

*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

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени кандидата

технических наук

Казань 2025

Диссертационная работа выполнена на кафедре технологии электрохимических производств Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель: Доктор химических наук, доцент  
**Ившин Яков Васильевич**

Официальные оппоненты: **Цыганкова Людмила Евгеньевна**, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, заведующая кафедрой химии;

**Плетнев Михаил Андреевич**, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова, заведующий кафедрой химия и химическая технология.

Ведущая организация: Татарский научно-исследовательский и проектный институт нефти публичного акционерного общества «Татнефть» имени В.Д. Шашина, г. Альметьевск.

Защита диссертации состоится 24 июня 2025 года в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.04, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015 г. Казань, ул. К. Маркса, 68. Зал заседаний Ученого совета, А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=534006>.

Автореферат диссертации разослан «       »

2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук, доцент



Ж.В. Межевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** 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 нефтепромысловых 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<sub>4</sub>Cl 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 нефтепромысловых 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 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».

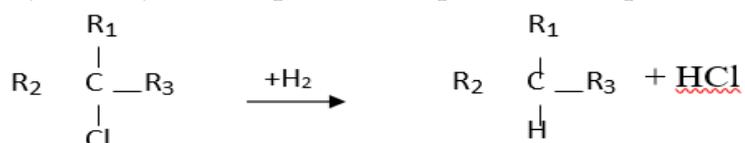
**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 10 печатных изданиях, 4 из которых - журналы, входящие в перечень ВАК, 3 – патенты РФ и 3 – тезисы докладов.

**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 таблицу и 2 приложения, в тексте представлены ссылки на 121 литературный источник.

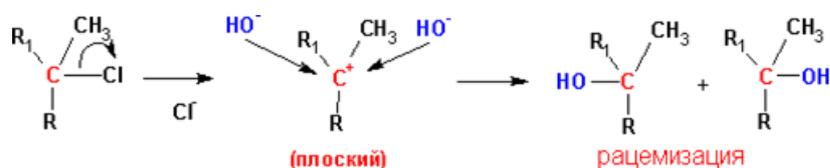
### Содержание работы

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературы по теме исследования. Описано основное нефтеперерабатывающее оборудование, подверженное коррозии, вызванной продуктами разложения хлорорганических соединений, а также причины загрязнения нефти ХОС. Выявлено, что хотя в нефти могут содержаться ХОС из природных источников, главным источником ХОС являются нефтепромысловые химреагенты. Подробно, на конкретных примерах коррозии нефтеперерабатывающего оборудования продемонстрирована коррозионная агрессивность подобных соединений, приведены реальные случаи с крупными финансовыми и репутационными рисками из практики компаний нефтяной отрасли. Приведены примеры реакций образования ХОС в технологическом цикле переработки нефти.

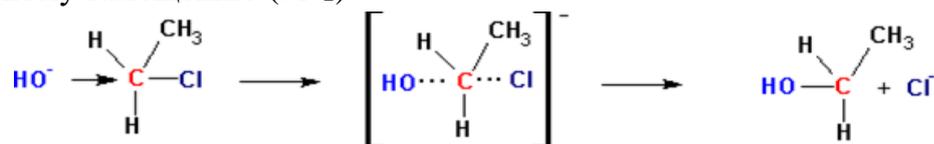
Показано, что при гидрировании хлорорганических соединений образуются соответствующие углеводороды и хлористый водород.



В результате протекания реакций замещения в углеводородных потоках при высокой температуре, содержащих в своем составе следы сильных нуклеофилов (например, NaOH, который повсеместно используется в нефтепереработке) протекает образование хлористого водорода и спиртов. Это происходит путем замещения хлора в хлорорганических соединениях у  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода. Такие реакции протекают по нуклеофильному мономолекулярному механизму замещения ( $SN_1$ )



и бимолекулярному замещению ( $SN_2$ )



Описаны основные методы определения органических соединений хлора.

По итогам аналитического обзора литературы дано обоснование актуальности исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, сформулирована цель, задачи, научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

**Во второй главе** описаны объекты и методы экспериментальных исследований.

Оценку влияния продуктов разложения хлорорганических соединений на коррозию стали оценивали с помощью методов гравиметрии, поляризационных измерений.

В качестве объектов исследования выбраны хлорорганические соединения и продукты их разложения, а также сталь 20, сталь 3, 08х13, 08х8н и 15х5м.

Для определения хлорорганических соединений в растворах, нефтепромысловых реагентах и используемых в лабораторных исследованиях реактивах использовали методы микрокулонометрического и рентгенофлуоресцентного анализа.

**В третьей главе** представлены результаты исследований по влиянию чистых хлорорганических соединений и продуктов их разложения на коррозию углеродистой и низколегированных сталей.

Показано, что присутствие соляной кислоты, являющейся продуктом разложения ХОС, в растворе насыщенном сероводородом интенсифицирует коррозионный процесс. При концентрации HCl 5 ppm скорость коррозии увеличивается в три раза (таблица 1). Установлено, что скорость коррозии в среде с концентрацией хлорида аммония 100 ppm составляет 0,111 мм/год. Его присутствие в промышленных средах представляет наибольшую опасность, заключающуюся в блокировании каналов оборудования (например, выходной штуцер реактора гидрирования подвергается закупориванию и коррозии), что снижает производительность установок вплоть до полной остановки на ремонт.

Таблица 1– Скорость коррозии углеродистой стали Ст.20 в водных растворах HCl, в т.ч. содержащих H<sub>2</sub>S. Температура 30<sup>0</sup> С, продолжительность испытаний 100 ч.

Концентрация HCl, ppm	Скорость коррозии в растворах HCl без H <sub>2</sub> S мм/год	Скорость коррозии в растворе HCl, насыщенном H <sub>2</sub> S, при парциальном давлении H <sub>2</sub> 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

Из данных таблицы 1 видно, что при введении в раствор сероводорода соляной кислоты относительно малой концентрации увеличивает скорость коррозии углеродистой стали. Аналогичные результаты, демонстрирующие интенсификацию коррозионного процесса стали в сероводородсодержащей среде в присутствии соляной кислоты характерны и для легированных хромом сталей (табл.2).

Таблица 2– Скорость коррозии, мм/год, некоторых конструкционных материалов в среде, содержащей хлороводород и сероводород при продолжительности испытаний 100 ч.

Сталь	В растворе H <sub>2</sub> S		0,5 %-й раствор HCl		0,5 %-й раствор HCl, насыщенном H <sub>2</sub> S	
	20 °С	70 °С	20 °С	70 °С	20 <sup>0</sup> С	70 <sup>0</sup> С
15X5M	0,036±0,0004	0,059±0,0006			16±0,16	310±3
08X8H	0,021±0,0002	0,041±0,0004	—	—	35±0,35	410±4
08X13	0,016±0,0002	0,032±0,0003	2,3±0,02	40±0,04	42±0,42	610±6

По результатам эксперимента можно сделать вывод, что хотя скорость коррозии легированных хромом сталей в водных растворах, содержащих сероводород, незначительна; при совместном воздействии соляной кислоты и сероводорода скорость коррозии возрастает в десятки раз.

Для оценки влияния чистых хлорорганических соединений и продуктов их разложения на коррозию углеродистой стали применяли гравиметрический и электрохимический методы. При проведении экспериментов использовали хлороформ, бензилхлорид, четыреххлористый углерод и дихлорметан. Для исключения влияния кислорода на коррозионный процесс раствор в электрохимической ячейке постоянно барботировали азотом; уровень кислорода контролировали с помощью амперометрического анализатора.

Таблица 3–Скорость коррозии стали 3 в чистых ХОС

Испытуемая среда	Скорость общей коррозии, 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

Как видно из таблицы 3, чистые ХОС вне зависимости от температуры не оказывают значительного влияния на коррозию углеродистой стали. Аналогичные результаты получены при оценке коррозионной опасности растворов ХОС в нефти и в виде водной эмульсии. Таким образом, можно сделать вывод, что хлорорганические соединения непосредственно не оказывают существенного влияния на коррозию углеродистой стали.

Следующим шагом была оценка влияния продуктов разложения хлорорганических соединений на коррозию стали. Так как соляная кислота, хлорид

натрия и хлорид аммония являются основными продуктами разложения хлорорганических соединений, изучали их влияние на скорость коррозии стали при концентрации в воде: 10, 50, 100, 500 г/т.

Таблица 4– Скорость коррозии Ст.3 в растворах соляной кислоты

Концентрация г/т	Скорость общей коррозии, мм/год			Среднее значение, мм/год
10	0,115	0,153	0,123	0,130±0,001
50	0,436	0,484	0,437	0,453±0,005
100	0,909	0,904	0,929	0,914±0,009
500	1,231	1,200	1,225	1,218±0,012

Из таблицы 4 видно, что даже при невысокой концентрации соляной кислоты (10 г/т), среднее значение скорости коррозии стали составляет 0,13 мм/год. Подобная величина является неприемлемой, так как в нормативных документах Роснефти и в других нефтяных компаний указано, что данная величина не должна превышать 0,1 мм/год.

При проведении коррозионных испытаний образцов стали 3 в растворах хлорида натрия и хлорида аммония с концентрацией 100 г/т, скорость их коррозии составляет 0,235 и 0,111 мм/год, соответственно, что также превышает установленный порог (0,1 мм/год). Таким образом, в случае проникновения ХОС в нефть, а далее - в технологическую цепочку нефтеперерабатывающего предприятия, можно говорить о суммарном влиянии сразу трех коррозионно-опасных соединений. Данные результаты практически совпадают с таковыми, полученными экстраполяцией тафелевских участков поляризационных кривых (рис.1). Скорость коррозии стали 3 в растворах при концентрации соляной кислоты и хлорида натрия 100 г/т составила 0,947 и 0,255 мм/год, соответственно.

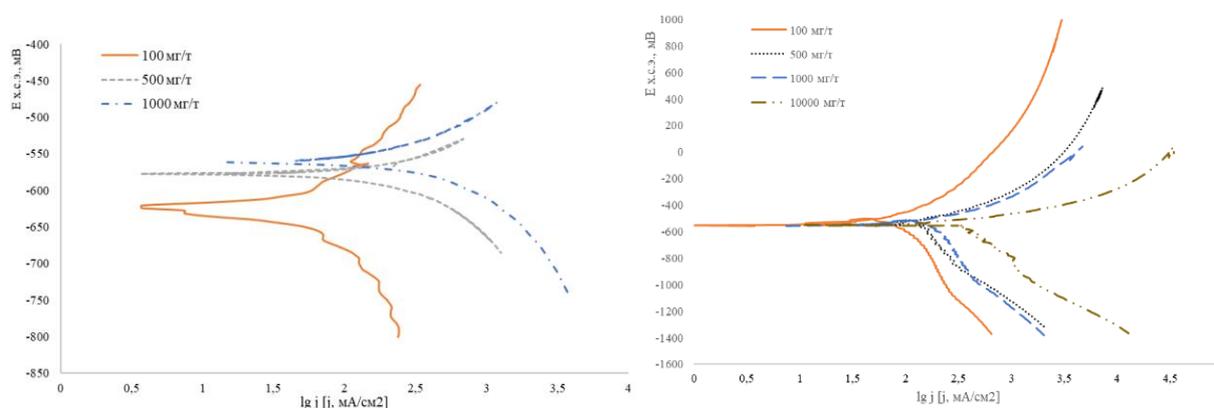


Рисунок 1–Потенциодинамические поляризационные кривые стали 3 в растворе соляной кислоты (а) и хлорида натрия (б) различной концентрации.

Для оценки влияния на коррозионный процесс продуктов разложения ХОС, конструкция микрокулометра была изменена таким образом, что образующийся хлороводород барботировали в ячейку с дистиллированной водой. Результаты

эксперимента, проведенного в течении 24 часов в этой среде показывают, что образовавшийся из 100 мкл четыреххлористого углерода (ЧХУ) хлороводород способствует повышению скорости коррозии углеродистой стали до 0,719 мм/год.

Для оценки влияния степени раскисления углеродистой стали на коррозионный процесс были взяты образцы сталей СтЗсп и СтЗкп. Различие в химическом составе этих сталей определяется преимущественно содержанием кремния: в СтЗкп – Si не более 0,05 %; в СтЗсп – 0,15-0,30 %. В качестве испытательной среды применялась ингибированная соляная кислота. По результатам испытаний образцов СтЗкп усредненная скорость коррозии составила 0,19 г/(м<sup>2</sup>×ч), однако скорость коррозии СтЗсп достигала 1,26 г/(м<sup>2</sup>×ч). При повышении температуры среды до 90°С, тенденция влияния степени раскисления стали на коррозионный процесс сохраняется: скорость коррозии СтЗкп составляет 1,5 г/(м<sup>2</sup>×ч), а Ст.Зсп-7,0 г/(м<sup>2</sup>×ч). Таким образом, при конструировании промышленных установок и оборудования, контактирующих с кислой средой, желательно учитывать степени раскисления стали.

**В четвертой главе** представлены результаты оценки содержания хлорорганических соединений в химических реактивах; разработки методик пробоподготовки нефтепромысловых реагентов, а также функциональная модель для оценки степени коррозионной опасности последних.

Из литературных данных известно, что основным источником хлорорганических соединений являются нефтепромысловые реагенты, которые поступают на нефтедобывающие предприятия преимущественно в результате нарушения регламента входного контроля. Кроме того, в лабораториях, осуществляющих входной контроль, отсутствуют действенные методики пробоподготовки. Микрокулонометрический и рентгенофлуоресцентный анализ органических растворителей, применяемых в лабораториях в процессе пробоподготовки показал, что вне зависимости от степени чистоты, указанной в сертификате, реактив может быть загрязнен хлорорганическими соединениями (табл.4).

Таблица 4–Оценка содержания хлорорганических соединений в органических растворителях методом кулонометрического анализа

№ образца	Растворитель	Массовая доля ХОС, (ppm)
1	Н-Гептан, «ч.», Россия	25,0
2	Изооктан эталонный, Германия, 1 партия	1,80
3	Изооктан эталонный, Германия, 2 партия	7,90
4	Н-Гексан, «ч.д.а.» 1 производитель, Россия	9,50
5	Н-Гексан, «ч.д.а.» 2 производитель, Россия	1,90
6	Бензол, «х.ч.», Россия	23,10

Использование таких реактивов, поступающих на производство с нарушениями регламента входного контроля, может привести к негативным последствиям. Для повышения качества оценки содержания ХОС, разработаны и запатентованы

методики пробоподготовки нефтепромысловых реагентов методами микрокулонометрического титрования и рентгенофлуоресцентного анализа. Действенный результат достигается за счет видоизмененной пробоподготовки, состоящей из этапов отбора пробы нефтепромыслового реагента и определения природы основы пробы (водной или углеводородной).

В случае растворимости пробы нефтепромыслового реагента в водных растворах осуществляют:

- экстракцию реагента углеводородным растворителем;
- отбор углеводородной фазы после экстракции нефтепромыслового реагента;
- добавление избытка раствора нитрата серебра к углеводородной фазе вплоть до прекращения выпадения осадка;
- определение массовой доли хлорорганических соединений в углеводородном экстракте.

В случае растворимости пробы нефтепромыслового реагента в углеводородных растворителях осуществляют:

- введение избытка раствора нитрата серебра в пробу на углеводородной основе вплоть до прекращения выпадения осадка;
- определение массовой доли хлорорганических соединений в неполярной пробе.

Таблица 5 – Результаты определения хлорсодержащих соединений микрокулонометрическим методом по заявленному способу и методике сравнения.

Образец	Массовая доля ХОС с помощью заявленного способа, ppm	Массовая доля ХОС по методике сравнения, ppm
Ингибитор кислотной коррозии (полярный химреагент)	35,6±6,70	32,4±7,26
Нейтрализатор H <sub>2</sub> S (неполярный химреагент)	2,19±0,90	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

Деление проб реагентов на группы по растворимости в водной или углеводородной среде и подготовка каждой группы проб в отдельности позволило обеспечить максимально полное удаление ионов хлора и других мешающих определению ХОС компонентов при экстрагировании. Как видно из таблицы 5, использование разработанной методики позволяет обнаружить большее содержание ХОС при лучшем показателе границы относительной погрешности, что способствует

выявлению большего числа загрязненных реагентов в диапазоне концентраций ХОС порядка 1 ppm.

Методика пробоподготовки определения хлорорганических соединений в нефтепромысловых реагентах методом РФА отличается от методики микрокулонометрического анализа введением в пробу висмутоорганического соединения. Описанная ранее методика кулонометрического титрования не распространялась на рентгенофлуоресцентный анализ, так как испускаемое после облучения рентгеновской трубкой излучение серебра совпадает с излучением хлора в диапазоне 4678– 4758 мÅ. Это приводит к завышенным значениям содержания хлора, например, в чистом растворе 0,1 н нитрата серебра с помощью РФА зафиксировано 164,0 ppm хлора.

Для РФА разработана методика, позволяющая нивелировать влияние ионов серебра на кристалл-анализатор путем добавления висмутоорганического соединения в анализируемую пробу. Из таблицы 6 видно, что рентгенофлуоресцентный анализатор фиксирует завышенные значения массовой доли ХОС без добавления висмута, выдавая серебро за хлор. Полученные значения с использованием предлагаемой методики с добавлением в пробу висмутоорганического соединения близки результатам методики сравнения. Третья методика пробоподготовки позволяет определять содержание хлорорганических соединений в химических реагентах и нефти. Она включает добавление образца химического реагента в пробу нефти с последующей перегонкой полученной смеси и получением фракций до 204<sup>0</sup>С и кубового остатка.

Таблица 6– Определение хлорорганических соединений по предлагаемой методике с добавлением висмутоорганического соединения

Образец	Содержание ХОС без добавления висмутоорганического соединения по патенту RU2777703С1мкг/г	Содержание ХОС, с добавлением висмутоорганического соединения(методика по заявленному способу) мкг/г	Содержание ХОС по патенту RU2713166 С1,мкг/г
Ингибитор АСПО	51,3	32,4±9,7	35,6±12,4
Ингибитор кислотной коррозии	172,0	48,9±14,6	51,1±17,8
Ингибитор коррозии	84,5	2,3±0,8	1,99±0,8
Дезэмульгатор	76,4	2,4±0,7	2,91±1,2
0,1 Н раствор нитрата серебра	164,0	0	0

После пробоподготовки осуществляется отбор аликвот, собственно анализ и суммирование результатов определения хлорорганических соединений в отогнанных фракциях для определения общего содержания ХОС. По разработанной методике, в

зависимости от целей и задач, можно выбрать требуемое соотношение нефти (имитата нефти) и реагента(табл.7).

Таблица 7– Результаты обнаружения ХОС методом РФА до и после пробоподготовки

Реагент	Результат измерений без пробоподготовки, ppm	Результат измерений с пробоподготовкой		
		Соотношение химреагент:модель нефти		
		1:1	1:10	1:100
Пеногаситель	0	0	0	0
Ингибитор коррозии	557,0	24,0	23,2	0
Ингибитор коррозии	39,0	37,5	36,0	0
Гидрофобизатор	1298,0	11,0	12,0	0
Ингибитор кислотной коррозии	786,0	128,0	126,0	116,0

Преимуществами разработанной методики оценки влияния химических реагентов на образование ХОС в нефти являются:

- точность и достоверность определения хлорорганических соединений в товарной нефти;

- усовершенствованные методики контроля химических реагентов на содержание хлорорганических соединений;

- возможность проведения анализа химических реагентов в различном состоянии (твердое вещество, жидкость, дисперсная система и т. д.).

Основную коррозионную опасность представляют реагенты, в которых концентрация хлорорганических соединений, как правило, варьируется от 1 до 70 ppm, а в редких случаях- значительно выше. На основе полученных данных создана функциональная модель оценки степени коррозионной опасности нефтепромысловых реагентов (табл. 8, 9) на основе положений ГОСТ 51901.23-2012 «Менеджмент риска. Реестр риска. Руководство по оценке риска опасных событий для включения в реестр риска».

Таблица 8– Оценка степени коррозионной опасности нефтепромысловых реагентов.

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 9– 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 1 ppm и выше, в нефтепромысловых реагентах недопустимо. Кроме того, можно констатировать, что поступающие на нефтепромыслы реагенты с массовой концентрацией ХОС ниже 1 ppm (0,1-0,9) все еще представляют локальную коррозионную опасность вследствие кумулятивного эффекта хлорорганических соединений в нефтесборах и нефтепроводах при постоянном поступлении товарной нефти.

### 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 висмуторганического 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).

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 работ, опубликованных автором по теме диссертации**

*Публикации в журналах, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации:*

1. Лестев А.Е., Ившин Я.В., Богомоллов П.А., Сатараев Д.А. Влияние продуктов разложения хлорорганических соединений на процесс коррозии нефтеперерабатывающего оборудования // Бутлеровские сообщения. 2022. Т.72. №12. С.68-73. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-72-12-68

2. Лестев А.Е., Курамшина Е.А., Богомоллов П.В., Ившин Я.В., Межевич Ж.В. Влияние степени раскисления на скорость коррозии углеродистой стали в кислотных составах для обработки скважин // Вестник технологического университета. 2021. Т. 24, № 6. С. 60 - 63.

3. Фролова А.В., Лестев А.Е., Миронова Е.В., Ризванова Г.Д., Богомоллов П.А. Определение хлорорганических соединений в химических реактивах, поставляемых нефтяным компаниям // Инженер-нефтяник. 2020. № 4. С. 51 - 54.

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

*Патенты на изобретение:*

1. Пат. 2810972 Российская Федерация, МПК G01N 1/28 (2006.01) Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов и способ определения хлорорганических соединений в нефтепромысловых химреагентах / Кунакова А.М., Усманова Ф.Г., Перевалова Н.И., Ушакова Е.А., Ронжина С.Г., Пучина Г.Р., Фролова А.В., Лестев А.Е., Богомоллов П.А.; заявитель и патентообладатель Публичное акционерное общество «Газпром нефть». – № 2022134361 ;заявл. 26.12.2022 ;опубл. 09.01.2024, Бюл. № 1. – 11 с.

2. Пат. 2777703 Российская Федерация, МПК G01N 30/14 (2006.01). Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов для определения хлорорганических соединений / Кунакова А.М., Усманова Ф.Г., Перевалова Н.И., Ушакова Е.А., Ронжина С.Г., Пучина Г.Р., Фролова А.В., Лестев А.Е., Богомоллов П.А.; заявитель и патентообладатель Публичное акционерное общество «Газпром нефть». – № 2021139959 ;заявл. 30.12.2021 ;опубл. 08.08.2022, Бюл. № 22. – 13 с.

3. Пат. 2763683 Российская Федерация, МПК G01N 1/28 (2006.01). Способ определения содержания хлорорганических соединений и органически связанного хлора в химических реагентах и оценка влияния химических реагентов на образование хлорорганических соединений и органически связанного хлора в нефти / Лестев А.Е., Фролова А.В., Богомоллов П.А., Ризванова Г.Д.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «ГЦСС Нефтепромхим». – № 2021112768 ;заявл. 30.04.2021 ;опубл. 30.12.2021, Бюл. № 1. – 9 с.

*Публикации в других научных изданиях и сборниках конференций:*

1.Лестев А.Е., Ившин Я.В., Богомоллов П.А. Проблема загрязнения транспортируемой нефти хлорорганическими соединениями // Надежность и безопасность магистрального трубопроводного транспорта : сборник тезисов X международной научно-технической конференции, Новополоцк, 8 – 9 декабря 2022 г. / Полоц. гос. ун-т им. Евфросинии Полоцкой; под общ. ред. В.К. Липского ; редкол.: В.К. Липский (пред.) [и др.]. – Новополоцк, 2022. – С. 102-104.

2.Лестев А.Е. и др. Определение хлорорганических соединений в химических реагентах, используемых в нефтедобыче / А.М. Кунакова, Ф.Г. Усманова, Г.Р. Пучина, А.В. Фролова, А.Е. Лестев, П.А. Богомоллов // Практические аспекты нефтепромысловой химии. Сборник тезисов докладов научно-практической конференции. – Уфа: Фонд поддержки и развития науки Республики Башкортостан, 2022. С. 71-72.

3.Лестев А.Е., Фролова А.В., Богомоллов П.А., Ившин Я.В., Межевич Ж.В. Анализ содержания органических хлоридов в химических реактивах кулонометрическим методом в целях недопущения загрязнения нефти // Современные проблемы экологии: доклады XXV междунар. науч.-практ. конф. – Тула, 2020. С. 15-20.

**Благодарность.** Автор выражает глубокую благодарность к.и.н. Лестеву Антону Евгеньевичу за помощь в проведении исследований, консультировании и предоставлении полезной информации, а также за участие в обсуждении результатов экспериментов.