

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.

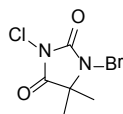
Основными критериями эффективности консервационных составов служили эффективность подавления жизнедеятельности бактерий и степень защиты от коррозии. Важными технологическими требованиями являлись отсутствие влияния реагента на качество перекачиваемого продукта и утилизационные факторы — возможность 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.

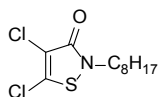
На первом этапе исследований проводили тестирование защитных свойств индивидуальных соединений — биоцидов.

Были отобраны следующие доступные биоциды:

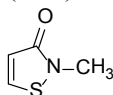
- 1-бром-3-хлор-5,5-диметилгидантоин (BCDMH — здесь и далее торговое наименование соединений)



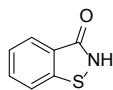
- 4,5-дихлор-2-(*n*-октил)-4-изотиазолин-3-он (DCOIT)



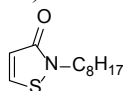
- 2-метил-4-изотиазолин-3-он (MIT)



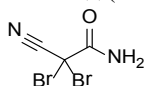
- бензизотиазолон (БИТ)



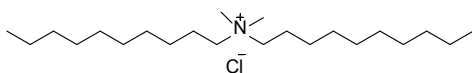
- *n*-октилизоthiazолин-3-он (OIT)



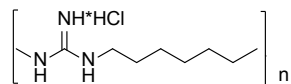
- 2,2-дибром-3-нитрилопропионамид (DBNPA)



- 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 аденозинтрифосфата (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 биозараженности выбранными реагентами с использованием люменометра.

Таблица 1

*Результаты тестирования биоцидов в речной воде*

Наименование биоцида	Дозировка, мг/дм <sup>3</sup>	Растворитель	Количество жизнеспособных клеток, кл./см <sup>3</sup>	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-дибром-3-нитрилопропионамид, способные в течение короткого промежутка времени подавить жизнедеятельность 90 % микроорганизмов в пробе речной воды даже при минимальной концентрации 5 мг/дм<sup>3</sup>.

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 (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>);
- моноэтаноламин (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, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 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 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и 20 %-ный водный раствор NaOH работают медленней.

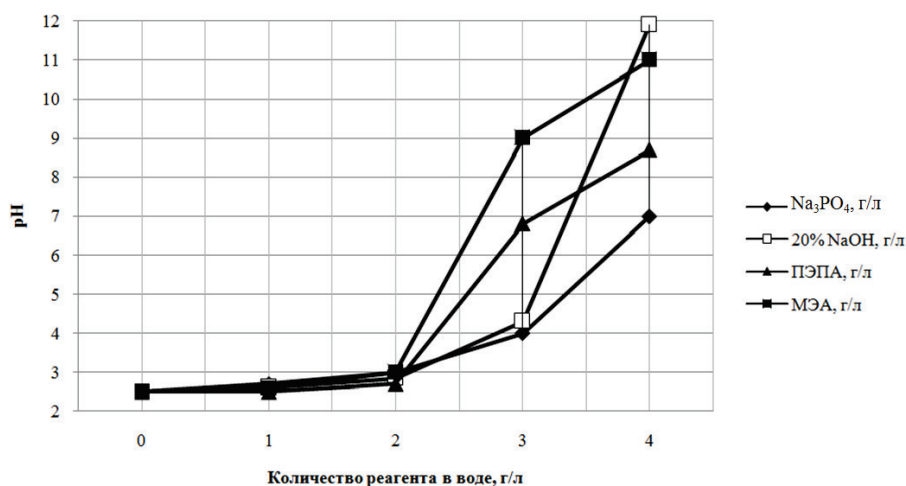


Рис. 1. Зависимость *pH* коррозионной среды от концентрации нейтрализующего реагента

Для определения эффективности нейтрализаторов по снижению скорости коррозии образцов из Ст 3 в кислых средах на третьем этапе проведения 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	$\tau$ , ч	$S$ , $m^2 \cdot 10^{-6}$	$K$ , $г/м^2 \cdot ч$	$\Pi$ , 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 <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 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 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (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 <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	19,6 г/л
МЭА	8 мл/л
ПЭПА	11,5 мл/л

Наилучшей эффективностью нейтрализации среды обладает Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: 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, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 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).

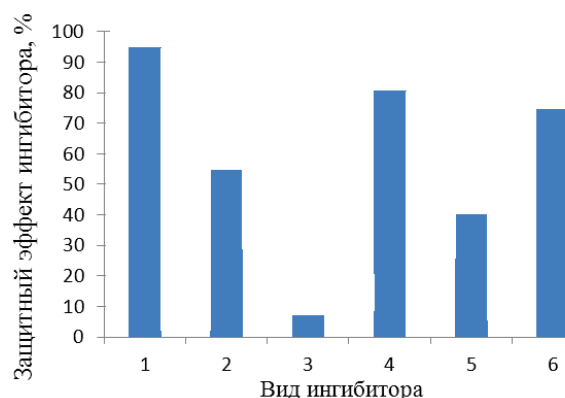


Рис. 2. Сравнительные данные эффективности ингибиторов:  
1 — ИК-1; 2 — Поиск-1; 3 — Пента 524; 4 — ХПК-002 М; 5 — ИКУ-1 М; 6 — ЭПМ-14

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 эффек-

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: Реактив, 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. Куре [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 биоображении 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 вододоборных 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 сероводородной 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 аэробных бактерий / С. Н. Зубин [и др.] // Фундаментальные и прикладные исследования в технических науках в условиях перехода предприятий на импортзамещение: 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 биоображения пластовых вод предприятий нефтедобычи / Р. Ж. Ахияров [и др.] // Нефтегазовое дело. – 2011. – № 5. – С. 232–242.
13. Исследование anomalно низкой коррозионной стойкости трубной стали теплообменной аппаратуры для нефтепереработки / Р. Ж. Ахияров [и др.] // Нефтегаз. – 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 аппаратостроения», Уфимский государственный нефтяной технический университет, тел. 8(347)2420836, e-mail: debugai@mail.ru

**Спивак Алексей Евгеньевич**, аспирант кафедры «Технология нефтяного аппаратостроения», 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 аппаратостроения», 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

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