

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИОННО-AКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В НЕФТИ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ICP-MS)

Митюхина А.Д.,

научный руководитель канд. техн. наук Ивахнюк С.Г.

***Экспертно-криминалистический центр ГУ МВД России по г. Санкт-Петербургу и
Ленинградской области***

К одному из факторов, влияющих на коррозию оборудования в нефтеперерабатывающей отрасли, относится содержание в среде агрессивных коррозионных примесей, попадающие в нефть из воды, пород и аппаратуры.

Работами ряда авторов показано, что в золе нефтей в наибольших количествах (до 90 %), всегда присутствуют такие элементы Периодической системы, как Na, Mg, Fe, Al и т.д., т.е., элементы, попадающие в нефть из воды, пород и аппаратуры.

По распространенности в нефтях элементы (металлоиды и металлы) приблизительно располагаются так (в порядке уменьшения их концентрации): S, O, N, V, P, K, Ni, J, Si, Ca, Fe, Mg, Na, Al, Mn, Pb, Ag, Au, Cu, Ti, U, Sn, As.

Таким образом, идентификация коррозионно-активных микропримесей промышленных смесей нефтей, поставляемых по магистральным нефтепроводам на переработку на отечественные нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ), является чрезвычайно актуальной, так как без этого не выработать эффективных мер повышения промышленной безопасности технологических установок НПЗ. Такая задача является, в частности, высоко актуальной для промышленной смеси западносибирских нефтей, добываемых в Ханты-Мансийском автономном округе и в Тюменской области. Именно эта промышленная смесь нефть перерабатывается, например, на крупнейшем НПЗ Северо-Запада России - ООО «ПО КИРИШИНЕФТЕОРГСИНТЕЗ».

В рамках данной работы нами были исследованы образцы промышленных смесей Западносибирских нефтей (24 пробы), отобранные с помощью службы Главного технолога и ЦЗЛ Киришского НПЗ, из нефтепровода Ярославль-Кириши.

Определение элементного состава нефтей и примесей микроэлементов (металлов и металлоидов) проводилось методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на масс-спектрометре марки VG Plasma Quad PQ в стандартных условиях изменения с использованием импортных эталонных образцов.

Определение концентрации ионов в растворах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP -MS) основано на следующем:

анализируемый раствор распыляется и с потоком аргона попадает в высокотемпературную плазму, где происходит ионизация большинства атомов. Часть образовавшихся в плазме ионов попадает в вакуумную камеру, в которой происходит их ускорение и фокусировка с помощью ионных линз. Далее ионный пучок попадает в неоднородное электромагнитное поле квадруполь, где происходит пространственное разделение ионов по массам. При сканировании электромагнитного поля квадруполь на ионный детектор последовательно попадают ионы определенной массы и регистрируются с помощью электроизмерительных устройств. Полученные сигналы, пропорциональные содержанию тех или иных ионов в плазме, обрабатываются с помощью компьютерной системы и результаты анализов распечатываются принтером.

Для градуировки прибора используются стандартные растворы, содержащие набор соответствующих элементов. Погрешность определения элементов на уровне единиц и сотых долей ppm составляет ± 15 % отн.

Полученные экспериментальные результаты по определению концентрации 20 элементов-микропримесей (В, Mg, Na, Al, P, V, Mn, Cu, Cr, Fe, Ni, Zn, Ag, Br, Sn, J, Ba, W, Pb, Bi) в миллионных долях (ppm) в исследуемых пробах нефти приведены в Таблицах 1 и 2. Оказалось, что только йод, хлор, висмут и вольфрам обнаруживаются во всех пробах. Другие же микропримеси неравномерно распределяются в изученных пробах нефти.

Таблица 1

**Результаты определения примесей в исследованных пробах нефти
методом ICP-МС**

Элементы	Содержание, ppm											
	Шифры проб											
	1	2	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
В	128	49	33	706	380	-	-	-	90	-	7,1	-
Mg	12	5,4	-	6,6	-	-	30	-	-	-	-	-
Na	125	61	180	1200	130	103	75	-	6,6	66	18	66
Al	33	3,3	5,2	180	45	-	-	-	-	1,5	-	-
P	1,2	-	3,5	-	4,4	-	-	1,1	-	0,3	-	-
V	15	14	18	-	0,4	-	1,0	1,2	-	-	2,1	1,2
Mn	1,2	2,1	0,4	-	0,6	0,7	-	-	-	-	-	-
Cu	12	-	7,5	0,6	2,4	-	-	-	-	-	-	-
Cr	1,1	0,7	0,07	0,12	1,0	-	-	-	-	2,2	-	-
Fe	2	1,5	-	850	5,4	-	-	-	-	-	-	-
Ni	9	12	36	-	6,2	-	24	-	-	-	-	6,3
Zn	-	3,6	-	2,7	6,6	-	2,1	-	12	-	-	-
Ag	0,3	0,04	0,04	3,7	11	-	-	0,1	-	-	-	-
Br	-	5,6	12	-	6,7	-	3,6	-	-	-	-	-
Sn	-	13	-	-	-	4,9	-	-	-	-	-	-
J	30	14	22	82	26	14	36	23	56	62	27	22
Ba	1,2	8	5,5	11	-	1,0	-	-	2,2	0,9	1,5	1,1
W	2,2	0,5	6,1	3,5	10	2,1	1,0	1,9	15	0,12	6,0	0,5
Pb	0,12	-	0,2	0,3	0,9	0,03	1,5	0,5	11	3,2	2,2	-
Bi	1,2	1,3	0,8	1,1	1,1	0,11	1,3	2,0	1,3	3,4	0,7	1,1

Таблица 2

**Результаты определения примесей в исследованных пробах нефти
методом ICP-МС**

Элементы	Содержание, ppm											
	Шифры проб											
	26	419	421	433	437	441	445	427	453	459	463	467
В	-	-	69	159	-	140	-	250	-	-	244	72
Mg	-	24	-	-	-	-	-	-	-	143	54	15
Na	45	75	150	24	13	63	15	130	450	0,4	530	66
Al	-	-	-	-	-	-	-	12	-	-	15	-
P	-	-	2,6	-	5,2	26	1,8	18	-	11	16	24

Элементы	Содержание, ppm												
	Шифры проб												
	26	419	421	433	437	441	445	427	453	459	463	467	
V	1,8	1,8	1,3	-	1,5	6,1	-	-	2,1	1,4	1,8	14	
Mn	-	0,9	-	0,7	2,1	-	-	-	-	-	2,4	-	
Cu	-	-	-	6,3	-	-	-	27	-	-	-	-	
Cr	-	-	-	-	-	2,1	-	12	-	-	-	-	
Fe	-	7,5	-	-	-	-	-	-	-	21	15	-	
Ni	-	-	-	15	2,8	-	-	-	-	-	2,4	-	
Zn	-	3,6	-	-	-	1,3	-	13	-	-	-	-	
Ag	-	-	-	0,7	-	-	3,8	-	-	-	0,2	-	
Br	-	14	1,6	-	2,5	-	-	-	-	-	2,0	-	
Sn	-	-	-	-	-	-	-	-	2,2	-	-	-	
J	16	33	16	43	25	42	24	32	43	31	16	25	
Ba	1,0	16	6,1	6,1	-	-	11	-	10	-	0,6	1,4	
W	1,8	2,3	0,8	4,9	5,4	1,5	12	23	6,4	9,3	2,1	0,6	
Pb	1,1	31	3,2	1,5	10	1,3	21	6	2,2	7	1,2	4,3	
Bi	0,6	2,4	0,6	1,1	2,3	1,0	5	3	1,1	2,2	0,6	1,0	

Единых закономерностей в распределении примесей по концентрации во всех исследованных пробах нефти не выявлено. Все исследованные пробы по концентрации главной (превалирующей) примеси можно разбить на 3 основные группы:

1 группа (самая многочисленная – 12 проб) включает в себя пробы, в которых в максимальной концентрации содержится примесь натрия (пробы №№ 2, 16, 17, 19, 20, 23, 25, 26, 419, 421, 453, 463). В этой группе на втором месте по концентрации в большинстве случаев находится йод (в 7 пробах из 12), который присутствует во всех без исключения пробах в значительных количествах.

2 группа (7 проб) – включает в себя пробы, в которых превалирующей примесью является примесь бора (пробы №№ 1, 18, 22, 427, 433, 441, 467). В этой группе второе место по содержанию занимают либо натрий, либо йод.

3 группа (4 пробы) – превалирующей примесью является примесь йода (пробы №№ 21, 24, 437 и 445).

В одном случае магний является примесью с максимальной концентрацией (проба № 459).

Пробы нефти с большим содержанием натрия, магния, также йода и брома обладают повышенной коррозионной активностью по сравнению с другими пробами. Например, соединения йода (как и брома) значительно ускоряют коррозию нефтехимического оборудования, в частности нефтепроводов, особенно в присутствии примесей воды. Следует отметить, что при прочих равных условиях, именно йод является наиболее коррозионно-активным.

Таким образом, на основании полученных данных с помощью одного из самых современных аналитических методов – метода ИСП-МС показано, что нефти Западносибирских месторождений могут содержать значительные количества коррозионно-активных элементов, таких как йод, бром, натрий, магний, ванадий, фосфор и др. В 24 пробах нефти, поступивших на переработку в ООО “ПО Киришинефтеоргсинтез”, количественно определены примеси 20 элементов (B, Mg, Na, Al, P, V, Mn, Cu, Cr, Fe, Ni, Zn, Ag, Br, Sn, J, Ba, W, Pb и Bi), концентрация которых варьирует в широких пределах.