

Химия и технология переработки нефти и газа

УДК 620.197.3

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОНСЕРВАЦИОННОГО СОСТАВА В КИСЛЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ

DEVELOPMENT AND RESEARCH CONSERVATION OF THE COMPOSITION IN
ACIDIC AQUEOUS MEDIA

А. Е. Спивак, А. Б. Лаптев, С. Е. Черепашкин, О. Ю. Цыпышев, Д. Е. Бугай
A. E. Spivak, A. B. Laptev, S. E. Cherepashkin, O. Yu. Tsypyshev, D. E. Bugai

Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, г. Москва

ЗАО «Научно-производственное и инвестиционное предприятие «Уралхиминвест»,
Республика Башкортостан, г. Уфа

Ключевые слова: консервация трубопроводов; ингибитор коррозии; нейтрализатор; биоцид

Key words: conservation of pipelines; corrosion inhibitor; pH Adjuster; biocide

Консервация трубопроводов в период строительства, вывода из эксплуатации и гидроиспытаний сопряжена с неизбежным попаданием в полость нежелательных компонентов водной среды — это собственно вода, вызывающая коррозию; соли и минеральные вещества, образующие отложения на внутренней поверхности; микроорганизмы, приводящие к заражению трубопровода, образованию колоний, изменению состава среды и интенсивной локальной коррозии внутренней поверхности.

Для предотвращения разрушения металла труб в период консервации нами были проведены исследования [1–7] по синтезу, подбору и тестированию различных химических соединений в качестве ингибиторов коррозии, солеотложения и биоцидов как временного консервационного покрытия, так и добавки в воду при гидроиспытаниях или добавки в консервационную жидкость.

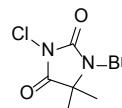
Основными критериями эффективности консервационных составов служили эффективность подавления жизнедеятельности бактерий и степень защиты от коррозии. Важными технологическими требованиями являлись отсутствие влияния реагента на качество перекачиваемого продукта и утилизационные факторы — возможность простой расконсервации, проводимой без дополнительной промывки трубопровода от консервационного состава. При разработке состава консервационной добавки, помимо эффективности, были учтены следующие факторы: экологические — биоразлагаемость и отсутствие отрицательного влияния на окружающую среду при завершении процесса консервации или гидроиспытаний; технологические — малая вязкость, растворимость в воде для обеспечения возможности дозирования и низкая температура застывания либо потери однородности. Были соблюдены также требования взрыво- и пожаробезопасности [8–11].

Решение поставленной задачи осуществлено путем поэтапного тестирования отдельных ингредиентов на их эффективность, разработки состава консерванта, проявляющего максимальную защитную способность в отношении основных негативных факторов, доведения технологических характеристик составов до требуемых значений.

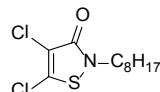
На первом этапе исследований проводили тестирование защитных свойств индивидуальных соединений — биоцидов.

Были отобраны следующие доступные биоциды:

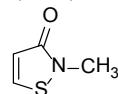
- 1-бром-3-хлор-5,5-диметилгидантоин (BCDMH — здесь и далее торговое наименование соединений)



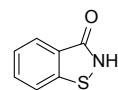
- 4,5-дихлор-2-(н-октил)-4-изотиазолин-3-он (DCOIT)



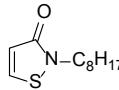
- 2-метил-4-изотиазолин-3-он (MIT)



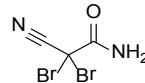
- бензизотиазолон (BIT)



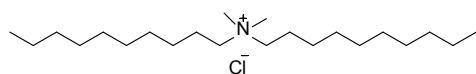
- н-октилизотиазолин-3-он (OIT)



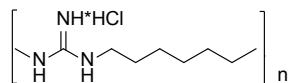
- 2,2-дигидро-3-нитрилопропионамид (DBNPA)



- дидецилдиметиламмония хлорид (DDAC)



- полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (PGMG)



Тестирование биоцидных свойств производили с использованием люменометра System SURE II. Его работа основана на явлении биолюминесценции и относится к скрининговым методам, что позволяет быстро и безопасно выявлять потенциально опасные биологические риски. Принцип работы люменометра заключается в определении уровня аденоинтрифосфата (АТФ), находящегося во всех растительных, животных и бактериальных клетках, в том числе дрожжах и плесени [12, 13]. Для осуществления данного метода необходимо провести биохимическую реакцию между ферментом люциферин/люцифераза и молекулами АТФ. Когда молекулы АТФ вступают в контакт с ферментом, происходит генерирование света, который фиксируется прибором.

Для проведения сравнительных испытаний биоцидов использовали воду из поверхностного источника (река Белая, г. Уфа).

В таблице 1 приведены результаты исследования степени подавления биозарженности выбранными реагентами с использованием люменометра.

Таблица 1

Результаты тестирования биоцидов в речной воде

Наименование биоцида	Дозировка, мг/дм ³	Растворитель	Количество жизнеспособных клеток, кл./см ³	Эффективность подавления бактерий, %
Контрольная проба	—	—	5 340	—
BCDMH	5	вода — спирт	5 335	0,1
	10		4 673	12,5
	20		4 598	13,9
DCOIT	5	вода	5 052	5,4
	10		4 117	22,9
	20		3 834	28,2
MIT	5	вода	2 932	45,1
	10		3 001	43,8
	20		2 334	56,3
BIT	5	вода	3 802	28,8
	10		3 215	39,8
	20		1 671	68,7
OIT	5	вода	2 980	44,2
	10		2 328	56,4
	20		1 276	76,1
DBNPA	5	вода — спирт	561	89,5
	10		352	93,4
	20		171	96,8
DDAC	5	вода	3 855	27,8
	10		3 289	38,4
	20		3 038	43,1
PGMG	5	вода	2 814	47,3
	10		1 746	67,3
	20		630	88,2

Значения данного параметра для различных биоцидов существенно различались. Наиболее эффективными в данных условиях являются полигексаметиленгуанидин гидрохлорид и особенно 2,2-дигром-3-нитрилопропионамид, способные в течение короткого промежутка времени подавить жизнедеятельность 90 % микроорганизмов в пробе речной воды даже при минимальной концентрации 5 мг/дм³.

На втором этапе исследований разрабатывали нейтрализующий ингредиент консерванта.

Как известно [1], *pH* водной среды оказывает значительное влияние на скорость коррозии стали. Для ее снижения недостаточно использовать только ингибиторы коррозии. Необходимо повышать *pH* среды для уменьшения ее коррозионной активности и экономии дорогостоящего ингибитора коррозии.

В качестве нейтрализаторов кислой коррозионной среды были использованы широко применяемые с этой целью реагенты:

- гидроксид натрия (NaOH);
- тринатрийфосфат (Na₃PO₄);
- monoэтаноламин (МЭА);
- полиэтиленполиамин (ПЭПА).

Перед испытаниями готовили водный раствор соляной кислоты (*pH* 2,52) объемом 500 мл. Затем в данный раствор добавляли 20 %-ный водный раствор NaOH, Na₃PO₄, МЭА и ПЭПА и следили за изменением *pH* (рис. 1).

Используемые реагенты проявляют различную динамику изменения *pH*: достижение максимального *pH* (см. рис. 1) при минимальной концентрации достигается с применением МЭА и ПЭПА, неорганические реагенты Na₃PO₄ и 20 %-ный водный раствор NaOH работают медленней.

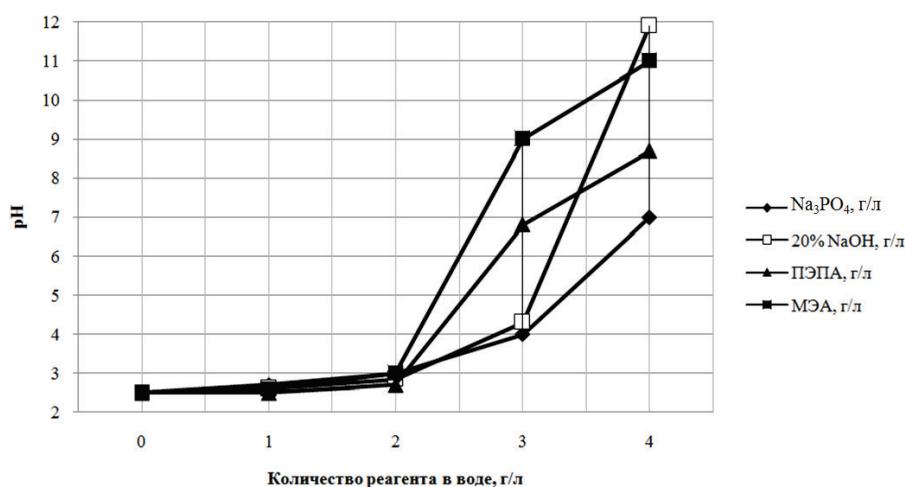


Рис. 1. Зависимость *pH* коррозионной среды от концентрации нейтрализующего реагента

Для определения эффективности нейтрализаторов по снижению скорости коррозии образцов из Ст 3 в кислых средах на третьем этапе проведены замеры скорости коррозии гравиметрическим методом по ГОСТ 9.506.

Испытания проводили в цилиндрических колбах емкостью 200–250 мл, заполненных исследуемой средой. Внутри каждой колбы размещали по одному образцу. В качестве образцов использовали металлические пластины из Ст 3, предварительно прошедшие подготовку в соответствии с методикой ГОСТ 9.506 и взвешенные на аналитических весах.

После испытаний производили визуальный осмотр образцов и очищали их от продуктов коррозии. Результаты исследований представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты определения скорости коррозии образцов из Ст 3 в исследуемых средах

Водные растворы, pH	Вес образца до испытаний	Вес образца после испытаний	Время испытаний	Площадь образца	Весовой показатель коррозии	Глубинный показатель коррозии
	m_0 , г	m_1 , г	τ , ч	$S, \text{м}^2 \cdot 10^{-6}$	$K, \text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$	$\Pi, \text{мм/год}$
HCl, 2,5	7,9035	7,7865	94	1 260,39	0,987	1,10
NaOH, 11,9	7,7365	7,7296	94	1 242,12	0,059	0,07
Na ₃ PO ₄ , 9,2	7,7248	7,7241	22	1 242,12	0,026	0,03
ПЭПА, 9,1	7,7632	7,7604	45	1 260,39	0,050	0,06
МЭА, 9,15	7,7172	7,7137	45	1 242,12	0,063	0,07

Степень защиты образцов с применением ингибиторов-нейтрализаторов составила более 90 %.

Самую высокую эффективность (97 %) в ходе испытаний показал раствор Na₃PO₄ (13 г/л) с pH 9,2. Установлено, что все реагенты существенно изменяют значение pH исходного раствора соляной кислоты и приводят к снижению скорости коррозии углеродистой стали (до менее 0,1 мм/год).

В таблице 3 приведено количество реагентов, использованных для изменения коррозионной активности среды до значения pH 9.

Таблица 3

Необходимое количество нейтрализатора для повышения pH коррозионной среды

Ингредиент	Количество
20 %-ный водный раствор NaOH	8,4 мл/л
Na ₃ PO ₄	19,6 г/л
МЭА	8 мл/л
ПЭПА	11,5 мл/л

Наилучшей эффективностью нейтрализации среды обладает Na₃PO₄: при его добавлении в количестве 19,6 г/л pH повышается с 2,0 до 9,2. Это приводит к существенному снижению скорости коррозии стали и повышению безопасности эксплуатации оборудования. Учитывая невысокую сравнительную стоимость и эффективность реагента, Na₃PO₄ является наиболее приемлемым для нейтрализации коррозионных сред в полости трубопроводов в период консервации.

На четвертом этапе исследований разрабатывали ингибирующий ингредиент консерванта.

Тестирование защитной способности ингибирующих композиций было выполнено в [14–16]. Разработана ингибирующая композиция на основе азот- и кремнийорганических соединений, которая была протестирована в 3 %-ном водном растворе NaCl, насыщенном кислородом в течение 60 сут.

Представлены результаты сравнительных испытаний защитной эффективности данной композиции на основе талловых масел (ИК-1) и известных ингибиторов коррозии углеродистых сталей в кислородсодержащих средах (рис. 2).

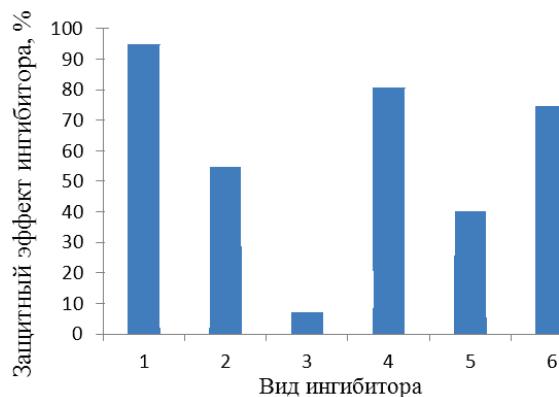


Рис. 2. Сравнительные данные эффективности ингибиторов:
1 — ИК-1; 2 — Поиск-1; 3 — Пента 524; 4 — ХПК-002 М; 5 — ИКУ-1 М; 6 — ЭПМ-14

Если принять в качестве оценочного критерия допустимой коррозии балл коррозии 3 (поражено не более 0,3 % поверхности металла), то, зная время, за которое эти коррозионные поражения проявились, можно, основываясь на методике прогноза срока защиты металла в естественных условиях, рекомендованной ГОСТ 9.401–91, рассчитать прогнозный срок службы консерванта.

Ингибитор ИК-1 выдержал испытания в течение 60 сут. Принимая коэффициент ускорения, рекомендуемый ГОСТ 9.401–91, равный 22, рассчитанный нами прогнозный период гарантированной защиты законсервированного трубопровода составит $(60 \cdot 22) : 365 = 3,6$ (года). Для остальных протестированных ингибиторов срок службы будет существенно меньше.

На последнем этапе исследований проводили разработку состава консерванта аналогично [14, 17].

Для определения оптимального соотношения нейтрализующего, биоцидного и ингибирующего компонентов в консерванте использовали метод полного факторного эксперимента. В качестве факторов служили концентрации биоцида DBNPA (от 2 до 20 мг/л), нейтрализатора МЭА (от 2 до 20 мг/л) и ингибитора коррозии ИК-1 (от 2 до 20 мг/л), которые дозируют в водную среду для гидроиспытаний.

Проведение соответствующих экспериментов и расчет оптимальной концентрации компонентов в консерванте позволили получить его наиболее эффективный состав для случая долговременной защиты стали 20 в минерализованной воде и в водопроводной воде.

В минерализованной воде (3 %-ный водный раствор $NaCl$):

- DBNPA — 10 %;
- МЭА — 50 %;
- ИК-1 — 40 % при дозировке 100 мг/л.

В водопроводной воде:

- DBNPA — 30 %;
- МЭА — 30 %;
- ИК-1 — 40 % при дозировке 30 мг/л.

Таким образом, разработан оптимальный состав нового ингибитора-консерванта, позволяющего предотвращать коррозию трубопроводов при их консервации и хранении в течение около 3,6 лет. Данный реагент может быть эфек-

тивно использован в период гидроиспытаний трубопроводов и емкостного оборудования, а также в течение длительного времени после окончания данных испытаний.

Список литературы

1. Ингибиторы коррозии / Д. Л. Рахманкулов [и др.]. – Т. 1. Основы теории и практики применения. – Уфа: Р-актив, 1997. – 296 с.
2. Ингибиторы на основе гетероорганических соединений нефтехимии для консервации стальных трубопроводов / А. Е. Спивак [и др.] // Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук: материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Уфа: УГНТУ, 2009. – Вып. 4. – С. 195–196.
3. Исследование коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов при натурно-ускоренных испытаниях / М. Г. Курс [и др.]. – Часть 1 // Вопросы материаловедения. – 2016. – № 1(85). – С. 116–126.
4. Ахияров Р. Ж., Лаптев А. Б., Ибрагимов И. Г. Повышение промышленной безопасности эксплуатации объектов нефтедобычи при биозаражении и выпадении солей методом комплексной обработки пластовой воды // Нефтепромысловое дело. – 2009. – № 3. – С. 44–46.
5. Расчет адсорбционной способности ингибиторов коррозии на основе гетероорганических соединений нефтехимии / А. Е. Спивак [и др.] // Энергоэффективность. Проблемы и решения: материалы Всеросс. науч.-практ. конф. – Уфа, 2009. – С. 154–156.
6. Родомакин А. Н., Чахеев А. Л., Гумеров К. М. Испытания соединений труб с полимерными покрытиями в условиях сложных непостоянных нагрузок // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – Уфа, 2008. – Вып. 4 (74). – С. 75–81.
7. Таранов Р. А., Гумеров К. М., Сираев А. Г. Испытания конусно-раструбных соединений труб // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – Уфа, 2014. – Вып. 4 (98). – С. 108–117.
8. Повышение безопасности эксплуатации водооборотных систем промышленных предприятий путем регулирования ионного состава водной среды / Д. В. Кононов [и др.] // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2013. Вып. 2 (92). – С. 100–106.
9. Спивак А. Е., Лаптев А. Б., Бугай Д. Е. Некоторые 1,2-замещенные имидазолины в качестве ингибиторов северодородной коррозии // Проблемы и методы обеспечения надежности и безопасности систем транспорта нефти, нефтепродуктов и газа: материалы Междунар. науч.-практ. конф. Уфа, 2013. – С. 342–343.
10. Определение зависимостей водородного показателя и редокс-потенциала водных сред от их коррозионной активности и концентрации азотных бактерий / С. Н. Зубин [и др.] // Фундаментальные и прикладные исследования в технических науках в условиях перехода предприятий на импортозамещение: проблемы и пути решения: сб. тр. Всеросс. науч.-техн. конф. – Уфа: УГНТУ, 2015. – С. 347–348.
11. Спивак А. Е., Лаптев А. Б., Бугай Д. Е. Определение сроков консервации трубопровода в период его вывода из эксплуатации с помощью специального ингибитора-консерванта // Проблемы и методы обеспечения надежности и безопасности систем транспорта нефти, нефтепродуктов и газа: матер. науч.-практ. конф. – Уфа, 2012. – С. 390–392.
12. Ресурсосберегающие технологии предотвращения биозаражения пластовых вод предприятий нефтедобычи / Р. Ж. Ахияров [и др.] // Нефтегазовое дело. – 2011. – № 5. – С. 232–242.
13. Исследование аномально низкой коррозионной стойкости трубной стали теплообменной аппаратуры для нефтепереработки / Р. Ж. Ахияров [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 2016. – № 1. – С. 118–121.
14. Разработка эффективного ингибитора-консерванта методом полного факторного эксперимента / А. Е. Спивак [и др.] // Проблемы и методы обеспечения надежности и безопасности систем транспорта нефти, нефтепродуктов и газа: материалы науч.-практ. конф. – Уфа, 2012. – С. 395–396.
15. Определение остаточной концентрации ингибитора-консерванта с использованием приборного метода / А. Е. Спивак [и др.] // Энергоэффективность. Проблемы и решения: материалы XIII Всеросс. науч.-практ. конф. – Уфа, 2013. – С. 219–220.
16. Ингибирующая способность комплексов, включающих азотсодержащие соединения и соли переходных металлов / Бугай Д. Е. [и др.] // Башкирский химический журнал. – 1998. – Т. 5. – № 3. – С. 51–53.
17. Патент 2121524 РФ, МПК С 23 F 11/00. Консервант для защиты забойных двигателей в период хранения / А. Б. Лаптев, В. В. Шайдаков, А. А. Щукин, Д. И. Чистов (РФ). 97121030/02; заявл. 16.12.1997; опубл. 10.11.1998.

Сведения об авторах

Лаптев Анатолий Борисович, д. т. н., научный сотрудник, Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, г. Москва, тел. 8(499)2678847, e-mail: laptev@bk.ru

Бугай Дмитрий Ефимович, д. т. н., профессор кафедры «Технология нефтяного аппаростроения», Уфимский государственный нефтяной технический университет, тел. 8(347)2420836, e-mail: debugai@mail.ru

Спивак Алексей Евгеньевич, аспирант кафедры «Технология нефтяного аппаростроения», Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, тел. 8(347)2420836, e-mail: spivaksv@bk.ru

Черепашкин Сергей Евгеньевич, к. т. н., доцент кафедры «Технология нефтяного аппаростроения», Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, тел. 8(347)2420836, e-mail: scull@bk.ru

Цыпышев Олег Юрьевич, к. х. н., инженер-химик, ЗАО «Научно-производственное и инвестиционное предприятие «Уралхиминвест», г. Уфа, тел. (347)2460084, e-mail: ufa54@mail.ru

Information about the authors

Laptev A. B., Doctor of Engineering, All-Russian Research Institute of Aviation Materials, Federal State Unitary Enterprise Researcher, Moscow, phone: 8(499)2678847, e-mail: laptev@bk.ru

Bugai D. E., Doctor of Engineering, Professor of Petroleum Technology Equipment Chair, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, phone: 8(347)2420836, e-mail: debugai@mail.ru

Spivak A. E., Postgraduate at the Department of Petroleum Technology Equipment Chair, Ufa State Petroleum Technological University, phone: 8(347)2420836, e-mail: spivaksv@bk.ru

Cherepashkin S. E., Candidate of Engineering, Associate Professor of Petroleum Technology Equipment Chair, Ufa State Petroleum Technological University, phone: 8(347)2420836, e-mail: scull@bk.ru

Tsyphyshev O. Yu., Candidate of Science in Chemistry, chemical engineer, CJSC Research and investment company «Uralkheminvest», Ufa, phone: 8(347)2460084; e-mail: ufa54@mail.ru