

коррозионной опасности в зависимости от содержания в них ХОС.

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 подготовки нефти и нефтепереработки. Своевременное обнаружение и предотвращение поступления на переработку загрязненной ХОС нефти позволяет говорить о перспективе разработки высокоточных методик определения хлорорганических соединений.

Диссертация включает введение, четыре главы, заключение по работе и список литературы, включающий 121 работу отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 139 страницах, содержит 28 рисунков, 35 таблиц и 2 приложения.

Во введении изложены актуальность темы, формулировка цели и задач исследования, её научная новизна и практическая значимость.

В первой главе содержится современная информация об особенностях коррозии нефтеперерабатывающего оборудования, вызванной продуктами разложения хлорорганических соединений, а также о причинах загрязнения нефти ХОС. Выявлено, что главным источником ХОС являются нефтепромысловые реагенты. Подробно описана коррозионная агрессивность подобных соединений на примерах коррозии нефтеперерабатывающего оборудования. Показано действие продуктов разложения ХОС на конкретное нефтеперерабатывающее оборудование, приведены реакции их образования в технологических процессах переработки нефти. На основании проведенного анализа сделаны общие выводы, на основании которых были сформулированы задачи работы.

Во второй главе подробно описаны используемые материалы, оборудование и методы исследования.

Оценку влияния продуктов разложения ХОС на коррозию стали оценивали с помощью методов гравиметрии, измерения поляризационного

сопротивления при линейной поляризации (LPR(ЛПП)), определения плотности тока коррозии при снятии анодных и катодных поляризационных кривых.

В качестве объектов исследования взяты некоторые хлорорганические соединения, продукты их разложения, нефтепромысловые реагенты, а также стали марок 20, Ст3, 08Х13, 08Х8Н и 15Х5М.

Для определения хлорорганических соединений в растворах, нефтепромысловых реагентов и используемых реактивах после термического разложения использовались методы микрокулонометрического и рентгенофлуоресцентного анализа.

В третьей главе диссертант показал, что хлорорганические соединения в чистом виде, а также растворенные в нефти или воде, не оказывают существенного влияния на коррозию стали даже при повышенной температуре. Показано, что даже при незначительной концентрации соляной кислоты - 10 г/т - среднее значение скорости коррозии составляет 0,13 мм/год, что является неприемлемым, поскольку не соответствует нормативным документам ПАО «НК Роснефть» и других компаний, согласно которым скорость коррозии не должна превышать 0,1 мм/год. При насыщении раствора соляной кислоты относительно малой концентрации (5 г/т) сероводородом скорость коррозии углеродистой стали возрастает в три с лишним раза. Аналогичные результаты по интенсификации коррозионного процесса соляной кислотой в сероводородсодержащей среде получены и для легированных хромом сталей.

Хлорид аммония, помимо образования коррозионного фона в 0,111 мм/год при концентрации 100 г/т, вызывает большую опасность, выражающуюся в закупоривании каналов оборудования, что вынуждает снижать производительность установок вплоть до полной остановки.

В четвертой главе представлены результаты исследований по оценке количества ХОС в химических реактивах (растворителях), разработке методик пробоподготовки нефтепромысловых реагентов, а также функциональной модели оценки степени коррозионной опасности нефтепромысловых реагентов, попадающих в нефть.

Проведенный микрокулонометрическим и рентгенофлуоресцентным

методами анализ органических растворителей, применяемых в аналитических лабораториях, показал, что вне зависимости от степени чистоты, указанной в сертификате, реактив может быть загрязнен ХОС.

В рамках оценки ХОС разработаны и запатентованы видоизмененная методика пробоподготовки химического реагента для методов микрокулометрического титрования и рентгенофлуоресцентного анализа. Эффективный результат достигнут за счет видоизмененной пробоподготовки, состоявшей из ряда этапов: отбор пробы нефтепромыслового реагента, определение природы основы реагента (водной или углеводородной). Преимуществами разработанной методики оценки влияния химических реагентов на образование ХОС в нефти являются точность и достоверность количественного определения загрязнения товарной нефти, контроль химических реагентов на содержание хлорорганических соединений, возможность проведения анализа химических реагентов в различном состоянии (твердое вещество, жидкость, дисперсная система и т. д.).

Диссертантом показано, что основным источником ХОС являются реагенты, в которых концентрация хлорорганических соединений может варьироваться от 1,0 до 70 ppm и выше. С использованием полученных данных была создана функциональная модель для оценки степени коррозионной опасности нефтепромысловых реагентов. Модель показывает, что содержание ХОС в нефтепромысловых реагентах от 1 ppm и выше недопустимо за счет кумулятивного эффекта накопления хлорорганических соединений в системах сбора и подготовки нефти.

В заключении отражены основные результаты, полученные при выполнении диссертационного исследования.

Основные результаты по теме диссертации изложены в 10 печатных изданиях, 4 из которых - журналы, входящие в перечень ВАК. Практические разработки автора защищены тремя патентами РФ на изобретение. Результаты диссертационного исследования обсуждены на международных и всероссийских научно-технических конференциях, например, Лестев А.Е., Ившин Я.В., Богомолов 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. – С. 102-104.

2. Актуальность работы

Хлорорганические соединения, содержащиеся в нефти, способны разлагаться на коррозионно-опасные вещества, оказывающие значительное влияние на состояние и коррозию нефтеперерабатывающего оборудования. На сегодняшний день проведение анализа по определению содержания ХОС 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.

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 при высоких температурах и давлении способны вступать в реакции с компонентами нефти, что приводит к образованию коррозионно-агрессивного хлористого водорода, а также хлорида аммония.

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

3. Научная новизна результатов работы

Впервые показана высокая коррозионная опасность продуктов разложения хлорорганических соединений даже при малой их концентрации. Так, установлено, что основные продукты разложения ХОС: HCl , NaCl и NH_4Cl с концентрацией 100 г/т вызывают коррозию углеродистой стали вплоть до 0,913 мм/год при допустимом значении скорости коррозии по стандартам нефтедобывающих компаний не более 0,1 мм/год. Это оказывает

негативное влияние на работу нефтеперерабатывающего оборудования. Проведена количественная оценка неорганических соединений хлора, образующихся из разнообразных хлорорганических соединений.

Автором разработаны методики пробоподготовки нефтепромысловых реагентов при входном контроле качества, включающие в себя многократное осаждение мешающих хлоридов раствором азотнокислого серебра и продемонстрировавшие свою эффективность при определении массового количества хлорорганических соединений с пределом обнаружения 1 ppm и ниже и обладающих преимуществами по сравнению с методиками, применяемыми ранее при анализах нефтепромысловой химии.

Показано, что для предотвращения попадания ХОС в нефть и дальнейшего их разложения с образованием веществ, являющихся сильными коррозионными агентами, наиболее эффективным подходом является отбраковка нефтепромысловых реагентов, поступающих на объекты сбора и подготовки нефти. Она осуществляется за счет заблаговременного выявления ХОС при входном контроле реагентов с помощью аттестованных методик анализа при установленном минимальном значении предела обнаружения не более 1 ppm и границами относительной погрешности, предела повторяемости и предела воспроизводимости при доверительной вероятности $P=0,95$ в диапазоне от 1,0 до 2,5 ppm.

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

4. Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в выявлении источников загрязнения нефти ХОС и оценке влияния на скорость коррозии стали малых концентраций неорганических соединений, образующихся при разложении ХОС.

Практическая значимость работы заключается в разработке способов подготовки нефтепромысловых реагентов к анализу, позволяющих минимизировать поступление хлорорганических соединений в нефть, что позволяет существенно снизить коррозию нефтеперерабатывающего

оборудования.

5. Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Достоверность основных положений и выводов диссертации обеспечивается использованием комплекса апробированных экспериментальных методов, воспроизводимостью результатов экспериментов, корреляцией их с имеющимися литературными данными, сходимостью выводов, полученных различными методами исследования.

Воспроизводимость экспериментальных данных подтверждена их статистической обработкой.

Степень достоверности и обоснованности результатов подтверждается их апробацией на научных конференциях.

6. Рекомендации по использованию результатов работы

Результаты диссертационной работы Богомолова П.А. могут быть использованы для развития коррозионной науки, в противокоррозионной практике для защиты техники и оборудования от коррозии в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отраслях в присутствии агрессивных агентов (соляной кислоты, хлоридов аммония и натрия), а также микропримесей продуктов разложения хлорорганических соединений. Результаты диссертационной работы Богомолова П.А. могут быть использованы на таких предприятиях как: ПАО «НК«Роснефть», ПАО «Газпромнефть», ООО «СК «Руссветпетро» и ООО «ННК-Северная Нефть».

7. Замечания и вопросы по работе

1. При определении скорости коррозии гравиметрическим методом (с.42) не указано, проводилось ли удаление продуктов коррозии после экспозиции образцов, а если проводилось, то каким методом?

2. В таблицах 3.1-3.3 не приведены методы определения скорости коррозии стали.

3. В работе концентрации HCl , NH_4Cl и NaCl указаны в разных единицах (г/т, мг/т, %), что затрудняет сопоставление данных, возможно, есть опечатки. Например, в таблице 3.8 скорость коррозии, определённая электрохимическим методом при концентрации хлорида натрия 100 г/т составила 0,235 мм/год, а в таблице 3.13 она составила 0,255 мм/год уже при 100 мг/т.

4. Заключение о значительном влиянии степени раскисления

углеродистой стали на скорость коррозии и рекомендация о необходимости применения при коррозионных испытаниях стали СтЗкп достаточно интересно (с.80-81). Однако в приведенных в работе исследованиях не везде указана степень раскисления.

5. В работе показано, что коррозионно - опасными соединениям при разложении ХОС на НПЗ являются HCl , NH_4Cl и NaCl . Однако, при этом не показаны механизмы образования хлорида натрия.

6. Почему в таблице 4.9 при оценке степени коррозионной опасности реагентов, содержащих ХОС нет диапазона 0,01 – 0,1 ppm ?

7. Что означает выражение «ингибитор разложения хлорорганически связанного хлора» (с. 115)? Как можно разложить хлор?

8. Автор предлагает при пробоподготовке реагентов на углеводородной основе подавать в них азотнокислое серебро для удаления неорганических хлоридов. Если реагент полностью на углеводородной основе (без добавок на водной основе), то в реагенте должны отсутствовать водорастворимые неорганические хлориды. Почему для реагентов полностью на углеводородной основе при пробоподготовке требуется подавать азотнокислое серебро?

9. В работе приводится сравнение результатов определения содержания ХОС в реагентах, полученных по усовершенствованной методике и методике сравнения. Какая методика сравнения использовалась в работе?

10. В работе присутствуют опечатки и стилистические неточности, ряд ошибок при указании марок сталей, единиц измерения концентраций, на что диссертанту было указано в личной беседе.

Следует отметить, что высказанные замечания имеют в большинстве случаев дискуссионный характер, не затрагивают сути и основных выводов диссертации и не влияют на общую положительную оценку работы в целом. Некоторые предложения могут быть предметом дальнейших научных исследований. Научные выводы диссертационной работы достаточно обоснованы.

Автореферат полностью отражает содержание работы. Результаты диссертационного исследования могут быть полезны в научных организациях и отраслевых институтах, занимающихся проблемами коррозии металлов и защиты от нее.

Заключение

Оценивая диссертационную работу Богомолова П.А. в целом, следует отметить, что автором выполнена большая экспериментальная работа, позволяющая дополнить и расширить имеющиеся данные о влиянии хлорсодержащих соединений на коррозию нефтеперерабатывающего оборудования.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии по направлению исследований:

п.2. Электрохимические, химические, физические, биологические и комбинированные методы защиты конструкционных материалов от коррозии

п.6. Приборы и оборудование для исследований и реализации электрохимических и противокоррозионных технологий и мониторинга коррозионных процессов.

Анализ диссертации, автореферата и публикаций автора позволяет сделать вывод, что работа Богомолова П.А. является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи оценки степени влияния продуктов разложения хлорорганических соединений на коррозию нефтеперерабатывающего оборудования, имеющей значение для развития коррозионной науки.

По актуальности научной проблемы, научной новизне, теоретической и практической значимости, объему проведенных исследований, уровню обсуждения полученных результатов диссертационная работа соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (в действующей редакции). Она является исследованием, которое можно квалифицировать как научное достижение в области оценки коррозионной агрессивности сред, используемых в нефтедобыче и нефтепереработке, а также методов предупреждения коррозии технических металлов.

На основании изложенного считаем, что Богомолов Павел Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от

коррозии.

Диссертационная работа Богомолова Павла Андреевича и автореферат обсуждены, отзыв одобрен на объединенном заседании методических советов отдела защиты от коррозии и отдела исследования и промышленной подготовки нефти, газа и воды Татарского научно-исследовательского и проектного института нефти (институт «ТатНИПИнефть») публичного акционерного общества «Татнефть» (ПАО «Татнефть») имени В.Д. Шашина 26.05.2025 года, протокол заседания № 1 от 26.05.2025 г.

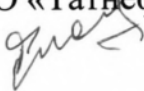
Отзыв подготовили:

кандидат технических наук (научная специальность 05.17.03. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии), старший научный сотрудник лаборатории электрохимических и химических методов защиты от коррозии отдела защиты от коррозии института «ТатНИПИнефть» ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина



Фатхуллин Альберт Атласович
«02» 06 2025

начальник отдела защиты от коррозии - заведующий лабораторией электрохимических и химических методов защиты от коррозии института «ТатНИПИнефть» ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина



Шакиров Фарид Шафкатович
«02» 06 2025

доктор технических наук (научная специальность 03.02.08. Экология), профессор, директор института «ТатНИПИнефть» ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина



Пименов Андрей Александрович
«02» 06 2025

Подписи Ф.Ш. Шакирова, А.А. Фатхуллина, А.А. Пименова заверяю



Контакты ведущей организации:

Публичное акционерное общество «Татнефть» имени В.Д. Шашина.
423450, Республика Татарстан, г. Альметьевск, ул. Ленина, 75
тел. 8(8553)456492; tnr@tatneft.ru
<https://www.tatneft.ru/>

Татарский научно-исследовательский и проектный институт нефти публичного акционерного общества «Татнефть» имени В.Д. Шашина.
423403, Республика Татарстан, г. Альметьевск, ул. Советская, 186А
тел. 8(8553)310800 доб. 53210, info@tatnipi.ru
<https://tatnipi.tatneft.ru/>

Вход. № 06-8463
«05» 06 2025 г.
подпись 