содержания массовой доли органических хлоридов в нефтепромысловых химреагентах методами энергодисперсионной спектрометрии, восстановлением бифенилом натрия, рентгенофлуоресцентной спектрометрии, микрокулонометрическим титрованием, и последующим потенциометрическим титрованием возникает проблема разделения органически связанного хлора от неорганического.

2. Методы, в основе которых лежит анализ с помощью рентгенофлуоресцентной и энергодисперсионной спектрометрии, способны определять только общее содержание хлора в пробе, не разделяя его на органический и неорганический.

3. Методы в основе которых лежит микрокулонометрическое титрование и восстановления бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием, предусматривают перевод (разрушение) органических хлоридов до неорганических с последующим титрованием. В связи с этим изначально присутствие в пробе химреагента неорганических хлоридов (например, NaCl, HCl, AlCl₃ и т.д.) будет мешать определению массовой доли органических хлоридов / хлорорганических соединений. Результаты определений будут недостоверными.

4. В методах, указанных в ГОСТ Р 52247 «Нефть. Методы определения хлороорганических соединений» отгон нефти (фракции, выкипающей до 204 °С) выступает в качестве основного этапа пробоподготовки. При анализе методом Б, основанном на микрокулометрии, на достоверность результатов может оказывать содержание в пробе мешающих факторов, (например, галогены брома и йода). Метод В позволяет определять только суммарный хлор без разделения его на неорганические и органические хлорсодержащие соединения так как кристалл-анализатор, используемый в рентгенофлуоресцентном анализе считывает интенсивность вторичного излучения всего хлора, не способный отделять органический от неорганического. В отличие от нефти, перегнать нефтепромысловые химреагенты с целью дальнейшего определения ХОС часто не представляется возможным, так как в процессе перегонки, разные реагенты могут вести себя по-разному, например, некоторые могут разрушаться или полимеризоваться, а водорастворимые и вододиспергируемые химреагенты невозможно отмыть водой от неорганических хлоридов как нефть.

5. Метод определения содержания ХОС по патенту РФ №2219541. В нем анализируемую смесь пропускают в потоке газа-носителя через испаритель при 220-350 °С, а затем он разделяется в капиллярной колонке хроматографа при 50-320 °С, производят измерение при 220-350 °С в электрозахватном детекторе, в который дополнительно подают газ-носитель со скоростью 20 см³/мин и устанавливают конкретный источник ХОС по количественному и индивидуальному составу. Недостатком метода является невозможность проведения анализа для ряда веществ, а также получение недостоверных результатов при анализе проб. При анализе проб реагентов в виде кислот и кислотных составов методом газожидкостной хроматографии введение кислот в прибор вызывает коррозию металлических элементов прибора, а введение фтористоводородной кислоты приводит к растворению стеклянных частей прибора.

6. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов для определения хлороорганических соединений и органически связанного хлора по

СТО 34658018-002-2020 [116] и пат. №2746648 [117]. Определение содержания органических хлоридов (ОХ) в нефтепромысловых химреагентах, нефти, нефтепродуктах и нефтепромысловых жидкостях методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии является в какой-то степени универсальным, в составе которого описан ряд процедур, позволяющих производить пробоподготовку широкого спектра нефтепромысловых реагентов, (ингибированных кислот, углеводородного типа, на водно-метанольной основе, присадок и так далее). Основным недостатком данного метода является повтор процедуры многократного отмыва полярной фазы неполярным растворителем 15-20 раз, что занимает много времени и увеличивает трудоемкость.

7. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора по патенту №2740991 [118]. Определение содержания ХОС в нефтепромысловых химреагентах, нефти, нефтепродуктах и нефтепромысловых жидкостях методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Метод имеет недостаток, заключающийся в отсутствии отмыва углеводородной фазы исследуемого реагента водой, так как при экстракции кроме ХОС в полярную фазу переходит и часть неорганических хлорсодержащих соединений.

4.2.1 Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов для определения хлорорганических соединений

Технической задачей разработанной нами методики является уменьшение случаев загрязнения ХОС в товарной нефти, благодаря улучшенному контролю применяемых реагентов. Результатом разработки стало изменение способа пробоподготовки нефтепромыслового химреагента, при котором достигается высокая точность и достоверность определения количества ХОС в реагентах.

Достигается результат за счет следующего способа подготовки проб:

- отбор пробы нефтепромыслового химреагента;

- определение природы основы пробы нефтепромыслового химреагента (водной или углеводородной);

- в случае растворимости пробы нефтепромыслового химреагента в воде и водных растворах осуществляют:

- добавление в пробу нефтепромыслового химреагента углеводородного растворителя и осуществление экстрагирования;

- отбор углеводородной фазы после экстракции с пробой нефтепромыслового химреагента;

- введение раствора нитрата серебра в отобранную углеводородную фазу нефтепромыслового химреагента с обеспечением избытка ионов серебра до прекращения выпадения осадка;

- определение массовой доли хлорорганических соединений в углеводородном экстракте нефтепромыслового химреагента;

- в случае растворимости пробы нефтепромыслового химреагента в углеводородных растворителях осуществляют:

- введение раствора нитрата серебра в пробу на углеводородной основе нефтепромыслового химреагента с обеспечением избытка ионов серебра до прекращения выпадения осадка;

- определение массовой доли хлорорганических соединений в полярной пробе нефтепромыслового химреагента.

При делении проб химреагентов на группы по растворимости в водной или углеводородной среде и дальнейшей подготовки каждой группы проб отдельно позволило обеспечить максимально полное удаление ионов хлора в нефтепромысловых химреагентах и других мешающих для определения ХОС компонентов при проведении экстрагирования полярной пробы, т.к. известно, что содержание ионов неорганического хлора значительно снижает точность определения ХОС. В целях уменьшения количества этапов экстрагирования углеводородной фазы после экстракции с пробой нефтепромыслового химреагента и наиболее полного извлечения из нее ионов хлора, после экстрагирования приливали в пробу раствор нитрата серебра. Добавление нитрата серебра

происходило только в углеводородную фазу после экстракции с водорастворимым нефтепромысловым реагентом, так как при добавлении раствора нитрата серебра напрямую в водорастворимую пробу нефтепромыслового химреагента до экстрагирования приводило к дополнительным побочным реакциям азотнокислого серебра с другим компонентами химреагента.

В результате, при добавлении азотнокислого серебра, неорганические хлорсодержащие соединения выпадают в осадок. В большинстве случаев хватает нескольких дополнительных добавок азотнокислого серебра для выпадения всего неорганически связанного хлора в осадок. Пробы на углеводородной основе не требовалось предварительно экстрагировать, так как было выявлено - побочные реакции не влияют на выпадение в осадок неорганических хлорсодержащих соединений, так как при смешении с раствором азотнокислого серебра позволяет осаждать неорганические хлориды на границе раздела фаз без влияния на ХОС.

Пробоподготовка включала в себя много последовательных действий. Сначала осуществлялся отбор пробы нефтепромыслового химреагента, после чего определялась растворимость в воде либо углеводородном растворителе.

Пробами на водной, водно-метанольной основе обычно являются ингибиторы солеотложений, растворители солеотложений, кислотные составы, ингибиторы коррозии для водных сред. В качестве углеводородных проб нефтепромысловых химреагентов обычно являются ингибиторы асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО), растворители АСПО, нефтерастворимые деэмульгаторы, депрессорные присадки.

После определения полярности реагента пробоподготовка могла разделяться в зависимости от растворимости исследуемого образца. В случае, если исследуемая проба водорастворимая, то проводили экстракцию нефтепромыслового химреагента неполярным растворителем (например, изооктан в соотношении 1:1 по массе, при соотношении 1:1 по объему пересчитывали конечный результат с учетом плотности химреагента и изооктана) для того, чтобы хлорорганика, содержащаяся в реагенте перешла в углеводородную фазу. Для увеличения эффективности экстракции две фазы перемешивали между собой, встряхивая в

течение не менее 3 минут и выдержке в течение не менее 10 минут до процесса разделения фаз. Во время процесса экстрагирования ХОС переходят в изооктан.

По окончании процесса экстракции производили отбор верхней (углеводородной фазы) с переносом в делительную воронку. В отобранный объем с избытком приливали 0,1М раствор нитрата серебра, мгновенно давая выпадение белого осадка, что свидетельствовало о взаимодействии ионов серебра с ионами неорганических хлорсодержащих соединений. Процедуру «отмыва» углеводородного слоя азотнокислым серебром повторяли до прекращения выпадения осадка. При использовании делительной воронки на 250 см³ к 100 см³ углеводородного слоя приливали 100 см³ 0,1М раствора нитрата серебра, после чего двухфазную среду встряхивали с последующим выдерживанием до разделения на водную, углеводородную части и осадок. После расслоения фаз, осадок вместе с водной частью сливали и в воронку приливали новый избыточный объем 0,1М раствора нитрата серебра. В среднем трех процедур приливания было достаточно для прекращения выпадения осадка. При обнаружении соединений хлора в водном слое дополнительно вводили раствор нитрата серебра в углеводородную фазу. При достижении постоянства результатов осаждения неорганических хлоридов проводили измерение по обнаружению соединений органического хлора в нефтепромысловым химреагенте на водной основе и определение массовой доли хлорорганических соединений. В случае обнаружения ОХ повторяли процедуры прилива азотнокислого серебра в количестве двух раз в оставшуюся в делительной воронке углеводородную фазу. При повторном определении содержания органического хлора

В случае пробоподготовки пробы на углеводородной основе (например, ингибитор АСПО) раствор нитрата серебра приливали к анализируемому реагенту с избытком ионов серебра напрямую без экстракции изооктаном. «Отмыв» анализируемого реагента производился до прекращения выпадения осадка. При использовании делительной воронки на 250 см³ к 100 см³ нефтепромыслового химреагента на углеводородной основе приливали 100 см³ 0,1М раствора нитрата серебра, встряхивалось и выдерживали до разделения пробы на водную,

углеводородную фазы и осадок. После этого осадок с водной частью сливался и вливался новый объем 0,1М раствора нитрата серебра. После окончания пробоподготовки пробы нефтепромыслового реагента, вне зависимости от его полярности определяли содержание ХОС кулонометрическим титрованием с помощью микрокулометра. Для анализа на содержание ХОС всегда бралась углеводородная фаза. Дело в том, что в связи самой конструкцией микрокулометра в целях безопасности разработанный метод не позволяет проводить анализ водной фазы. Разработанный метод подготовки позволяет так же определять ХОС и в газовой и газожидкостной хроматографии.

В случае, когда экстракция исследуемого образца изооктаном или добавление нитрата серебра напрямую к реагенту на углеводородной основе невозможна ввиду частичного растворения нефтепромыслового продукта, как в воде, так и в углеводороде, метод так же позволяет смешивать нефтепромысловый реагент в соотношении 1 : 1 с нефтью, либо с ее имитатом и дополнительно проводить отгонку выкипающей фракции до 204⁰С. Возможно введение подготовленной пробы химического реагента в пробу нефти или нефтепродукта с последующей перегонкой полученной смеси. Такая пробоподготовка позволяет имитировать технологический процесс подготовки нефти, что в свою очередь позволяет получать достоверные результаты по определению хлорорганических соединений в нефти в максимально приближенных к реальным условиям. Получаемая в ходе перегонки нефть экстрагируется азотнокислым серебром с выпадением белого осадка, свидетельствующего о наличие в нефти Хлорсодержащих неорганических соединений. Осадок фильтровался через бумажный фильтр (фиолетовая лента). Процедуру образования и отделения осадка проводили не менее трех раз до прекращения обнаружения ионов хлора в исследуемой пробе [119].

Массовая доля ХОС в исследуемом нефтепромысловом химреагенте после пробоподготовки по заявленному способу определялась на автоматическом микрокулометре с камерой предварительного сжигания пробы. В качестве примеров эффективности и сравнения разработанной методики с другими,

например с одной из сертифицированных возьмем несколько различных реагентов, пробоподготовка и анализ которых велись двумя методиками.

Таблица 4.4 – Результаты определения ХОС

Образец	Массовая доля ХОС с помощью заявленного способа, ppm	Массовая доля ХОС по методике сравнения, ppm
Ингибитор кислотной коррозии (полярный химреагент)	35,6±6,74	32,4±7,26
Нейтрализатор H ₂ S (неполярный химреагент)	2,19±0,89	1,9±1,0
Ингибитор солеотложений (полярный химреагент)	2,91±1,19	2,4±1,44
Ингибитор коррозии для нефти (неполярный химреагент)	21,9±4,16	21,2±4,57
Ингибитор АСПО (неполярный химреагент)	44,5±8,46	43,6±9,12

Как видно из таблицы 4.4, при использовании разработанной методики обнаруживается большее содержание ХОС в пробах нефтепромыслового химреагента, следовательно, ХОС в действительно содержится больше и можно более точно определить массовую долю ХОС в пробах нефтепромысловых химреагентов. Все методические показатели рассчитывались по таблицам значений показателей повторяемости, точности и т.д. аттестованными в Уральском научно-исследовательским институтом метрологии – филиалом Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И.Менделеева» (УНИИМ).

Следовательно, разработанная пробоподготовка обеспечивает лучшую точность и достоверность (рассчитанные методические показатели указаны в приложении 1) определения количества ХОС в нефтепромысловых реагентах, при этом уменьшая количество циклов экстрагирования, а также количество и объем реактивов, затрачивающихся на выделение органического хлора из пробы реагента.

4.2.2. Способ пробоподготовки нефтепромысловых химреагентов и определения в них хлорорганических соединений методом РФА с добавлением металлического висмута

Описанная выше разработанная методика не распространялась на рентгенофлуоресцентный анализ за счет влияния азотнокислого серебра на кристалл-анализатор, обратная интенсивность длин волны после облучения у серебра частично совпадала с длиной волны хлора

для Ag - диапазон длин волн 4657 мÅ - 4758 мÅ;

для Cl - диапазон длин волн 4678 мÅ – 4779 мÅ.

На участке диапазона длинны волны от 4678 мÅ до 4758 мÅ значения Ag и Cl совпадают, это приводило к тому, что анализатор воспринимал оставшийся после осаждения AgNO_3 как хлор. в связи с чем значения содержания хлора на спектрокане получались недостоверными и завышенными (чистый раствор 0,1N нитрата серебра показывал 164ppm на РФА).

Для проведения анализа на РФА нами была разработана методика, позволяющая нивелировать влияние ионов серебра на кристалл-анализатор. При этом важно было обеспечить максимально высокую точность и достоверность определения количественного содержания ХОС, присутствующих в реагентах.

Добавление металлоорганического соединения висмута в анализируемую пробу после пробоподготовки непосредственно перед проведением анализа решило эту проблему. В таблице 3.5 представлены сравнительные результаты с добавлением металлоорганического соединения и без него, в качестве методики сравнения использована аттестованная методика измерений «Определение содержания органических хлоридов в химических реагентах, применяемых в процессах добычи, сбора, подготовки и транспортировки нефти, методом микрокулонометрического титрования с предварительным сжиганием пробы и специальной пробоподготовкой» (Свидетельство об аттестации методики измерений № 251.0019/ RA.RU.311866/2022, ФР.1.31.2022.43610).

Разработанный метод включал в себя следующие операции для достижения результата:

- отбор неполярного экстракта полярной пробы нефтепромыслового химреагента;
- введение раствора нитрата серебра в неполярный экстракт полярной пробы нефтепромыслового химреагента с обеспечением избытка ионов серебра до прекращения выпадения осадка;
- смешение неполярного экстракта полярной пробы нефтепромыслового химреагента с металлоорганическим соединением висмута;
- определение массовой доли хлорорганических соединений в полярной пробе нефтепромыслового химреагента;
- в случае неполярной пробы нефтепромыслового химреагента осуществляют:
 - введение раствора нитрата серебра в неполярную пробу нефтепромыслового химреагента с обеспечением избытка ионов серебра до прекращения выпадения осадка;
 - смешение неполярной пробы нефтепромыслового химреагента с металлоорганическим соединением висмута;
 - определение массовой доли хлорорганических соединений в неполярной пробе нефтепромыслового химреагента с помощью рентгенофлуоресцентной спектрометрии.
- отбор неполярного экстракта полярной пробы нефтепромыслового химреагента;
- введение раствора нитрата серебра в неполярный экстракт полярной пробы нефтепромыслового химреагента с обеспечением избытка ионов серебра до прекращения выпадения осадка;
- смешение неполярного экстракта полярной пробы нефтепромыслового химреагента с металлоорганическим соединением висмута;
- определение массовой доли хлорорганических соединений в полярной пробе нефтепромыслового химреагента;
- в случае неполярной пробы нефтепромыслового химреагента осуществляют:

- введение раствора нитрата серебра в неполярную пробу нефтепромыслового химреагента с обеспечением избытка ионов серебра до прекращения выпадения осадка;
- смешение неполярной пробы нефтепромыслового химреагента с металлоорганическим соединением висмута;
- определение массовой доли хлорорганических соединений в неполярной пробе нефтепромыслового химреагента с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Таблица 4.5 – Сравнение методик определения ХОС [120]

Образец	Массовая доля ХОС, мкг/г Без добавления металлоорганического соединения	Массовая доля ХОС, мкг/г С добавлением металлоорганического соединения (методика по заявленному способу)	Массовая доля ХОС, мкг/г по методике сравнения
Ингибитор АСПО	51,30	32,40	35,60±12,40
Ингибитор кислотной коррозии	172,0	48,90	51,10±17,80
Ингибитор коррозии 1	84,50	2,30	1,99±0,80
Ингибитор коррозии 2	34,60	1,90	2,19±0,80
NaCl	135,80	0	0
9Т	85,50	18,60	19,30±6,70
Дезэмульгатор	76,40	2,40	2,91±1,20
0,1 Н раствор AgNO ₃	164,0	0	0

Из таблицы видно, что получившиеся значения по новой методике ближе к методике сравнения, чем по ранее известной методике. Как оказалось, новый метод намного точнее ранее известного. Так же было произведено сравнение с микрокулонометрическим методом, результаты которого указаны в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Сопоставление результатов определения ХОС

Химреагент	Метод РФА, ppm	Метод микрокулометрии, ppm
Ингибитор коррозии	19,8	19,48
Ингибитор солеотложений	0,35	0,33

Из результатов сравнения можно сделать вывод, что разработанная методика позволяет использовать рентгенофлуоресцентную спектрометрию для определения ХОС в нефтепромысловых химреагентах с высокой точностью. Все методические показатели рассчитывались по таблицам значений показателей повторяемости, точности и т.д. аттестованными в УНИИМ (приложение 2).

4.2.3 Разработка способа пробоподготовки и определения хлорорганических соединений, а также оценки влияния химреагентов дозированных в нефть на образование в ней ХОС и органически связанного хлора методом перегонки

Как уже подчеркивалось ранее, дополнительным (а в ряде случаев и основным) источником загрязнения неорганическими хлоридами установок переработки нефти являются легколетучие хлорорганические соединения температура кипения которых ниже 204 °С (ЛХОС). Пределы выкипания ЛХОС в основном совпадают с пределами выкипания бензиновых фракций, благодаря чему после перегонки нефти вместе с легкими фракциями ХОС попадают на установки гидроочистки сырья, дизельного топлива, газофракционирования и риформинга, где под воздействием высокого давления и температуры разлагаются с образованием HCl, что приводит к высокой коррозии. Наиболее часто ХОС в больших количествах обнаруживаются в органических растворителях (например, толуол), гидрофобизаторах на основе N-алкилдиметилбензиламмоний хлорида, смазочных добавках для буровых растворов на основе отработанных масел, а также кислотах, являющихся отходами производства, в технологических процессах

которого присутствуют хлорорганические соединения. В небольших количествах ХОС встречается в ингибиторах коррозии, бактерицидах, ингибиторах комплексного действия.

При определении содержания массовой доли органических хлоридов в химреагентах методами микрокулонометрического титрования, восстановлением бифенила натрия и последующим потенциометрическим титрованием, рентгенофлуоресцентной спектрометрии и энергодисперсионной спектрометрии существует проблема разделения неорганического хлора от органического.

Методы микрокулонометрического титрования, восстановления бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием, а также другие методы (например, ГОСТ 14618.1-78) предусматривают переводение/разрушение органических хлоридов до неорганических с последующим титрованием.

Методами рентгенофлуоресцентной спектрометрии, энергодисперсионной спектрометрии определяется общее содержание хлора вне зависимости от того, в каком соединении он находится: органическом или неорганическом.

Методы микрокулонометрического титрования, восстановления бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием, а также другие методы (например, ГОСТ 14618.1-78) предусматривают переводение/разрушение органических хлоридов до неорганических с последующим титрованием. В связи с этим изначальное присутствие в пробе химреагента неорганических хлоридов (например, NaCl, HCl, AlCl₃ и т.д.) будет мешать определению массовой доли органических хлоридов / хлорорганических соединений. Результаты определений будут недостоверными.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа определяется весь хлор (в т.ч. неорганический), а не только находящийся в виде хлорорганического соединения. При адаптации методов ГОСТ Р 52247 для применения к нефтепромысловым продуктам возникает проблема с невозможностью перегонки химреагентов аналогично нефти. В процессе перегонки нефтепромысловые реагенты могут разрушаться или полимеризоваться, водорастворимые и вододиспергируемые химреагенты невозможно отмыть водой от неорганических хлоридов как нефть.

В методах ГОСТ Р 52247 и ASTM D4929 в качестве предварительной операции пробоподготовки предусмотрен отгон нефти (фракции, выкипающей до 204 °С) и ее отмыв щелочью и водой, при чем при соблюдений всех подготовительных процедур увеличение числа промывок не влияет на конечный результат[58]. При анализе химреагентов методами ГОСТ Р 52247 на достоверность результатов оказывает влияние наличие неорганических соединений хлора и других галогенов, а также серы.

При способе подготовки проб нефтепромысловых химреагентов патент РФ №2713166, опубл. 22.07.2019 для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора, включающий отделение солей четвертичных аммониевых соединений для исключения влияния продуктов их термической деструкции,). Главным недостатком этого метода является опасность при прямом вводе пробы химреагента в автоматический кулонометр, где при сжигании пробы нефтепромыслового химреагента происходит закоксовывание узлов прибора продуктами сгорания, что приводит к повышению давления внутри системы и созданию аварийной ситуации.

На основании выше приведенных методов пробоподготовки и их недостатков нами был разработан метод, позволяющий разделять неорганический и органический хлор и оценить какое количество именно ХОС попадает в легкие фракции бензина, выкипающих до 204°С при дозировании в нефть или модель нефти разных нефтепромысловых химреагентов. В разработанном методе в зависимости от целей и поставленных задач испытаний возможно выбирать требуемое соотношение нефти (модели нефти) и нефтепромыслового химреагента.

Для уменьшения влияния разбавления химреагента при дозировании в нефть на нижний предел обнаружения органического хлора использовалось соотношение химреагента к нефти, например, 1:1, 1:2, 1:3. В случае нефтерастворимых химреагентов возможно использование соотношения 2:1. Для оценки влияния химреагента на увеличение хлорорганических соединений в нефти химреагент вводят в рабочей дозировке, соответствующей дозировке, применяемой при

нефтедобыче в диапазоне от 10 до 1000 г/т, или в соотношении 1:10 - 1:1000. Таким образом, для определения ОХ выбиралась максимально возможная дозировка химреагента, не мешающая отгону фракций нефти, для нефтерастворимых ингибиторов коррозии, депрессорных присадок, деэмульгаторов, растворителей и ингибиторов АСПО выбирают соотношение химреагента и нефти в 2:1, 1:1, 1:2; для водорастворимых химреагентов выбирают соотношение 1:1. В случае пенообразования выбирают колбу большего объема, например, 500 или 1000 см³ на объем смеси химреагента с моделью нефти от 50 до 150 см³.

За счет нагрева и образования пузырьков во время перегонки модели нефти с введенным химическим реагентом происходит лучшее перемешивание химреагента с моделью нефти и экстракция хлорорганических соединений в углеводородную часть, после чего в отогнанная фракция отмывалась водой неорганические соединения хлора [117].

Для определения содержания хлорорганических соединений и органически связанного хлора в химических реагентах, а так же оценки влияния химических реагентов на образование хлорорганических соединений и органически связанного хлора в нефти осуществлялась предварительная подготовка пробы для анализа, включающая в себя введение образца химического реагента в выбранном соотношении (1:1, 1:2, 1:3 – 1: 10, 1:100 и т.д.) в пробу нефти, модель нефти или нефтепродукта с последующей перегонкой полученной смеси и получением фракций, выкипающих при разных температурах, и кубового остатка, отмыв полученных фракций и кубового остатка водой до полного удаления неорганических соединений хлора, отбор аликвот отогнанных фракций и/или кубового остатка для последующего анализа. В качестве модели нефти использовалось сочетание углеводородных растворителей, выкипающих при разных температурах, которые приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Соотношения углеводородных растворителей, выкипающих при разных температурах в смеси, выступающей в качестве модели нефти.

Компоненты	Соотношение
Ксилол, керосин, газойль	1:1:1
Петролейный эфир 70/100, Нефрас С3-8/120, топливо для реактивных двигателей ТС-1	1:1:1
Ксилол, керосин, Нефрас С3-8/120	1:1:1
Ксилол, керосин, дизельное топливо	1:1:1
О-Ксилол, сольвент нафта, уайт спирт	1:1:1
Керосин, толуол, ксилол	1:2:2
Сольвент (нафта) нефтяной тяжелый ароматический (НефрасА120/200), керосин, петролейный эфир	1:1:1

При исследовании вязких или твердых (в виде порошка, гранул и т.д.) химических реагентов осуществлялось предварительное их растворение в подходящих растворителях. Так же возможно добавление сухого химреагента в модель нефти. Производить оценку влияния реагента на образование ХОС можно не только во фракции, выкипающей до 204°C, но и в более легких, отбирая каждую из фракций в отдельную приемную колбу для дальнейшего измерения ХОС в ней и в кубовом остатке. Чтобы определить общий органический хлор отогнанную до 204°C фракцию отмывали водой до полного удаления неорганических хлоридов и измерения органического хлора. Затем производили отмыв кубового остатка и дальнейшее определение его на ХОС, после чего полученные результаты во фракции и в кубовом остатке суммировались. При использовании обычной нефти вместо модели сначала проводился ее анализ на содержание ОХ по ГОСТ Р 52247.

Таблица 4.8 – Результаты обнаружения ХОС до пробоподготовки и после нее

Название	Результат измерений напрямую РФА, ppm	Пробоподготовка, измерение на РФА		
		Соотношение химреагент-модель нефти		
		1:1	1:10	1:100
Пенегаситель	0	0	0	0
Ингибитор коррозии	557,0	24,0	23,20	0
Деэмульгатор	0	0	0	0
Ингибитор коррозии	39,0	37,50	36,0	0
Ингибитор АСПО	22,0	22,0	20,0	0
Гидрофобизатор	1298,0	11,0	12,0	0
Ингибитор кислотной коррозии	786,0	128,0	126,0	116,0

Преимуществами разработанного метода являются:

- Точность и достоверность определения источника загрязнения товарной нефти в виде хлорорганических соединений и органически связанного хлора;
- Ведения контроля химических реагентов по содержанию хлорорганических соединений;
- Возможность проведения анализа химических реагентов, представленных в различной физической форме (твердое вещество, жидкость, дисперсная система и т. д.).

Из рассмотренных методов анализа и определения ХОС были выявлены недостатки и ограниченность методов, главным из которых в большинстве случаев было невозможность анализа исключительно хлорорганических соединений, а не общего, а также работа с любыми нефтепромысловыми реагентами вне зависимости от физического состояния будь то твердое вещество, жидкость или дисперсная система. Во многом это было связано с отсутствием эффективной

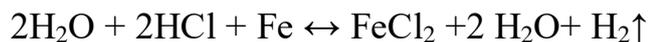
пробоподготовки, позволяющей отделить ХОС от неорганического из любой сложности системы.

Разработанные методики показали точность и достоверность определения ХОС в нефтепромысловых химреагентах, способность проводить лабораторные испытания на продуктах различной физической формы и тем самым вести контроль химических реагентов по содержанию ХОС. Улучшение качества контроля за нефтепромысловыми реагентами в свою очередь позволит сократить количество случаев загрязнения нефти хлорорганическими соединениями, что приведет к снижению уровня коррозии на нефтеперерабатывающем оборудовании благодаря уменьшению количества хлороводорода, хлорида аммония и хлорида натрия, которые, как было показано выше, оказывают существенное влияние на коррозию и работоспособность установок. Являясь сильным катализатором, соляная кислота в 3 и более раз увеличивает скорость коррозии стали при взаимодействии с сероводородом, а хлорид аммония по мимо коррозии забивает оборудование, увеличивая нагрузку, снижение работоспособности и в связи с этим скорой остановки на ремонтные работы.

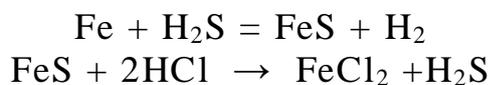
4.3 Методика оценки степени коррозионной опасности загрязненных ХОС реагентов, применяемых в нефтяной промышленности

По результатам многочисленных исследований, высокая скорость коррозии установок первичной переработки нефти и конденсационно-холодильного оборудования происходит в основном благодаря совместному влиянию хлороводорода и сероводорода.

Хлороводород, являющийся продуктом разложения ХОС в условиях конденсации влаги при 70-130 °С образует соляную кислоту [104], особенно данный процесс опасен во время остановки нефтеперерабатывающего оборудования для пропаривания. Образовавшаяся кислота вызывает интенсивную электрохимическую коррозию углеродистой стали.

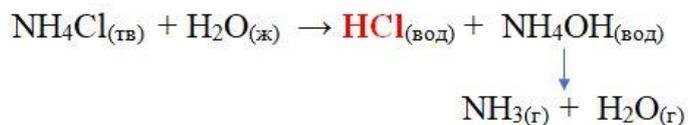


Кроме того, хлористый водород (в виде HCl) значительно интенсифицирует коррозию конденсационно-холодильного оборудования установок АТ и АВТ, вступая во взаимодействие с сероводородом, который выделяется при перегонке серосодержащей нефти. Вступая в реакцию с железом сероводород образует на его поверхности тонкую прочную пленку в виде сульфида железа, защищая тем самым стенки аппаратов от других коррозионных агентов. Однако, в присутствии соляной кислоты происходит разрушение пленки и интенсивная сопряженная коррозия H₂S и HCl.



Освобождающаяся сероводородная кислота снова вступает в реакцию с металлом.

Также хлористый водород взаимодействует с аммиаком, образующимся при гидрировании соединений азота, которые традиционно присутствуют в нефти. В результате образуется хлорид аммония (NH₄Cl) – белое порошкообразное вещество, которое блокирует каналы оборудования. Затем образующаяся соляная кислота в процессе гидролиза хлорида аммония во время пропаривания оборудования накапливается под отложениями, локально уменьшая pH до 3, что приводит к появлению питтинговой коррозии.



Проведенные исследования показали, что хлорорганические соединения, являющиеся источником образования HCl при переработке нефти, могут содержаться в реактивах и в нефтепромысловых реагентах вне зависимости от их полярности и предназначения. Массовое содержание ХОС при этом может колебаться от 1 до 70 ppm и даже выше (массовая доля ХОС выше 70 ppm определялась ранее). Показано, что хлорорганические соединения представляют опасность для оборудования НПЗ, попадая в составе нефти на переработку, где

разлагаются на коррозионно - агрессивные соединения. Оценить влияние каждого загрязненным ХОС реагента на коррозию нефтеперерабатывающего оборудования на практике не представляется возможным ввиду множества сопутствующих факторов и разных источников ХОС. Однако, можно предложить функциональную модель, в которой единственным источником ХОС являлись бы реагенты и оценить их влияние на коррозию оборудования для нефтеперерабатывающих производств в целом.

Даже при небольшом количестве ХОС в нефтепромысловом реагенте, закачиваемом в нефтепровод, оно на первый взгляд будет несущественно в общем объеме перекачиваемой нефти. Однако, безостановочная закачка загрязненного продукта будет иметь кумулятивный эффект в нефтесборах. В случае, если подобных реагентов будет не один, а три или четыре, то в совокупности с другими источниками хлорорганических соединений количество органических хлорсодержащих соединений в нефти может быть существенным. Большинство нефтепромысловых реагентов постоянно закачивается в нефтепровод при помощи дозирующих установок, либо периодически напрямую в скважину. Таким образом, нефть будет загрязняться непрерывно, либо с небольшими периодами, но ударными дозами и скапливаться в нефтесборах, помимо прочего будет «отравлен» ХОС и сам нефтепровод.

Коррозионную опасность ХОС содержащих нефтепромысловых реагентов можно оценить на основе приведенных ранее данных в табл. 2.3, 3.1, 3.6 и 3.7. Даже одного реагента с концентрацией хлорорганических соединений 10 ppm будет достаточно для образования 5ppm HCl в процессе перегонки нефти, что способно вызвать скорость коррозии стали со скоростью 0,51 мм/год, а при вступлении соляной кислоты во взаимодействие с H₂S она достигнет 1,9 мм/год. На основе перечисленных данных была создана функциональная модель с использованием положений ГОСТ 51901 [121] (табл. 4.9) для оценки степени коррозионной опасности нефтепромысловых реагентов.

Таблица 4.9 – Оценка степени коррозионной опасности нефтепромысловых реагентов, содержащих ХОС.

Концентрация ХОС в реагенте, ppm	Коррозионная опасность для НПЗ продуктов разложения ХОС		Комментарии
	Категории коррозионной агрессивности	Скорость коррозии мм/год	
201-1000	Сильно-Средне агрессивная,	1,0-5,9	Катастрофическая ситуация
11-200	Средне агрессивная, Агрессивная	0,7-2,1	Критическая ситуация
1-10	Агрессивная	0,1-1,1	Незначительный риск
0,1-0,9	Мало агрессивная	0,01-0,1	Риск отсутствует
0,001-0,01	Весьма слабая	0,001-0,01	

Таблица 4.10 – Матрица рисков коррозионной опасности

Коррозионная опасность	Последствия			
	Катастрофические	Критические	Незначительные	Пренебрежимо малые
Сильно-средне агрессивная	I	I	I	II
Агрессивная	I	I	II	II
Мало агрессивная	II	II	III	III
Весьма слабая	III	III	III	III

I – недопустимая область
 II – приемлемая область риска практической целесообразности;
 III – наиболее приемлемая область

Предложенная модель оценки риска показывает, что содержание ХОС в нефтепромысловых реагентах от 1 ppm и выше не допустимы, особенно для

производителя ввиду серьезных штрафных санкций вплоть до уголовного преследования. Не меньшую опасность оказывают ХОС содержащие реагенты и на коррозию, представляя умеренную коррозионную опасность даже при малом содержаний 1-10 ppm ХОС. Кроме того, можно предположить, что допускаемые на нефтепромысел реагенты с массовой концентрацией ХОС ниже 1 ppm (0,1-0,9) все еще представляют локальную коррозионную опасность за счет накопительного эффекта хлорорганических соединений в нефтесборах и нефтепроводах за счет многотоннажной закачки нефтепромысловых реагентов на постоянной основе. Перегонка подобной нефти будет вызывать небольшие локальные очаги коррозии в процессах пропаривания при конденсировании соляной кислоты.

4.4. Выводы по четвертой главе

1. Анализ растворителей, используемых в аналитических лабораториях, показал наличие в них хлорорганических соединений вне зависимости от степени химической чистоты, указанной производителем. Из четырнадцати химических реактивов (Н-гептан «ч», изооктан эталонный партии 1-2, петролейный эфир 40/70 и 70/100, бутанол-1 «ч», толуол «ч.д.а», н-гексан двух производителей «ч.д.а», циклогексан «ч.д.а», н-ксилол, параксилол, бензол «х.ч», изооктан «о.с.ч»), шесть растворителей оказались загрязнены ХОС.

2. Разработаны методики пробоподготовки нефтепромысловых химреагентов многократным экстрагированием 0,1М р-м азотнокислого серебра для определения массовой доли ХОС методами рентгенофлуоресцентного и микрокулонометрического анализа. Главной отличительной особенностью методик является возможность проведения анализа всех видов нефтепромысловой химии после пробоподготовки, при этом уменьшается время анализа и затрат реагентов в 2-4 раза.

3. Разработан метод пробоподготовки основанный на дозировании реагента в нефть или ее модель и дальнейшей перегонке. Благодаря определению массовой доли ХОС не только в нефти, но и в кубовом остатке позволяет с высокой

точностью и достоверностью (сходимость результатов при соотношении: химрегент : модель нефти 1:1 и 1:10 составляет не более 1% масс. по результатам проведенных анализов разных нефтепромысловых реагентов) определить количественное содержание хлорорганических соединений в химических реагентах и их вклад в содержание этих соединений в нефти, в т.ч. за счет разложения последних на хлороводород, хлорид натрия и хлорид аммония.

4. Предложена функциональная модель по оценке степени коррозионной опасности реагентов, позволяющая оценить влияние на нефтеперерабатывающую отрасль одной лишь загрязненной различной концентрацией ХОС нефтепромысловой химии, без учета иных сопутствующих этим рискам факторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что продукты разложения хлорорганических соединений обладают высокой коррозионной активностью. Продемонстрирован маршрут образования неорганических коррозионно-активных соединений в результате деструкции ХОС в процессах нефтепереработки при повышенных температурах. Приведены возможные механизмы коррозионного действия агрессивных сред в нефтеперерабатывающем оборудовании, включающих продукты деструкции ХОС, которые снижают ресурс оборудования нефтеперерабатывающих предприятий и крайне негативно сказывается на его безопасности и работоспособности.

2. Гравиметрическим и электрохимическим методами произведена оценка скорости коррозии стали под действием чистых растворителей: хлороформа, четыреххлористого углерода и бензилхлорида, продемонстрировавшая отсутствие коррозионной опасности данных соединений в чистом виде и в качестве водных и углеводородных растворов. Однако, произведенная аналогичными методами оценка влияния продуктов разложения хлорорганических соединений (соляная кислота, хлорид натрия, хлорид аммония) на скорость коррозии стали показала, что даже при концентрации последних в нефти 100 г/т, их наличие способно вызывать коррозию стали. В случае присутствия хлорида натрия скорость коррозии углеродистой стали составляет 0,235 мм/год, соляной кислоты – 0,914 мм/год - и 0,104 мм/год при концентрации 10 г/т, а также хлорида аммония – 0,078 мм/год.

3. Разработаны методики пробоподготовки для методов газовой, газожидкостной хроматографии, рентгенофлуоресцентного и кулонометрического анализа с целью определения малых количеств хлорорганических соединений в химических реагентах. Методики включают приемы определения полярности пробы и дальнейшую экстракцию определяемого вещества азотнокислым серебром, а также добавлением висмутоорганического соединения. Данные методики уменьшают в среднем в 3-5 раз число циклов экстрагирования, обеспечивают уменьшение объема реактивов в 2-3 раза по сравнению с прочими известными методами, позволяют проводить анализ с погрешностью 11% кулонометрическим методом в

измерительном диапазоне 60 – 500 ppm и 25% РФА в измерительном диапазоне 50 – 2000 ppm при доверительной вероятности 0,95 обоих методов (для каждой из методик определено несколько значений допустимой погрешности в зависимости от диапазона измерений) на количественное определение хлорорганических соединений широкого спектра нефтепромысловых реагентов в отличие от большинства известных методик.

4. Разработан способ определения содержания хлорорганических соединений и органически связанного хлора в химических реагентах путем введения образца в пробу нефти, ее модели или нефтепродукта с последующей перегонкой полученной смеси, отмыва полученных фракций и/или кубового остатка. Отбор аликвоты с оценкой влияния химических реагентов на образование хлорорганических соединений и органически связанного хлора в нефти, техническим результатом которого является высокая точность и достоверность (сходимость результатов при соотношении: реагент : имитат нефти 1:1 и 1:10 составляет не более 1% масс. по результатам проведенных анализов разных нефтепромысловых реагентов) определения количественного содержания хлорорганических соединений в химических реагентах и их вклада в содержание этих соединений в нефти, в т.ч. за счет разложения последних на хлороводород, хлорид натрия и хлорид аммония.

5. Показана принципиальная возможность фиксации микроколичеств хлорорганических соединений в составе химических реактивов разной степени чистоты микрокулонометрическим методом определения содержания ХОС посредством прямого ввода чистых растворителей, По данным анализа: из четырнадцати химических реактивов (Н-гептан «ч», изооктан эталонный партии 1-2, петролейный эфир 40/70 и 70/100, бутанол-1 «ч», толуол «ч.д.а», н-гексан двух производителей «ч.д.а», циклогексан «ч.д.а», н-ксилол, параксилол, бензол «х.ч», изооктан «о.с.ч»), шесть растворителей оказались загрязнены ХОС. Экспериментально доказано, что контроль содержания хлорорганических соединений в нефтепромысловых реагентах позволит снизить их концентрацию в

нефти, а следовательно, и вероятность образование коррозионно-агрессивной среды.

6. В среде ингибированной соляной кислоты наблюдается разница в скорости коррозии стали Ст3, обусловленная степенью раскисления стали: скорость коррозии Ст.3сп превышает в 5-9 раз скорость коррозии Ст.3кп в ингибированной соляной кислоте. Поскольку использование стали Ст3сп при определении скорости коррозии кислотных составов может привести к получению недостоверных результатов, важно учитывать степень раскисления стали используемого оборудования

7. Для оценки опасности коррозионного поражения оборудования НПЗ создана модель: ХОС - скорость коррозии – технологический риск, демонстрирующая разную степень влияния содержания хлорорганических соединений в нефтепромысловых реагентах (диапазон 0,001- 1000 г/т) на коррозию стали нефтеперерабатывающего оборудования и возможные негативные последствия. Показано, что эффективными методами борьбы с коррозионно-активными продуктами разложения хлорорганических соединений являются: раннее определение и предотвращение попадания в нефтепровод нефтепромысловых реагентов, содержащих ХОС, в количестве выше допустимого предела, установленного аттестованной методикой (1,0 ppm).

Перспектива и дальнейшее развитие темы.

Проведенная оценка влияния продуктов разложения хлорорганических соединений на коррозию нефтеперерабатывающего оборудования с совокупностью разработанных методик пробоподготовки по выявлению ХОС в реагентах, а также предложенной модели «ХОС – скорость коррозии – технологический риск» открывает возможности дальнейшего поиска и разработки технологии очистки нефти от хлорорганических соединений и удаления ее на нефтепромысле и объектах нефтепереработки. Показанная опасность микроколичеств ХОС может стать дальнейшей перспективой для разработки

ингибиторов коррозии для нефтеперерабатывающего оборудования, ингибиторов разложения хлорорганически связанного хлора при перегонке. Отдельно можно уделить внимание изучению механизмов пассивации катализаторов риформинга, протекающему в присутствии продуктов разложения ХОС. Своевременное обнаружение и недопущения попадания загрязненной ХОС нефти на переработку позволяет говорить о перспективе разработки поточных анализаторов для определения хлорорганических соединений.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ХОС – хлорорганические соединения,
- НПЗ – нефтеперерабатывающий завод,
- ЧХУ – четыреххлористый углерод,
- ЛХОС – легколетучие хлорорганические соединения,
- АМК – аминометилированный каликс резорцина,
- АВТ, АТ – атмосферный блок установки,
- ЭЛОУ – электрообессоливающая установка,
- ЧАС – четвертичные аммониевые соединения,
- ГРП – гидроразрыв пласта,
- ОПЗ – обработка призабойной зоны,
- БОПЗ – большеобъемная обработка призабойной зоны,
- ВДРФ – волнодисперсионный спектрометр,
- МВДРФ – монохроматический волнодисперсионный спектрометр,
- ЭДРФ – энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр,
- МЭДРФ – монохроматический энергодисперсионный спектрометр,
- ГАС – гетероатомные соединения,
- ПАВ – поверхностно-активное вещество,
- ТХЭ – трихлорэтилен,
- ХФ – хлороформ,
- ТТХЭ – тетрахлорэтилен,
- ПХЭ – пентахлорэтилен,
- ГХЭ – гексахлорэтан,
- ДХЭ – дихлорэтилен,

МХ – метиленхлорид,

ДХП – дихлорпропан,

БХ – бензилхлорид,

ГСО – государственные стандартные образцы,

АСПО – асфальтосмолопарафиновые отложения,

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ,

ОХ – органические хлориды,

СтЗсп – сталь спокойной степени раскисления,

СтЗкп – сталь кипящей степени раскисления,

МСИ – межлабораторные методы испытаний,

ТУ – технические условия,

ИЛ – испытательная лаборатория,

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнев, В.В. Система защиты оборудования установки гидроочистки бензиновых фракций от воздействия хлорорганических соединений: дис. канд. техн. наук: 1.04.12/ В.В. Корнев. – Москва, 2022. – 145 с.
2. Калечиц И.В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. / И.В. Калечиц // М.: Химия, 1973. – 400 с.
3. Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию» (ТР ЕАЭС 045/2017).
4. Технический регламент Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» (ТР ТС - 013 - 2011)
5. Колотов В.Ю. Разработка и оптимизация режимов химико- технологической защиты оборудования на установке риформинга в условиях переработки сырья с различным содержанием хлора / В.Ю. Колотов, В.П. Томин, Е.М. Кольванова, С.Г. Крашук // Нефтепереработка и нефтехимия, 2003. – № 8. – С. 36-40.
6. Effect of Nonextractable Chlorides on refinery Corrosion and Fouling. NACE International, Houston, Texas, USA – 2004.
7. Калечиц И.В. Химия процессов гидрообессеривания топлив / И.В. Калечиц // М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1974. – 62 с.
8. Гейтс Б. Химия каталитических процессов/ Б. Гейтс, Дж. Кейтцир, Г. Шуйт // М.: Мир, 1981. – 551 с.
9. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке / В.П. Суханов // М.: Химия, 1979. – 413 с.
10. Mohamed El S. Comprehensive Approach for Tracing Back Potential Sources of Organic Chloride in Crude Oil / El S. Mohamed, K. Michel, Al A. Mohamed, Al H. Mona // Conference Gas & Oil Technology Showcase and Conference. – Dubai, 2023.

11. Kaivosoja J. Effects of Fuel Hydrochloric Acid Contamination on Selected Metals / J. Kaivosoja, K. Sirviö, C Nuortila, S. Niem // *Journal of Marine Science and Engineering*. – 2024. – V.12, - №.5. – P.776.
12. Dutta M. Total Chloride Analysis in Petroleum Crude Samples: Challenges and Opportunities / M. Dutta, A. Pathiparampil, D. Quon [et al.] // *Chemistry Solutions to Challenges in the Petroleum Industry*, 2019. – V. 1320, – Ch. 11. – P. 281–310.
13. Wu B. Insight to origins of component hydrogen chloride in distillation process of crude oil / B. Wu, Y. Li, J. Zhu // *Acta petroleisnica*. – 2014. – 30(6). - P. 1034-1042.
14. Pagliano E. Conversion of Inorganic Chlorides into Organochlorine Compounds during Crude Oil Distillation: Myth or Reality? / E. Pagliano, Z. Gajdosechova, F. Lopez-Linares, Z. Mester // *Energy & Fuels*, 2021. – V.35, - №.1. – P. 894-897.
15. Chen X. Cause analysis of corrosion in jet fuel hydro-treating unit and countermeasures / X. Chen // *Corrosion & Protection in Petrochemical Industry*, 2016. – V.33, – №.5. – P. 20-24.
16. Каминский Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин // М.: «Техника», 2001, – 383 с.
17. Xing X.J. Summary of highchlorine crude oil processing / X.J. Xing, M.H. Yang, Y.J. Jiang, Z.H. Cao, S.H. Zhu // *Petroleum Refinery Engineering*, 2015. – V.45, - №.1. – P. 7-10.
18. Zhai Z.Q. Analysis of corrosion causes of overhead tray of delayed coker fractionator and improvement measures / Z.Q. Zhai // *Corrosion & Protection in Petrochemical Industry*, 2015. – V.32, - №.4. – P. 49-53.
19. Sun A. Prediction, Monitoring, and Control of Ammonium Chloride Corrosion in Refining Processes / A. Sun, D. Fan // *Conference CORROSION*. - San Antonio, Texas, 2010.
20. Xiaohui L. Hazards of organic chloride to petroleum processing in chinese refineries and industrial countermeasures / L. Xiaohui, W.Bencheng, Z. Jianhua // *Progress Petrochem Sci*, 2018. – V.2, - №.3. – P. 204–207.

21. Заплатин В.Н. Основы материаловедения (металлообработка) : учебник для студ. учреждений сред. проф. образования / В.Н. Заплатин, Ю.И. Сапожников, А.В. Дубов и др.; под ред. В.Н. Заплатина // М.: «Академия», 2017. – 272 с.
22. Chambers A.V. Corrosion in Crude Distillation Unit Overhead Operations / A.V. Chambers, S. Srinivasan, M. Yunovich // Engineering, Environmental Science. – 2011.
23. Абдуллин И.Г. Коррозия нефтезаводского и нефтехимического оборудования / И.Г. Абдуллин, В.В. Кравцов, С.Н. Давыдов // Уфа: Изд-во Уфим. Нефтехим. ин-та, 1986. – 93 с.
24. Хуторянский Ф. М. ХОС. Распределение по фракциям и способы удаления из нефти на стадии ее подготовки к переработке / Ф.М. Хуторянский // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2002. - № 4. - С. 9–13.
25. Vakili M. Addressing Hydrogen Sulfide Corrosion in Oil and Gas Industries: A Sustainable Perspective / M. Vakili, P. Koutník, J. Kohout // Environmental Science, Engineering Sustainability, 2024. – V. 16, - №4.
26. Mitra S. Organic Chlorides in Petroleum Crude Oil: Challenges for Refinery and Mitigations / S. Mitra, S. Sulakhe, B. Shown, S. Mandal, Asit K. Das // ChemBioEng Review, 2022. – V. 9, - №.3. – P. 319-332.
27. Chan S. Study on harm of chloride in crude oil for distillation tower and the controlling measures / S. Chan // Technology & Economics in Petrochemicals, 2013. – V. 29, - №.3. - P. 39-43.
28. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения / А.А. Гоник // М.: Недра, 1976. – 192 с.
29. Левченко Д.Н. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях / Д.Н. Левченко, Н.В. Бергштейн, Н.М. Николева // М: Химия, 1985. – 168 с.
30. Татьяна О.С. Особенности очистки нефти от хлорорганических соединений / О.С. Татьяна, Ф.Р. Губайдулин, С.Н. Судыкин, Л.М. Абдрахманова // Нефтяное хозяйство, 2020. - №8. - С. 103-105.
31. Татьяна О.С. Исследование методов удаления хлорорганических соединений из нефти / О.С. Татьяна, Ф.Р. Губайдулин, С.Н. Судыкин, Л.М.

Абдрахманова // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть ПАО «Татнефть». – М.: Нефтяное хозяйство. - 2016. – Вып. 84. – С. 233-237.

32. Пат. 2605601 Российская Федерация, МПК С 10 G 33/00, 53/02 . Способ снижения содержания органических хлоридов в нефти [Текст] / Татьяна О.С., Судыкин С.Н., Губайдуллин Ф.Р., Сахабутдинов Р.З., Санникова А.Л., Мухаметгалеев Р.Р., Носов С.К.; заявитель и патентообладатель ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина. – № 2016100673/04; заявл. 11.01.16; опубл. 27.12.16, Бюл. № 36.

33. Крикун Н.Г. Утраченный контроль. Проблемы применения химпродуктов в нефтяной отрасли России / Н.Г. Крикун // ТехНАДЗОР, 2012. – Т.8, - №69. – С. 40–41.

34. Носов В.В. Хлорорганические соединения в нефти: проблемы и решения / В.В. Носов, А.Ю. Пресняков, А.Г. Бадамшин, Е.Ю. Невядовский, [и др.] // Нефтяное хозяйство, 2021. - №4. - С. 110-113.

35. Gutzeit J. Effect of Organic Chloride Contamination of Crude Oil on Refunery Corrosion / J, Gutzeit // Environmental Science, Engineering, Chemistry Conference CORROSION. - Houston, Texas. - paper 00694.

36. Козлов Д.А. Установление причин образования хлорорганических соединений в товарной нефти / С.А. Козлов, Д.А. Фролов, Е.П. Кузьмина [и др.] // Нефтепромысловое дело, 2019. – Т.5, - №605. – С. 64-69.

37. Li X. Understanding to the composition and structure of organic chlorides in petroleum and its distillates /X. Li, B. Wu // Petroleum Science and Technology, 2019. – V. 37, - №. 2. – P. 119–126.

38. Alvisi P. P. Acid salt corrosion in a hydrotreatment plant of a petroleum refinery / P. P. Alvisi, V. Lins // Engineering Failure Analysis, 2008. – V. 15, - №.8. – P. 1035-1041.

39. Treese S. The origins and fates of chlorides in hydroprocessing units / S. Treese // Digital Refining, 2019.

40. Badamshina A. G. Genesis of Organochlorine Compounds in Crude Oil and Petroleum Products (A Review) / A.G. Badamshina, V. V. Nosova, A. Yu. Presniakova, [etc.] // Petroleum Chemistry, 2021. – V.61, - P. 1190-1199.

41. Синев 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 [и др.] // ПРОнефть. Профессионально о нефти, 2019. – Т.4, - №14. – С. 63–68.
42. ГОСТ Р 52247-2021 Нефть. Методы определения хлорорганических соединений. – М. : Российский институт стандартизации, 2021. - 33 с.
43. ASTM D 4929–17 Standard Test Method for Determination of Organic Chloride Content in Crude Oil. - ASTM International, 2017. – P.10
44. Лестев А.Е. Проблема загрязнения транспортируемой нефти хлорорганическими соединениями / А.Е. Лестев, Я.В. Ившин, П.А. Богомолов // Надежность и безопасность магистрального трубопроводного транспорта: сб. Тез. докл X международной научной-технической конференции. - Полоц. гос. ун-т. - Новополоцк, 2022. - С. 102-104.
45. Татьянанина О.С. Оценка влияния соляной кислоты на процесс образования хлорорганических соединений в нефти / О.С. Татьянанина, Л.М. Абдрахманова, С.Н. Судыкин, Е.В. Жилина // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть ОАО «Татнефть», 2017. – Т. 85, – С. 63–369.
46. Санникова А.Л. Исследование факторов, влияющих на точность определения содержания органических хлоридов в нефти / А.Л. Санникова, О.С. Татьянанина, С.Н. Судыкин, Л.Н. Шакирова // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть, 2016. – С.237–241.
47. Патент РФ № 2020113496, 04.10.2022 / Способ определения содержания органического хлора в нефти после солянокислотных обработок // О.С. Татьянанина, Ф.Р. Губайдулин, С.Н. Судыкин, Е.В. Жилина.
48. Патент РФ № 2022102089, 04.10.2022 / Способ подготовки проб химических реагентов кислотного типа для определения хлорорганических соединений // В.В. Коновалов, Н.В. Никитченко, В.Н. Кожин, С.В. Бодоговский.

49. Новиков Е.А. Определение хлора в нефти. Обзор аналитических методов / Е.А. Новиков // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2019. - №. 7. - С. 39-50
50. Atashgahi S. Microbial Synthesis and Transformation of Inorganic and Organic Chlorine Compounds / S. Atashgahi, M.G. Liebensteiner, D.B. Janssen [et al.] // Front. Microbiol, 2018. – V. 9, – P. 1–22.
51. Bengston P. Possible roles of reactive chlorine II: assessing biotic chlorination as a way for organisms to handle oxygen stress / P. Bengston, D. Bastviken, G. Oberg // Environmental Microbiology, 2012 - V. 15, - №.4. - P. 991–1000.
52. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд// М.: Мир, 1974. – 1132 с.
53. Гуляева Л.А. Геохимия иода и брома в осадочной толще нефтеносных областей/ Л.А. Гуляева// М.: Химия, 1971. – 84 с.
54. Velazquez J.C. Estimation of Metal Loss by Corrosion Process in Heat Exchangers Applied to Hydrotreating Systems / J.C. Velazquez, G. Varenca, G. Teran, [etc.] // International Journal of Electrochemical Science, 2010. – V. 10, - №.10. – P. 7929-7940.
55. Хуторянский Ф. М. Хлорорганические соединения в нефти. История вопроса и проблемы настоящего / Ф.М. Хуторянский // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2002. - № 3. - С. 6–7.
56. Гейтс Б. Химия каталитических процессов / Б. Гейтс, Дж. Кейтцир, Г. Шуйт // М.: Мир, 1981. – 551 с.
57. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке / В.П. Суханов// М.: Химия, 1973. – 413 с.
58. Бурлов В.В. Локальная коррозия оборудования современного нефтеперерабатывающего завода / В.В. Бурлов, А.И. Алцыбеева, Т.М. Кузинова // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 2023. – Т.11, - №37. – С. 92-96.
59. Сухотин А.М. Справочное руководство. Коррозия и защита химической аппаратуры, т.9. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность. / А.М. Сухотин, А.В. Шрейдер, Ю.И. Арчаков // М.: Химия, 1974. – С. 185-195.

60. Углиг Г.Г. Коррозия и борьба с ней / Г.Г. Углиг, Р.У. Ревви // М.: Химия, 1989. – 456 с.
61. Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, Хорошилов А.В. // М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.
62. Кузнецов Ю.И. Роль концепции комплексообразования в современных представлениях об иницировании и ингибировании питтингообразования на металлах / Ю.И. Кузнецов // Защита металлов, 2001. - Т. 37, - № 5. - С.485-490.
63. Абдуллин И.Г. Коррозия нефтезаводского и нефтехимического оборудования / И.Г. Абдуллин, В.В. Кравцов, С.Н. Давыдов // Уфа: Изд-во Уфим. Нефтехим. ин-та, 1986. – 93 с.
64. Камьянов В.Ф. Гетероатомные компоненты нефтей / В.Ф. Камьянов, В.С. Аксенов, В.И. Титов // М.: Наука, 1983. – 236 с.
65. Охлопков А.С. Свойства товарной сырой нефти, позволяющие идентифицировать источник нефтяного загрязнения окружающей природной среды: дис. канд. хим. Наук: 1.5.15 / А. С. Охлопков. – Нижний Новгород, 2015. – 130 с.
66. Al – Moubaraki A. Corrosion Challenges in Petroleum Refinery Operations: Sources, Mechanisms, Mitigation, and Future Outlook / A. Al-Moubaraki, I.V. Obot // Journal of Saudi Chemical Society, 2021. – V. 25. - №.12.
67. Лестев А.Е. Актуальность определения хлорорганических соединений для коррозионного менеджмента нефтяных компаний / А.Е. Лестев, Я.В. Ившин // Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии : материалы I Всероссийской научной конференции с международным участием. - Казань, 2023 г.
68. Томин В.П. Изучение фазовых равновесий хлористого аммония в системах гидроочистки нефтяных фракций / В.П. Томин, В.А. Кабышев // Нефтепереработка и нефтехимия. научно-технические достижения и передовой опыт, 2009. - №7. – С. 11-15.

69. Seadat-Talab M. Failure analysis of overhead flow cooling systems of a light naphtha separator tower at a petrochemical plant / M. Seadat-Talab, S.R. Allahkaram // *Engineering Failure Analysis*, 2013. – V.27, - №.1. – P. 130-140.
70. Wang G.Q. Corrosion of high-pressure heat exchanger in hydrocracking unit and prevention / G.Q. Wang // *Corrosion & Protection in Petrochemical Industry*, 2014. – V. 31, - №.3. – P.38-43.
71. Huang K.G. Characterization of Nonmetal Chloride Salts and Their Removal from Crude Oil / K.G. Huang, Y.A. Zhu // *ACS Symposium Series*, 2019. - V. 1320, - №.12. - P. 311–326.
72. Винтилов С.В. Анализ проблем, связанных с образованием отложений в процессах переработки нефти и ростом коррозионного износа оборудования на НПЗ /С.В. Винтилов, Д.А. Акишев, В.П. Жолобов, В.И. Зайцев // *Журнал Химическая техника*, 2015. - №6.
73. Томин В.П. Изучение проблем процессов солеотложений и коррозии на установках гидроочистки нефтяных фракций / В.П. Томин, В.А. Кабышев // *Нефтепереработка и нефтехимия. научно-технические достижения и передовой опыт*, 2009. - № 1. - С.45-48.
74. Zhang J. Crystallization Behavior of Ammonium Chloride in High-Pressure Heat Exchanger of Hydrotreating Unit / J. Zhang, Y. Li, F. Zhang, Y. Zhao // *Mathematical Problems in Engineering*, 2021. – V.2021, - №.3. – P.1-15.
75. Брагин О.В. Превращения углеводородов на металлсодержащих катализаторах / О.В. Брагин, А.Л. Либерман // М.: Химия, 1981. – 264 с.
76. *Oil and Gas Journal*. 1962. - №26. – P.74-75.
77. *Oil and Gas Journal*. 1969. – Vol. 6,14. – P.94.
78. Juyal P. Effect on Molecular Interactions of Chemical Alteration of Petroleum Asphaltenes / P Juyal, D. Merino-Garcia, S. Andersen // *Energy and Fuels*, 2005. - V. 19, - №.4. – P.1272–1281.
79. Ившин Я.В. Защита оборудования ингибиторами коррозии в нефтяной отрасли: учебное пособие. / Я. В. Ившин, А. Е. Лестев, А. Ф. Дресвянников // Казань: Изд-во КНИТУ, 2021. – 112 с.

80. Угрюмов О.В. Азотфосфорсодержащие ингибиторы коррозии нефтепромышленного оборудования / О.В. Угрюмов, Я.В. Ившин // Казань: Казан. гос. ун-т, 2009. - 213 с.
81. Sriplai N. Corrosion inhibition by imidazoline and imidazoline derivatives: a review / N. Sriplai, K. Sombatmankhong // Corrosion reviews, 2023. – V.41, - №.3.
82. Tan P.Q. Corrosion of crude oil containing chlorine and protection / P.Q. Tan // Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2015. – V. 32, - №.5. – P.18-21.
83. Hosseingholilou B. Removal efficiency of organic chloride from naphtha fraction using micro and nano- γ -Al₂O₃ sintered adsorbents / B. Hosseingholilou, S. Arjang, M. Saidi // Chemical Product and Process Modeling, 2024. – V.19, - №.1. - P.1-12.
84. Rui M. Adsorptive removal of organic chloride from model jet fuel by Na-LSX zeolite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies / M. Rui, Z. Jianhua, W. Bencheng, L. Xiaohui // Chemistry Engineering Research and Design, 2016. – V.114, – P.321-330.
85. ГОСТ 33342-2015 Нефть. Методы определения органического хлора. – М.: Издательство Стандартиформ, 2015. – 20 с.
86. Занозина И. И. Авторские хроматографические методики измерения ХОС в химреагентах и нефти / И.И. Занозина, И.Ю. Занозин, И.В. Спиридонова [и др.] // Тез. докл. представленных на IV Съезде аналитиков России. – Москва, 2022. – С. 445.
87. Бабинцева М.В. Экстракция как прием пробоподготовки в анализе химреагентов, применяемых при добыче нефтяного сырья / М.В. Бабинцева, Н.Е. Волкова, О.В. Прокофьева [и др.] // Тез. докл. представленных на IV Съезде аналитиков России. – Москва: 2022. – С. 414.
88. Подлеснова Е.В. Хроматографический метод определения хлорорганических соединений в нефти / Подлеснова Е.В., Ботин А.А., Дмитриева А.А. [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы, 2019. - Т. 19, - №5. - С. 581-587.
89. Dutta M. Total Chloride Analysis in Petroleum Crude Samples: Challenges and Opportunities / M. Dutta, A. Pathiparampil, D. Quon, [etc.] // ACS Symposium Series, 2019. – V. 1320, - №.11. - P.281–310.

90. Nelson J. Determination of chloride in crude oils by direct dilution using inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) / J. Nelson, L. Poirier, F. Lopez-Linares // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019. - №.7. – P.1433–1438.
91. Li X., Wu B. Understanding to the composition and structure of organic chlorides in petroleum and its distillates // *Petroleum Science and Technology*, 2019. – V. 37, - №.2. – P. 119–126.
92. ЭкоХим Колтек Групп. Источники образования коррозионного HCl при первичной перегонке нефти [Электронный ресурс]. / ЭкоХим Колтек Групп // Электронная библиотека ЭкоХим Колтек Групп. – Режим доступа: <https://eco-chemistry.ru/posts/istochniki-obrazovaniya-korrozionnogo-hcl-pri-pervichnoj-peregonke-nefti>
93. Ma R. Distribution and Qualitative and Quantitative Analyses of Chlorides in Distillates of Shengli Crude Oil / R. Ma, J. Zhu, B. Wu, X. Li // *Energy and Fuels*, 2016. - V. 31, - №.1. - P.374–378.
94. Zhang X. Sources and distribution of chlorides in crude and the control measures / X. Zhang // *Petroleum Refinery Engineering*, 2004. – V. 34, - №.2. - P. 14-16.
95. Wu B. Distribution and Identification of Chlorides in Distillates from YS Crude Oil / B. Wu, Y. Li, X. Li, J. Zhu // *Energy and Fuels*, 2015. - V. 29, - №.3. – P. 1391–1396.
96. РТМ 26-02-39-84 Методы защиты от коррозии и выбор материалов для основного оборудования и трубопроводов установок подготовки и первичной переработки нефти (ЭЛОУ, АВТ, АТ, ЭЛОУ-АВТ). – М.: ВНИИНефтемаш, 1984. – 47с.
97. РТМ 24-02-42-78 Методы защиты от коррозии и выбор материалов для основных элементов и узлов аппаратов установок каталитического риформинга. – М.: ВНИИНефтемаш, 1978. – 44 с.

98. РТМ 26-02-54-80 Материально оформление оборудования установок гидроочистки дизельных топлив с блоком моноэтаноламиновой очистки. – М.: ВНИИНефтемаш, 1980. – 32 с.
99. Бадамашин А. Г. Генезис хлорорганических соединений в нефти и нефтепродуктах (обзор) / А.Г. Бадамашин, В.В. Носов, А.Ю. Пресняков, А.И. Волошин // НЕФТЕХИМИЯ, 2021. - Т.61, - №6. - С. 776-787.
100. Коренев В.В. Определение хлорорганических соединений в нефтях различного состава хроматографическим методом с использованием парофазного пробоотборного устройства / В.В. Коренев, О.В. Жданев, В.П. Томин, П.С. Решетов // Технологии нефти и газа, 2021. - №5. - С. 53-58.
101. Булатов А.В. Разработка государственного стандартного образца содержания хлорорганических соединений в нефти / А.В. Булатов, А.С. Роготнев, Е.О. Аверьякина // «Заводская лаборатория. Диагностика материалов», 2007. – Т.73, - №8. - С. 5-77.
102. ГОСТ Р 9.905-2007 Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. – М.: Издательство Стандартиформ, 2007. – 20 с.
103. Каралин Э.А. Взаимосвязь молекулярной структуры и химической природа растворителя с абсолютной равновесной концентрацией газа в жидкой фазе / Э.А. Каралин, А.В. Опаркин, Н.Ф. Муртазин, А.М. Федосеева // Вестник технологического университета, 2015. - Т.18, - №20. - С. 38-40.
104. Wu B. Hydrolysis reaction tendency of low-boiling organic chlorides to generate hydrogen chloride in crude oil distillation / B. Wu, X. Li, Y. Li, J. Zhu, // Energy Fuels, 2016. – V.30, - №2. – P.1524-1530.
105. Mishra A. Performance of Corrosion-Resistant Alloys in Concentrated Acids / A. Mishra // Materials Science, Chemistry Acta Metallurgica Sinica, 2017. – V.30, - №4.
106. Oguike R.S. Corrosion Studies on Stainless Steel (FE6956) in Hydrochloric Acid Solution / R. S Oguike // Materials Science, 2014. – V.4, - №8.
107. Лестев А.Е. Влияние степени раскисления на скорость коррозии углеродистой стали в кислотных составах для обработки скважин / А.Е. Лестев,

Е.А. Курамшина, П.А. Богомолов // Вестник технологического университета, 2021. - Т.24, - №6. - С. 60-63.

108. Лестев А.Е. Влияние продуктов разложения хлорорганических соединений на процесс коррозии нефтеперерабатывающего оборудования / А.Е. Лестев, Я.В. Ившин, П.А. Богомолов, Д.А. Сатараев // Бутлеровские сообщения, 2022. – Т.72, - №12. - С. 68-73.

109. ГОСТ 380-2005 Сталь углеродистая обыкновенного качества. Марки. – М.: Издательство Стандартиформ, 2009. – 10 с.

110. Положение компании ПАО «НК «Роснефть» № П1-01.05 Р-0339 «Применение химических реагентов на объектах добычи углеводородного сырья компании».

111. Лестев А.Е. Кулонометрический анализ содержания хлорорганических соединений в промышленно выпускаемых химических реактивах / А.Е. Лестев, Е.В. Миронова, П.А. Богомолов, Я. В. Ившин, Ж.В. Межевич // Вестник технологического университета, 2020. – Т. 23, – № 11. – С. 23 - 27.

112. Патент РФ № 2019123129, 04.02.2020 / Способ подготовки проб нефтепромысловых реагентов для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора // А.Е. Лестев, А.В. Фролова.

113. Лестев А.Е. Оценка содержания хлорорганических соединений в химических реактивах, применяемых в производственных процессах добычи, подготовки и транспортировки нефти / А.Е. Лестев, А.В. Фролова, П.А. Богомолов // Инженерная практика, 2020. - №9. - С. 80-82.

114. Занозина И.И. Концепция комплексного определения содержания хлорорганических соединений в нефти / И.И. Занозина, М.В. Бабинцева, Т.Н. Шабалина, [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия, 2006. - №7. - С. 8-10.

115. Патент РФ № 2020119394, 16.02.21 / Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов, образующих водно-углеводородные эмульсии, и водно-углеводородных эмульсий для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора // А.Е. Лестев, А.В. Фролова, Г.Д. Ризванова.

116. СТО 34658018-002-2020 «Определение содержания органических хлоридов (ОХ) в нефтепромысловых химреагентах, нефти, нефтепродуктах и нефтепромысловых жидкостях методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии». – ООО «ГЦСС Нефтепромхим», – 2020. – 23 с.
117. Патент РФ № 2020119393, 19.04.2021 / Способ подготовки проб нефтепромысловых реагентов для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора // А.Е. Лестев, А.В. Фролова, Г.Д. Ризванова.
118. Патент РФ № 2020121369, 22.01.2021 / Способ определения содержания органического хлора в химических реагентах, применяемых в нефтедобыче // О.С. Татьяна, Ф.Р. Губайдулин, С.Н. Судыкин, Л.М. Абдрахманова.
119. Патент РФ № 2021139959, 08.08.2022 / Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов для определения хлорорганических соединений // А.М. Кунакова, Ф.Г. Усманова, А.Е. Лестев, П.А. Богомоллов и др.
120. Патент РФ № 2022134361, 09.01.2024 / Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов и способ определения хлорорганических соединений в нефтепромысловых химреагентах // А.М. Кунакова, Ф.Г. Усманова, А.Е. Лестев, П.А. Богомоллов и др.
121. ГОСТ Р 51901.23-2012 Менеджмент риска. Реестр риска. Руководство по оценке риска опасных событий для включения в реестр риска. – М.: Стандартинформ, 2014. – 31 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Таблица 1. Значения методических показателей для рентгенофлуоресцентной методики с добавлением металлоорганического висмута. Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности

Диапазон измерений массовой доли ОХ, млн ⁻¹ (ppm, мкг/г)	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_{r,0}$, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_{R,0}$, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при доверительной вероятности $P=0,95$), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности $P=0,95$), $\pm\delta$, %
От 1,0 до 2,5 включ.	15	19	4,0	38
Св. 2,5 до 50,0 включ.	13	15	5,0	30
Св. 50,0 до 2000 включ.	10	12	8,0	25
Примечание – Значение показателя воспроизводимости определено по экспериментальным данным, полученным в 2 лабораториях с участием 3 операторов				

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости, критических диапазонов и пределов воспроизводимости при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений массовой доли ОХ, млн ⁻¹ (ppm, мкг/г)	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений, n = 2), r ₀ , %	Критический диапазон (относительное значение допускаемого расхождения между четырьмя результатами параллельных определений, n = 4) CR _{0,95} (4), %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, m = 2), R ₀ , %
От 1,0 до 2,5 включ.	42	54	53
Св. 2,5 до 50,0 включ.	36	47	42
Св. 50,0 до 2000 включ.	28	36	33
Примечание – Значение предела воспроизводимости определено по экспериментальным данным, полученным в 2 лабораториях с участием 3 операторов			

Таблица 1. Значения методических показателей для микрокулонометрической методики. Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности

Диапазон измерений массовой доли ОХ млн ⁻¹ (ppm, мкг/г)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) , $\sigma_{r,0}$, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_{R,0}$, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при доверительной вероятности $P=0,95$), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности $P=0,95$), $\pm\delta$, %
От 1,0 до 2,5 включ.	16	20	6,0	41
Св. 2,5 до 60,0 включ.	7,0	8,3	7,5	19
Св. 60,0 до 500 включ.	4,2	5,1	3,8	11
Примечание – Значение показателя воспроизводимости определено по экспериментальным данным, полученным в 2 лабораториях с участием 3 операторов				

Таблица 2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений массовой доли ОХ, млн^{-1} (ppm, мкг/г)	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений, $n=2$), r_0 , %	Критический диапазон (относительное значение допускаемого расхождения между четырьмя результатами параллельных определений, $n=4$) $CR_{0,95}(4)$, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, $m=2$), R_0 , %
От 1,0 до 2,5 включ.	45	58	56
Св. 2,5 до 60,0 включ.	20	26	23
Св. 60,0 до 500 включ.	12	16	14
Примечание – Значение предела воспроизводимости определено по экспериментальным данным, полученным в 2 лабораториях с участием 3 операторов			

ООО «АЕЛ ЭКСПЕРТ»
Россия, Республика Татарстан, 420087, г. Казань, ул. Курчатова, д. 8, кв. 54
ОГРН 1181690033359, ИНН 1660311692, КПП 166001001
<https://ael-expert.ru>; e-mail: info@ael-expert.ru, тел. 89874114100

АКТ № 1 от 24.12.2024

внедрения результатов исследования Богомолова Павла Андреевича на тему «Влияние продуктов разложения хлорорганических соединений на процесс коррозии нефтеперерабатывающего оборудования», представленного на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Настоящим подтверждается, что на предприятии ООО «АЕЛ Эксперт» используются научные результаты диссертационного исследования П.А. Богомолова «Влияние продуктов разложения хлорорганических соединений на процесс коррозии нефтеперерабатывающего оборудования», в частности:

- практические рекомендации в области пробоподготовки и методов определения содержания ХОС в нефти и нефтепромысловых реагентах;
- методика определения скорости коррозии стали при оценке влияния ХОС на коррозию нефтеперерабатывающего оборудования;
- рекомендации по предотвращению поступления ХОС в нефть;
- рекомендации по оценке степени риска возникновения коррозии по количественным данным ХОС.

Коллективом экспертов предприятия неоднократно обсуждались основные положения, представленные в диссертационной работе П.А. Богомолова. При этом констатировано, что предложенные в исследовании технические решения являются оригинальными и перспективными.

ООО «АЕЛ Эксперт» планирует использовать результаты диссертационного исследования П.А. Богомолова в рамках развития методологии определения ХОС, при разработке новых стандартов и технических условий в области предупреждения и защиты от коррозии.

В настоящее время компания внедряет результаты диссертационного исследования П.А. Богомолова в практику сертификации и стандартизации нефтепромысловых химреагентов.

Директор

А.Е. Лестев

