

### **Отзыв**

официального оппонента д.х.н., доцента Плетнева Михаила Андреевича на диссертацию Богомолова Павла Андреевича на тему «Влияние продуктов разложения хлорорганических соединений на процесс коррозии нефтеперерабатывающего оборудования», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности

#### **2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии**

**Актуальность работы** Богомолова П.А. определяется тем, что несмотря на наличие запрета использования хлорсодержащих органических соединений при производстве химических реагентов, используемых на нефтепромыслах, хлорорганических соединений (далее - ХОС) по-прежнему попадают в системы нефтепроводов, в качестве примеси, присутствующей в этих реагентах. В процессе первичной перегонки нефти хлорсодержащие органические соединения, пребывая в условиях высоких температур и давлений, способны вступать в реакции с компонентами нефти, что приводит к образованию коррозионно-агрессивного хлористого водорода. Введение ГОСТ Р 52247- 2021 «Нефть. Методы определения хлорорганических соединений» указывает на важность определения концентрации этих соединений в нефтях. Изучение данной проблемы в диссертации Богомолова П.А. позволило выявить степень опасности хлорорганических соединений, содержащихся в нефти, а также разработать приемы предотвращения их попадания в продукты нефтепереработки. В этой связи тема диссертации является актуальной.

#### **Новизна исследования и полученных результатов диссертации**

1. В работе показана высокая коррозионная активность продуктов разложения хлорорганических соединений, поскольку основные продукты разложения хлорорганических соединений с концентрацией 100 г/т приводят к коррозии 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. Автором проведена количественная оценка концентрации неорганических соединений хлора, образующихся из разнообразных хлорорганических соединений.

2. Автором разработаны методики пробоподготовки при входном контроле качества нефтепромысловых реагентов, 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 реагентов 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.

**Обоснованность и достоверность основных положений, результатов и выводов диссертации** 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.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждена апробацией результатов исследования на научно-практических конференциях, полным отражением основных результатов диссертационной работы в опубликованных автором научных трудах. Результаты диссертационного исследования, его основные положения, идеи и выводы нашли отражение в 10 научных работах, в том числе в четырех статьях в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Министерства образования и науки РФ. 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.

**Анализ содержания работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, в котором сформулированы основные результаты и выводы, 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.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, объекты исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Приведены сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объеме диссертации, личном вкладе автора.

**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. На основании анализа литературы автором сформулированы 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.

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

Для исследования коррозии были использованы гравиметрический метод определения скорости коррозии, метод измерения поляризационного сопротивления с помощью коррозиметра «Эксперт-004», оценку содержания кислорода в системе проводили с помощью датчика кислорода МАРК 302.

Поляризационные измерения проводили в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки 2 мВ/сек при поляризации в диапазоне  $\pm 400$  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.

Для определения точного количества хлора в приготовляемых растворах, ингибиторах, используемых реактивах (изооктан, вода, модель нефти и т.д.) и после термического разложения использовали методы микрокулонометрического и рентгенофлуоресцентного анализа. Применение указанных методов проведено согласно ГОСТ 52247. Владение различными инструментальными методами, несомненно, свидетельствует о высокой профессиональной квалификации диссертанта.

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

углеродистой и низколегированных сталей. Из результатов исследований видно, что присутствие соляной кислоты в водном растворе, насыщенном сероводородом, значительно интенсифицирует коррозионный процесс.

Показано, что ХОС не являются коррозионно - активными агентами ни в чистом виде), ни в водных) или углеводородных растворах.

Экспериментально установлено, что даже при незначительной концентрации соляной кислоты, при концентрации хлорида натрия и хлорида аммония 100 г/т скорость коррозии углеродистой стали превышает допустимую скорость коррозии, определяемую стандартами ПАО «Роснефть» и ПАО «Газпромнефть» (не более 0,1 мм/год).

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

Исследовано влияние степени раскисления углеродистой стали на скорость коррозии в различных составах ингибированной соляной кислоты. Различие в скорости коррозии показывает необходимость учитывать критерий «степени раскисления стали при коррозионных испытаниях в кислых средах», чтобы избежать неоднозначных, разнящихся между собой результатов.

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

Анализ растворителей, используемых в аналитических лабораториях, показал наличие в них хлорорганических соединений вне зависимости от степени химической чистоты, указанной производителем. Из четырнадцати химических реактивов шесть растворителей оказались загрязнены ХОС.

Разработаны методики пробоподготовки нефтепромысловых химреагентов многократным экстрагированием 0,1М раствором 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.

Разработан метод пробоподготовки, основанный на дозировании реагента в нефть или ее модель и дальнейшей перегонке. Определение массовой доли ХОС не только в нефти, но и в кубовом остатке, позволило с высокой точностью и достоверностью 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.

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.

### **Значимость для науки и практики полученных результатов**

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

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

Комплексный подход к проведению эксперимента и обработке результатов, сопоставление полученных данных с имеющимися в литературе, интерпретация экспериментальных результатов определяют достоверность полученных результатов и обоснованность выводов, сделанных на их основе.

Диссертация написана четко, логично, хорошо оформлена, иллюстративный материал в достаточной степени информативен.

По тексту работы возникают некоторые **замечания**:

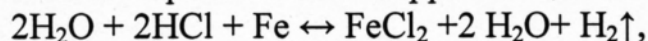
1. Небрежно вписаны схемы гидрирования азотсодержащих гетероциклов на с. 13.

2. Автор пишет на с. 13, что «на образование хлористого водорода оказывает влияние наличие следов сильных нуклеофилов (например, NaOH)». Как представляется, в присутствии щелочи в качестве реагента хлористый водород образоваться не может, будут выделяться хлорид-ионы.

3. В таблицах 3.12 и 3.13 приведен параметр  $\lg j_0$ , наименование которого не обозначено. В литературе и учебных пособиях  $\lg j_0$  – это логарифм плотности тока обмена, но на рис. 3.8 и 3.9 приведены поляризационные кривые стали, следовательно система неравновесна, поэтому целесообразно обозначать такую величину как  $\lg j_{\text{корр}}$ .

4. На рис. 3.7 не обозначены величины концентраций по оси абсцисс, поэтому не понятно, как точки на графике из таблиц 3.8 и 3.10 можно сравнивать с данными таблицы 3.9, в которой низкие концентрации (10, 50 г/т) на порядок ниже данных других таблиц (100, 500 г/т).

5. Спорным является приведенное на с. 107 уравнение, в котором показано равновесие в явно неравновесной коррозионной системе:



Причем, в обеих частях схемы прописано по две молекулы воды.

6. На с. 107 приведено спорное утверждение автора о том, что «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». Сероводород не может образовывать защитной пленки, поскольку сульфиды железа обладают электронной проводимостью и образуют гальванопару с металлической матрицей, что приводит к интенсификации

коррозии (Н.С. Булдакова, О.А. Овечкина, Ю.В. Береснева и др., Экспозиция нефть газ, 2016, с. 53.).

7. Имеются отдельные небрежности в оформлении списка литературы (ссылки 76, 77, 106)

8. Есть проблемы с расстановкой знаков препинания.

Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации, которая обладает всеми необходимыми элементами (актуальностью, достоверностью, новизной, научной и практической значимостью результатов), присущими диссертации на соискание кандидата наук.

Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла достаточную апробацию. По теме диссертации опубликовано четыре статьи в рецензируемых научных изданиях (журналах), результаты исследований представлены в тезисах трех докладов на всероссийских конференциях.

Диссертация Богомолова П.А. на тему «Влияние продуктов разложения хлорорганических соединений на процесс коррозии нефтеперерабатывающего оборудования» отвечает требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842. Диссертационная работа на тему «Влияние продуктов разложения хлорорганических соединений на процесс коррозии нефтеперерабатывающего оборудования» является законченной научно-квалификационной работой, имеющей практическую и теоретическую значимость, выполненной по актуальной тематике на адекватном научном уровне. Ее автор, Богомоллов Павел Андреевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности

2.6.9. Технология электрохимических производств и защита от коррозии.

Заведующий кафедрой «Химия и химическая технология»

ИжГТУ имени М.Т. Калашникова,

д.х.н., доцент

Плетнев Михаил Андреевич.

Диссертация защищена по специальности

2.6.9,- Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

426069, Ижевск, Студенческая, 7

E-mail: [pletnev@istu.ru](mailto:pletnev@istu.ru)

Тел. +79127604223

Подпись Плетнева М.А. заверяю

Ученый секретарь Ученого совета,

д.п.н., доцент

Э.Г. Крылов

Вход. № 05-8452

«28» 05 2025 г.

подпись

16.05.2025

